

Thèse en cotutelle

Présentée à l'Université de Bourgogne pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Mention chimie physique

Et

Présentée au Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke pour l'obtention du
Grade de Doctor ès sciences (Ph.D.)

Par

Sébastien Faure

Synthèse et caractérisation de complexes métalliques en série bistétraazamacrocyclique face à face. Etude de leurs propriétés photophysiques.

Soutenue le vendredi 22 octobre 2004 devant les membres du jury

Pr. Yves Mugnier	président
Pr. Yves Dory	rapporteur
Dr. Jean Weiss	rapporteur
Pr. Pierre D. Harvey	directeur
Pr. Roger Guilard	directeur
Dr. Christine Stern	membre invité

Année 2004

Université de Bourgogne, Université de Sherbrooke

Le 4 Novembre 2004,
Date

le jury a accepté la thèse de M. Sébastien Faure dans sa version finale.

Membres du jury

M. Pierre Harvey
Directeur
Département de chimie

M. Roger Guillard
Codirecteur
Faculté des Sciences - Université de Bourgogne

M. Yves Dory
Membre
Département de chimie

M. Jean Weiss
Membre
Laboratoire d'électrochimie - Université Louis Pasteur

M. Yves Mugnier
Président
- Université de Bourgogne

Sommaire

Objectifs

La thèse qu'il m'a été proposé de réaliser s'inscrit dans la continuité d'une collaboration entre le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG) dirigé par le Professeur Roger Guillard (Université de Bourgogne, France) et le laboratoire du Professeur Pierre D. Harvey (Université de Sherbrooke, Québec). Elle s'intitule « Synthèse et caractérisation de complexes métalliques en série bistétraazamacrocyclique face à face. Etude de leurs propriétés photophysiques » et fait partie du programme de cotutelle de thèse franco-québécois soutenu par le Ministère de la Recherche et le Ministère des Affaires Etrangères français ainsi que leurs partenaires québécois.

Cette thèse porte sur la synthèse chimique de molécules appelées porphyrines et l'analyse de leurs propriétés photophysiques, c'est à dire l'étude de leurs interactions avec la lumière. Les porphyrines sont le moteur de nombreux processus photosynthétiques, en tant que site réactionnel et de relais collecteur d'énergie. Elles sont présentes par exemple dans la chlorophylle ou dans les bactéries photosynthétiques où elles utilisent le transfert d'énergie. Ainsi une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu permettra de mieux comprendre ces phénomènes.

Deux aspects sont abordés au cours de ce travail : l'étude de modèles biomimétiques donnant lieu à des phénomènes de transfert d'énergie pour des applications en optoélectronique (porte optique, cellule photoélectrique...) et l'utilisation de ces systèmes pour mettre au point des détecteurs de gaz, plus particulièrement de dioxygène.

Moyens mis en œuvre

Deux modèles sont habituellement utilisés pour rendre compte des interactions entre deux chromophores. A courte distance, le modèle de Dexter, basé sur des interactions dipôle-dipôle, est privilégié alors qu'à longue distance, le modèle de Förster, qui s'appuie sur le recouvrement d'orbitales, est préféré. Ces deux approches influencent fortement la conception d'édifices

moléculaires utilisant le transfert d'énergie donneur-accepteur pour absorber (donneur) et concentrer l'énergie (accepteur).

Deux méthodes sont présentées pour mettre en évidence le mécanisme dominant dans une série de molécules où deux macrocycles porphyriniques sont maintenus face-à-face à distance variable (distance méso-méso) en utilisant divers espaceurs rigides :

- 1) Une première étude porte sur le transfert d'énergie singulet-singulet dans des bisporphyrines monométallées au zinc (transfert de la porphyrine de zinc vers la porphyrine base libre). Elle a permis d'estimer la distance critique R_0 , où le mécanisme de Dexter n'opère plus, à 5-6 Å.
- 2) Pour valider les résultats obtenus lors de nos études sur le mécanisme de transfert singulet-singulet, nous avons mis en évidence l'existence d'un transfert triplet-triplet entre un chromophore donneur et un accepteur. Si deux modèles sont habituellement utilisés pour rendre compte des interactions à courte (le modèle de Dexter, recouvrement d'orbitales) et à longue distance (le modèle de Förster, interaction dipôle-dipôle) pour le transfert singulet-singulet, seul le mécanisme de Dexter opère lors du transfert d'énergie triplet-triplet.

Le dioxygène est une espèce capable de désactiver la luminescence d'un chromophore. Si le mode d'action du dioxygène sur le phénomène de fluorescence demeure sujet à débat, la situation est plus simple au niveau de la phosphorescence qui est désactivée par transfert d'énergie triplet-triplet. La luminescence des porphyrines est exploitée depuis de nombreuses années pour détecter le dioxygène. Le plus souvent, il s'agit de porphyrines phosphorescentes, souvent complexées au platine ou au palladium. Une durée de vie de phosphorescence de quelques microsecondes à quelques centaines de microsecondes fait de ces systèmes des cibles de choix dans la mise au point de telles sondes.

Ainsi, nous aborderons la théorie de la désactivation de la luminescence par le dioxygène puis la synthèse de nouveaux chromophores. Nous présenterons ensuite une étude en solution et en milieu supporté de porphyrines de palladium en présence de dioxygène.

Résultats

La représentation de k_{ET} , la constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet, dans les coordonnées de Dexter et de Förster a permis d'attribuer à chaque bisporphyrine étudiée le mécanisme dominant : Förster pour (Zn)H₂DPO et (Zn)H₂DPS, et Dexter pour (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB et (Zn)H₂DPX. L'analyse des valeurs de k_{ET} a aussi permis de déterminer la distance critique à partir de laquelle le mécanisme de Dexter ne fonctionne plus. Cette distance est comprise entre 5-6 Å.

L'étude de systèmes associant une porphyrine de palladium (le donneur), maintenue face-à-face par un espaceur rigide à une porphyrines base libre ou de zinc (l'accepteur) a permis de déterminer la distance limite à partir de laquelle le transfert triplet-triplet n'est plus possible. Ainsi, il n'y a plus de transfert d'énergie de type Dexter pour les molécules étudiées au delà de 5 à 6 Å entre le donneur et l'accepteur (distance méso-méso). Ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'étude sur le transfert d'énergie singulet-singulet.

La troisième grande partie montre l'intérêt des porphyrines de palladium pour la réalisation de détecteur de dioxygène. Nous avons mis en évidence deux tendances en solution. D'une part, plus les macrocycles sont proches, plus la phosphorescence a une longue durée de vie et d'autre part, plus les chromophores sont encombrés, moins la désactivation est performante. De cette étude, trois molécules, (Pd)₂DPX, (Pd)₂DPSN et (Pd)TPP, ont été sélectionnées pour le dopage de films de silicone. Nous avons montré qu'il est facile d'utiliser ce type de film pour la conception de détecteur de dioxygène, en solution ou dans un gaz, (Pd)₂DPX étant la molécule la plus sensible de notre étude. Avec un appareillage adapté, il est possible avec notre méthode de mesurer des concentrations de l'ordre du ppm en dioxygène.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont aux personnes qui m'ont donné la chance de présenter ces travaux, Messieurs les Professeurs Roger Guilard et Pierre D. Harvey, mes deux directeurs de thèse, ainsi qu'au Dr Christine Stern, mon interlocutrice privilégiée.

Que Messieurs les membres du jury soient également remerciés pour leurs avis sur le manuscrit, et d'avoir fait le déplacement pour venir juger ce travail.

Tous les membres du LIMSAG ont été pour moi d'un soutien précieux, particulièrement Jean-Michel Barbe et Stéphane Brandès pour leurs conseils et regards avisés (et pour quelques analyses !), Marcel Soustelle pour son aide bienvenue pour les synthèses « en gros » de dipyrrométhanés et ses conseils techniques.

Les membres du laboratoire du Professeur P. D. Harvey ont permis de faire de ces trois séjours québécois de quatre mois (et un peu plus) une expérience personnelle et professionnelle unique pour moi par leur bonne humeur, leur disponibilité et leur accueil aussi bien au laboratoire qu'à l'extérieur. En particulier, Catherine, Eric, Pascal et Stéphanie, un grand merci à vous.

Je remercie aussi les étudiants québécois au baccalauréat dont j'ai eu le plaisir d'encadrer les travaux et qui ont contribué à ce travail : Jean-Philippe Tremblay-Morin pour l'assemblage de la bisporphyrine calix[4]arène, Jasmin Douville pour les synthèses de certains complexes métalliques à base de ruthénium, platine et palladium.

Je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada, le Ministère de la Recherche Français, le Ministère Québécois des Relations Internationales, le Ministère des Affaires Étrangères Français, l'Université de Bourgogne pour le financement.

Avec une mention spéciale pour les membres de ma famille pour leur soutien indispensable.

Sommaire	II
Remerciements.....	V
Tables des matières	VI
Nomenclature.....	X
Abréviations.....	XII
Matériels et procédures expérimentales	XV
1 Introduction générale	1
2 Présentation de la photoluminescence.....	7
2.1 <i>Les concepts généraux</i>	8
2.1.1 L'absorption	9
2.1.2 La fluorescence.....	10
2.1.3 La phosphorescence.....	12
2.1.4 Effet d'atome lourd.....	12
2.2 <i>La luminescence des porphyrines</i>	14
2.2.1 Les grandeurs mesurées.....	14
2.2.1.1 La durée de vie de luminescence	14
2.2.1.2 Le rendement quantique.....	16
2.2.2 Le matériel utilisé.....	17
2.2.2.1 L'enregistrement de spectres d'émission	17
2.2.2.2 Un exemple de chronophotomètre	18
2.2.2.3 Analyse d'un spectre résolu dans le temps.....	20
3 Le transfert d'énergie singulet-singulet	22
3.1 <i>Introduction au transfert d'énergie</i>	24
3.1.1 Le transfert selon le mécanisme de Förster	27
3.1.2 Le transfert selon le mécanisme de Dexter.....	28
3.2 <i>Etude photophysique</i>	29
3.2.1 Synthèse des chromophores.....	29
3.2.2 Spectres d'absorption	32

3.2.3	Spectres d'émission.....	37
3.3	<i>Etude du mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet</i>	41
3.3.1	Evaluation des k_{ET} à partir des rendements quantiques.....	41
3.3.2	Détermination des k_{ET} à partir des temps de vie.....	42
3.3.2.1	Présentation des spectres résolus dans le temps.....	42
3.3.2.2	Résultats.....	44
3.3.3	Calcul des constantes de vitesse du transfert d'énergie : nos conclusions.....	47
3.3.4	Etude du mécanisme de transfert.....	48
3.3.5	Porphyrines β - ou méso-substituées.....	50
3.4	<i>Vers de nouveaux chromophores pour l'étude du transfert d'énergie singulet-singulet</i>	51
3.4.1	Synthèse des bisporphyrines calix[4]arène.....	52
3.4.1.1	Rappels bibliographiques.....	52
3.4.1.2	Synthèse d'une bisporphyrine pontée par un espaceur calix[4]arène.....	53
3.4.2	Caractérisation et photophysique.....	56
3.5	<i>Conclusion</i>	62
3.6	<i>Partie expérimentale</i>	64
4	Le transfert d'énergie triplet-triplet	75
4.1	<i>Introduction au transfert d'énergie triplet-triplet</i>	76
4.2	<i>Etude photophysique</i>	77
4.2.1	Synthèse des chromophores métallés.....	78
4.2.2	Etude cristallographique de (Pd)H ₂ DPX.....	80
4.2.3	Etude photophysique des complexes de référence.....	85
4.2.3.1	Spectres d'absorption.....	85
4.2.3.2	Spectres d'émission.....	88
4.2.3.3	Rendements quantiques.....	89
4.2.3.4	Durées de vie d'émission.....	91
4.2.4	Etude photophysique des bisporphyrines monométallées Pd/H ₂ et Pt/H ₂	92
4.2.4.1	Spectres d'absorption.....	92
4.2.4.2	Spectres d'émission et d'excitation.....	94
4.2.4.3	Rendements quantiques.....	98
4.2.4.4	Durées de vie d'émission.....	99
4.2.5	Etude photophysique des complexes Pd/Zn, Pd/Ru et Pt/Ru.....	100
4.2.5.1	Spectres d'absorption.....	100
4.2.5.2	Spectres d'émission.....	102
4.2.5.3	Rendements quantiques.....	106

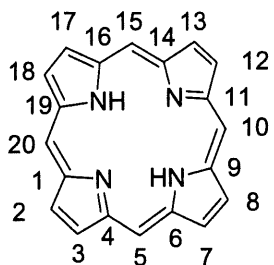
4.2.5.4	Durées de vie d'émission	107
4.2.6	Diagrammes d'énergie.....	108
4.3	<i>Effet d'atome lourd</i>	110
4.4	<i>Transfert d'énergie triplet-triplet</i>	111
4.4.1	Etude de la phosphorescence en fonction de la distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$	111
4.4.2	Détermination de la distance limite de fonctionnement du transfert triplet-triplet.....	113
4.4.3	Etude des complexes M/M' (M = Pd ou Pt ; M' = Zn ou RuCO)	116
4.5	<i>Conclusion</i>	117
4.6	<i>Partie expérimentale</i>	119
5	Désactivation de l'état triplet par le dioxygène	137
5.1	<i>La désactivation de la luminescence par l'oxygène : introduction</i>	139
5.1.1	La désactivation dynamique	139
5.1.1.1	La désactivation de la fluorescence.....	139
5.1.1.2	La désactivation de la phosphorescence.....	140
5.1.2	La désactivation statique	144
5.1.3	Instrumentation.....	145
5.1.3.1	Mesures en solution	145
5.1.3.2	Mesures en phase gazeuse.....	147
5.2	<i>Vers la synthèse de nouveaux chromophores</i>	149
5.2.1	Synthèse de H ₄ DPSN et de ses complexes de zinc, cuivre et palladium	151
5.2.2	Caractérisation photophysique	155
5.2.2.1	Les spectres d'absorption.....	155
5.2.2.2	Les spectres d'émission	157
5.3	<i>Etude comparative de porphyrines de palladium en solution</i>	161
5.4	<i>Etude comparative de la désactivation par le dioxygène de porphyrines de palladium immobilisées dans un film de silicone</i>	167
5.4.1	Préparation des films de silicone dopés avec des porphyrines de palladium.....	168
5.4.2	Etude spectroscopique	170
5.4.2.1	Spectres d'absorption.....	170
5.4.2.2	Spectres d'émission	171
5.4.3	Résultats et discussion.....	173
5.4.3.1	Etude des films en fonction de la concentration en dioxygène : un exemple le film P1	174
5.4.3.2	Influence du dioxygène pour les films P1 à P10.....	176
5.4.3.3	Etude du temps de réponse d'un film (P8).....	178

Tables des matières

5.4.3.4	Etude de l'influence de l'épaisseur du film et du milieu de mesure (gaz / eau).....	179
5.4.3.5	Résultats et comparaison avec les données de la littérature.....	180
5.5	<i>Conclusion et perspectives</i>	183
5.6	<i>Partie expérimentale</i>	185
6	Conclusions et perspectives	195
7	« Valorisation des compétences, un nouveau chapitre de la thèse »	199
7.1	<i>Introduction</i>	200
7.2	<i>Présentation, moyens et enjeux</i>	200
7.3	<i>Analyse du projet</i>	201
7.4	<i>Acquis et compétences personnelles</i>	203
7.5	<i>Conclusion et perspectives</i>	205
8	Annexes	206
8.1	<i>Publications et communications</i>	207
8.1.1	<i>Publications</i>	207
8.1.2	<i>Communications orales</i>	207
8.1.3	<i>Présentation par affiche</i>	208
8.2	<i>Page de droite (double page) : représentation des porphyrines base libre étudiées</i>	209
8.3	<i>Liste et abréviation des porphyrines étudiées</i>	209
8.4	<i>Synthèse d'une bisporphyrine β-substituée, H_4DPS</i>	211
8.5	<i>Liste des tableaux</i>	213
8.6	<i>Liste des figures</i>	215
8.7	<i>Comparaison des valeurs de k_{ET} avec les données de la littérature</i>	218
8.8	<i>Comparaison de quelques valeurs de constante de vitesse de transfert d'énergie triplet-triplet</i>	224
8.9	<i>Structure par diffraction des rayons-X de $(Zn)_2DPS$</i>	225
9	Références bibliographiques	227

Nomenclature

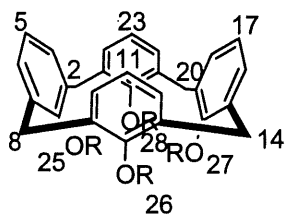
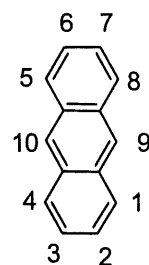
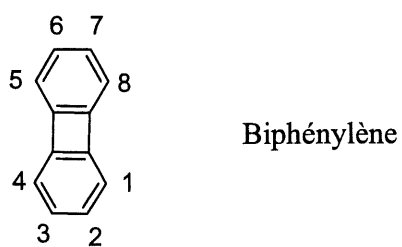
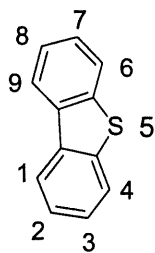
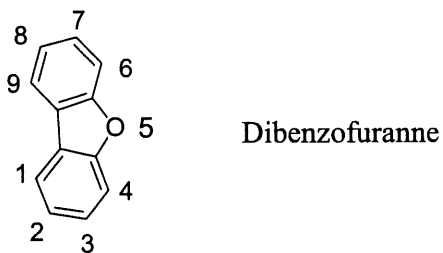
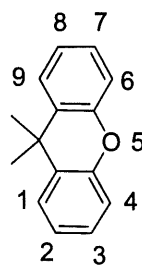
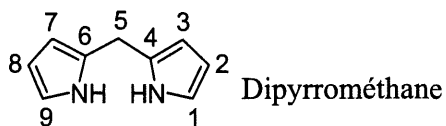
La nomenclature de l'IUPAC a été appliquée aux porphyrines et aux dipyrrométhanes en respectant la numérotation suivante :



Porphyrine

5, 10, 15, 20 : positions méso

2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 : positions β



Noms usuels des porphyrines bases libres :

H₂P : 5-phényl-2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrine

H₂TPP : 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine

H₄DPA : 1,8-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]anthracène

H₄DPB : 1,8-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]biphénylène

H₄DPS : 4,6-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]dibenzothiophène

H₄DPO : 4,6-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]dibenzofuranne

H₄DPX : 4,5-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]-9,9-diméthylxanthène

H₄DPSN : 4,6-bis(10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl)dibenzothiophène

Abréviations

τ_E	durée de vie d'émission
Φ_E	rendement quantique d'émission
τ_F	durée de vie de fluorescence
Φ_F	rendement quantique de fluorescence
τ_P	durée de vie de phosphorescence
Φ_P	rendement quantique de phosphorescence
Φ_P^0	rendement quantique de phosphorescence sous argon
Φ_P^{air}	rendement quantique de phosphorescence sous air
Φ_T	efficacité du transfert d'énergie
$\Phi_T^{\%}$	efficacité du transfert d'énergie en pourcentage
2-MeTHF	2-méthyl-tétrahydrofuranne
A	absorbance
ADP	adénosine diphosphate
APTS	acide <i>para</i> -toluène sulfonique
ATP	adénosine triphosphate
CSM	Centre de Spectroscopie Moléculaire
Ct	centre du plan formé par quatre atomes d'azote dans une porphyrine
d	doublet
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
Et	éthyle
HOMO	orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
hwhm	largeur de la bande d'émission à mi hauteur
I	intensité
IC	conversion interne
ISC	croisement intersystème
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

I_λ	intensité observée à la longueur d'onde λ
k_b	constante de Boltzmann
k_{ET}	constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet
k_{ET}^{Dexter}	constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet selon le mécanisme de Dexter
$k_{ET}^{Förster}$	constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet selon le mécanisme de Förster
k_{IC}^S	constante de vitesse de désactivation par conversion interne
k_{ISC}	constante de vitesse du croisement intersystème
k_{NR}^S ou k_{NR}	constante de vitesse de désactivation non radiative de fluorescence
k_{NR}^T	constante de vitesse de désactivation non radiative de phosphorescence
k_r^S	constante de vitesse d'émission de fluorescence
k_r^T	constante de vitesse d'émission de phosphorescence
k_{TET}	constante de vitesse du transfert d'énergie triplet-triplet
L	rayon du chromophore ($L = 4,8 \text{ \AA}$ pour une porphyrine)
LUMO	orbitale moléculaire de plus basse énergie non occupée
m	multiplet
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight
MCH	méthylcyclohexane
Me	méthyle
NR	non radiatif
OAc	groupe acétate
P	chromophore porphyrine
PSI	Pounds per Square Inch ($1 \text{ PSI} = 6,89 \text{ Pa}$)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
q	quadruplet
R	distance entre les chromophores
R_0	distance à partir de laquelle le mécanisme de Dexter n'opère plus
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S	niveau d'énergie singulet
s	singulet

T	niveau d'énergie triplet
t	triplet
TE	transfert d'énergie
TFA	acide trifluoroacétique
UV-Vis	spectroscopie ultra-violet / visible
ϵ	coefficient d'extinction molaire
λ	longueur d'onde
λ_{\max}	longueur d'onde observée aux maxima d'émission ou d'absorption

Matériels et procédures expérimentales

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker DRX-AVANCE 500 MHz au Centre de Spectrométrie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (CSM).

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Université de Bourgogne sur un appareil Fisons EA 1108 CHNS.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre de masse MALDI-TOF Bruker Proflex III (LIMSAG) en utilisant le dithranol (1,8-dihydroxy-9[10H]-anthraquinone) en mode linéaire, sur un spectromètre KRATOS CONCEPT 32 S (CSM, Dijon) par la méthode SIMS (Second Ionisation Mass Spectroscopy) avec l'alcool *m*-nitrobenzylique comme matrice ou sur un spectromètre EI (Electronic Impact) VG Instruments ZAB-IF à 70 eV (Université de Sherbrooke).

Appareils pour l'étude photophysique.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été réalisés avec un appareil Varian Cary 50 (LIMSAG) et un spectromètre HP 8452 à barrette de diodes (Université de Sherbrooke). Des cellules de quartz de 1,0 cm ont été utilisées pour les spectres à température ambiante. Les spectres à basse température (77 K) ont été réalisés dans des tubes RMN standard de 5 mm dans un Dewar contenant de l'azote liquide.

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés avec un spectrophotomètre SPEX Fluorolog 2 (Université de Sherbrooke) équipé de deux doubles monochromateurs et d'une lampe au Xénon de 400 W et traité par le logiciel GRAMS32 et Origin. Des mesures ont également été réalisées sur un appareil LS100 de la société PTI (Université de Sherbrooke). Les spectres sont corrigés automatiquement par le spectromètre pour tenir compte des fluctuations de la lampe (détecteur secondaire) et des imperfections de l'appareil (spectre de correction). Les cellules de mesure sont, à température ambiante, des cellules de quartz de 1,0 cm équipées de deux septums et d'un Parafilm. A basse température, des tubes RMN standard de 5 mm ont été utilisés. Tous les échantillons ont été préparés sous atmosphère inerte en boîte à gants ($P_{\text{O}_2} < 1\text{-}3$ ppm).

Les temps de vie ont été calculés à partir des spectres de décroissance de l'intensité d'émission en fonction du temps avec un chronophotomètre PTI Timemaster Model TM-3 (Université de

Sherbrooke). La source excitatrice est un laser à azote équipé d'une cellule à colorant et d'un monochromateur haute résolution (largeur de pulse de 1,5 ns). Deux détecteurs permettent l'enregistrement des données à l'échelle des nanosecondes ou des microsecondes. Les cellules de mesure utilisées pour le chronophotomètre sont identiques à celles du spectrophotomètre. Quelques mesures complémentaires ont été réalisées à l'Université d'Ottawa dans le laboratoire du Professeur J. C. Scaiano avec un chronophotomètre plus performant (largeur de pulse de 35 ps).¹

Procédures pour l'étude photophysique.

Trois mesures ont été réalisées pour chaque échantillon (rendement quantique et temps de vie). Les absorbances ont été mesurées cinq fois, moyennées et corrigées (ligne de base). Les rendements quantiques ont été mesurés en utilisant comme référence, la tétraphénylporphyrine, H₂TPP ($\Phi_F = 0,11$).²⁻⁴ A basse température, son rendement quantique a été recalculé par rapport à (Pd)TPP ($\Phi_P = 0,17$; 77 K; MCH) et en utilisant la relation de correction pour le changement de solvant.^{5,6} Les temps de vie ont été analysés par la méthode multi exponentielle de déconvolution ou par l'analyse de la distribution de durées de vie.⁷

Les courbes de désactivation par le dioxygène ont été obtenues en solution dans le 2-MeTHF à l'aide d'une référence, la tétraphénylporphyrine de palladium, (Pd)TPP ($\Phi_P^{\text{argon}}/\Phi_P^{\text{air}} = 4850$ pour $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$).^{6,8} Les mesures ont été réalisées par diffusion du dioxygène à travers un septum perméable. A l'état solide, des mélanges argon/air de concentrations connues ont été utilisés. L'argon et l'air comprimé ont été achetés chez Praxair et la silicone chez « General Electric Sealant & Adhesives », Silicone II Clear 100% Silicone.

Diffractions des rayons-X.

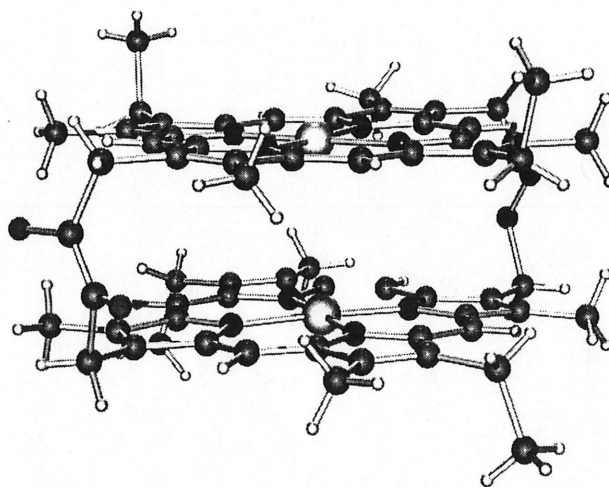
Pour la structure (Pd)H₂DPX, un monocristal rouge de forme plate a été obtenu par diffusion lente d'un mélange CH₂Cl₂-Heptane. Un cristal de bonne qualité a été sélectionné pour l'acquisition des données (approximativement $0,10 \times 0,37 \times 0,50 \text{ mm}^3$) enregistrées⁸ par un diffractomètre Enraf-Nonius KappaCCD équipé d'un refroidissement par jet d'azote (Oxford Cryosystems) à $T = 110(2) \text{ K}$. Les paramètres de maille ont été obtenus par une méthode utilisant les définitions d'angle de toutes les

réflexions ($\theta_{\max} = 27,4^\circ$). La réduction des données a été réalisée avec le programme DENZO.⁹ La structure a été résolue par méthode directe¹⁰ et affinée par le traitement de F^2 sur la totalité des réflexions.¹¹ Les paramètres d'anisotropie thermique ont été utilisés pour les atomes excluant les atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène ont été trouvés par analyse de Fourier et placés à des positions calculées selon un modèle rigide (les hydrogènes de N-H n'ont pas été trouvés). La position de tous les atomes d'hydrogène a été affinée par un facteur isotropique global de température. Le métal est désordonné sur deux sites, au centre de chaque macrocycle. Les facteurs d'occupation correspondants sont de 0,532(1) et 0,468(1). Deux atomes de carbone, C_{pyrrole} et $C_{\text{més0}}$, et deux groupes éthyle du macrocycle caractérisé par un facteur d'occupation du métal de 0,532(1), sont désordonnés sur deux sites. Pour les atomes de carbone C_{pyrrole} et $C_{\text{més0}}$, le facteur d'occupation est de 0,58(2) et 0,42(2). Le facteur d'occupation des deux groupes éthyle est de 0,51(1) et 0,49(1).

Modélisation moléculaire.

Des modélisations semi empiriques ont été réalisées pour les calculs des surfaces de Connolly. Deux minimisations d'énergie ont été effectuées : une première par la méthode de mécanisme moléculaire MM2 (Chem3D Ultra 8.0), puis une seconde par la méthode semi empirique AM1 (Gaussian98). Les surfaces de Connolly ont été calculées par le logiciel Chem3D Ultra 8.0 (ChemPropStd).¹²

1 Introduction générale



Parmi les tétraazamacrocycles présents dans la nature, les porphyrines, macrocycles constitués de quatre unités pyrroliques pontées par 4 atomes de carbone, sont reconnues pour intervenir dans de nombreux processus lumineux. Présentes dans les sites réactionnels, elles collectent notamment l'énergie lumineuse.^{13,14} Ce rôle essentiel justifie leur utilisation comme système biomimétique lors de l'étude du fonctionnement de la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.^{15,16} L'objectif de ces recherches est majeur : piéger et réutiliser la formidable énergie renouvelable du soleil.

A titre d'exemple, la Figure 1 montre le fonctionnement de la membrane d'une bactérie photosynthétique.¹⁶

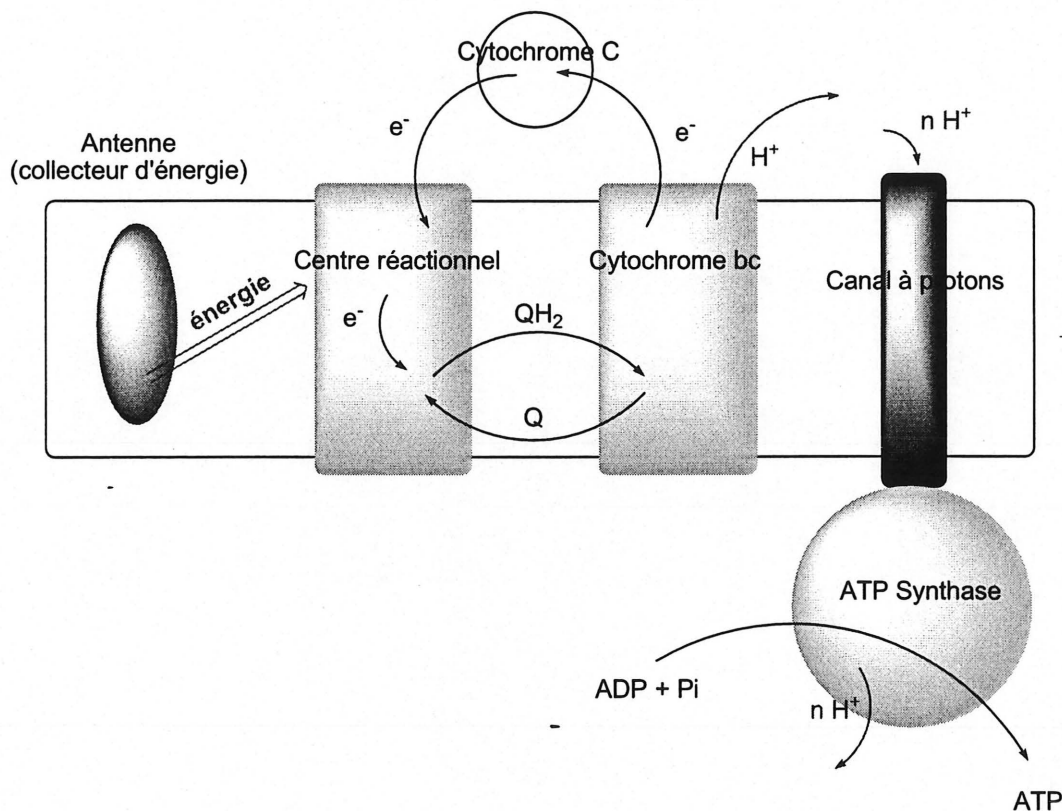


Figure 1 : Membrane d'un organisme photosynthétique.

Après avoir collecté l'énergie lumineuse (effet d'antenne), les chromophores porphyriniques la concentrent par transfert d'énergie au niveau du centre réactionnel. L'énergie est alors utilisée pour créer un flux de protons à travers la membrane qui permet à l'enzyme ATP Synthase de former l'ATP

à partir de l'ADP et de phosphate inorganique (Pi). La première résolution de la structure du centre de la réaction de photosynthèse a été réalisée par Deisenhofer, Huber et Hartmut (Prix Nobel 1988). La Figure 2 présente une structure d'une unité du trimère du photosystème I.¹³ Les macrocycles chlorophylles en jaune collectent l'énergie (antenne) qui est ensuite transférée par interaction dipôle-dipôle à la chaîne de transfert d'électron (centre réactionnel et cytochrome) représentée en bleu pour les chlorophylles et quinones et en jaune pour les clusters fer/soufre (au centre). Les chromophores de l'antenne ne sont pas liés de façon covalente au centre réactionnel mais il y a communication *via* l'espace entre eux.



Figure 2 : Structure cristallographique d'une unité du trimère du photosystème I.¹³

Même si le fonctionnement d'un système photosynthétique s'avère complexe, de nombreux travaux sont en cours pour mimer et reproduire les différentes étapes du processus. Des assemblages supramoléculaires de plus en plus complexes incorporant une ou plusieurs porphyrines sont ainsi souvent proposés.¹⁷⁻²⁶

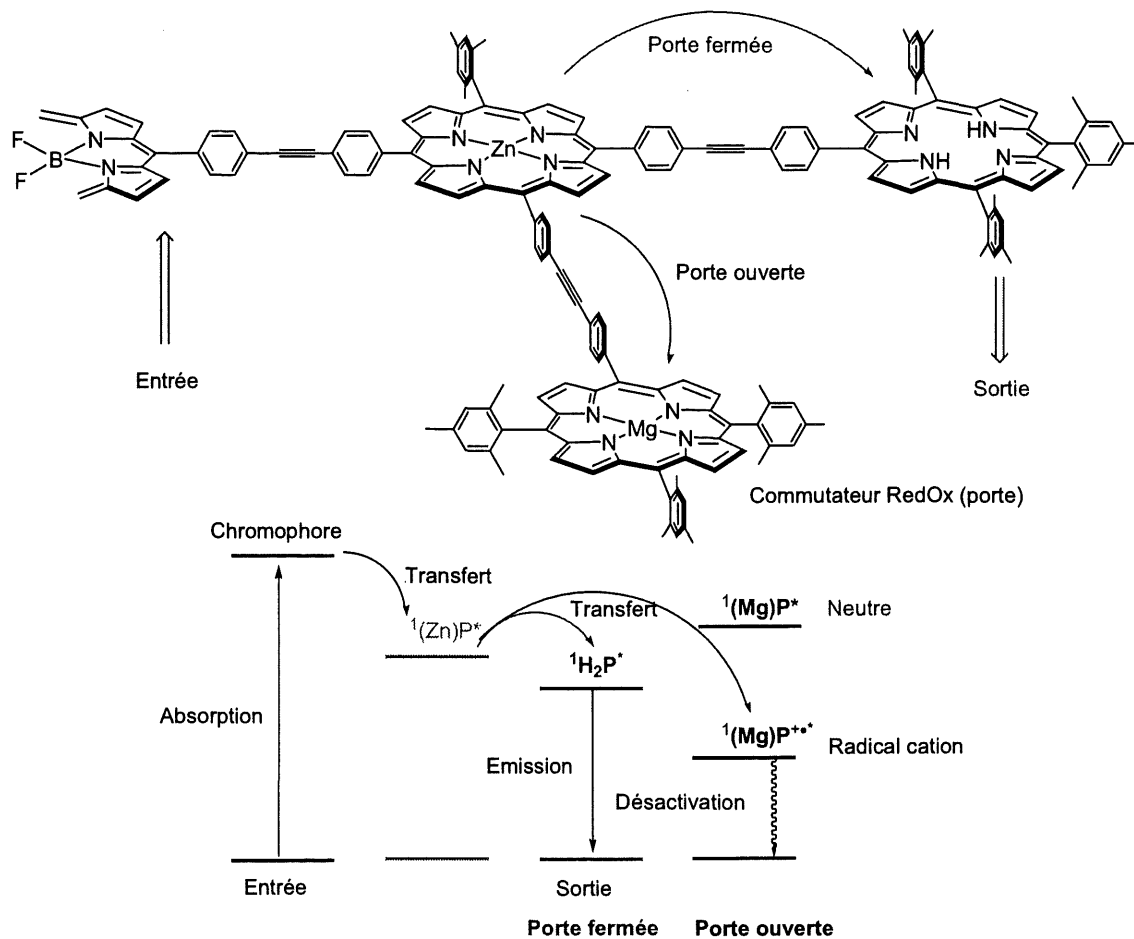


Figure 3 : Une porte optique, une application du transfert d'énergie en optoélectronique.²⁷

Les études menées sur la photosynthèse ont permis de mettre au point une nouvelle génération de composés visant des applications dans le domaine de l'optoélectronique.²⁷⁻²⁹ Les porphyrines y jouent le rôle de transmetteur de lumière mais également de porte optique. Un exemple est donné dans la Figure 3. Après absorption par le chromophore de bore et transfert d'énergie à la porphyrine de zinc, deux chemins sont à envisager :

- la forme neutre de l'architecture moléculaire est caractérisée par une émission de la porphyrine base libre qui centralise les transferts d'énergie ${}^1(\text{Zn})\text{P}^* \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{P}^*$ et ${}^1(\text{Mg})\text{P}^* \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{P}^*$,
- la forme oxydée du système met en évidence la fonction de commutateur redox de la porphyrine de magnésium. Dans ce cas, les transferts d'énergie ${}^1(\text{Zn})\text{P}^* \rightarrow {}^1(\text{Mg})\text{P}^{*+}$ et ${}^1\text{H}_2\text{P}^* \rightarrow {}^1(\text{Mg})\text{P}^{*+}$ sont concentrés au niveau du radical cation ${}^1(\text{Mg})\text{P}^{*+}$ formé après oxydation.

La porphyrine de magnésium, la porte optique du système, peut donc transmettre l'énergie à la porphyrine base libre (porte fermée) ou, sous sa forme oxydée, la réémettre sous la forme d'une désactivation non radiative (porte ouverte).

De nombreuses études ont été réalisées sur le transfert d'énergie. Elles ont privilégié les systèmes où le transfert d'énergie se fait par une suite d'interactions dipôle-dipôle sur une longue distance. A courte distance, le mécanisme de transfert peut-être remplacé par un mécanisme d'échange électronique.³⁰

Au laboratoire, une des thématiques de recherche concerne la synthèse et l'étude physico-chimique de systèmes bisporphyriniques dans lesquels deux porphyrines sont maintenues face-à-face par divers espaceurs rigides. Une première thèse³¹ réalisée en cotutelle avec le professeur P. D. Harvey de l'Université de Sherbrooke a permis de les caractériser d'un point de vue photophysique. Ainsi, les bisporphyrines bases libres, les complexes de gallium, palladium et cobalt ont été étudiés.

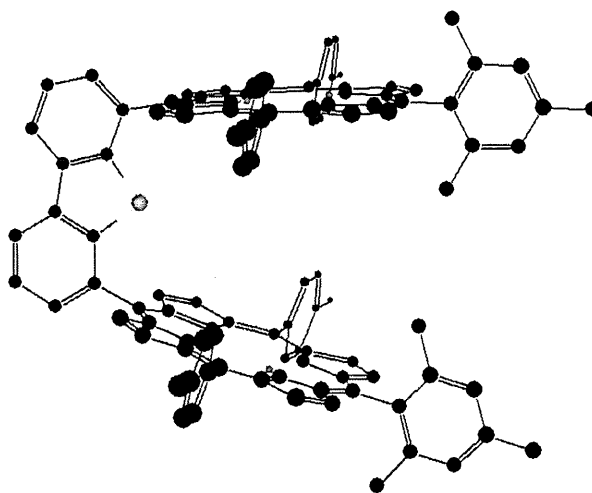
Après une introduction sur des notions générales de photophysique (chapitre 2), nous étudierons des systèmes constitués de deux porphyrines maintenues face à face à l'aide d'un espaceur rigide en faisant varier la distance entre les deux chromophores. Les caractéristiques photophysiques ainsi obtenues seront analysées afin de déterminer le mécanisme qui gouverne le transfert d'énergie entre les deux chromophores. En effet, en théorie, deux mécanismes peuvent intervenir : le mécanisme de Dexter est privilégié dans le cas d'interactions à courte distance, et le mécanisme de Förster à longue distance. Notre objectif était de déterminer s'il est possible d'estimer la distance limite qui caractérise le changement de mécanisme dominant. Deux approches ont été envisagées : le chapitre 3 détaillera l'étude de systèmes caractérisés par transfert d'énergie singulet-singulet, alors que le chapitre 4 sera dédié au transfert d'énergie triplet-triplet. Un dernier chapitre sera consacré à l'étude de l'influence du dioxygène sur la luminescence d'une monoporpyrine et de bisporphyrines de palladium en solution et dans un film de silicone. L'utilisation de tels systèmes face à face pourrait être envisagée comme détecteurs à dioxygène.^{32,33}

Après la conclusion générale et les perspectives à ce travail, le chapitre 7 intitulé « Valorisation des compétences, un nouveau chapitre de la thèse » est joint. Ce travail a été effectué sous la direction d'un « mentor » de l'Association Bernard Gregory, Dr Jacques Mounié. Il a comme objectif de faire

Introduction générale

un bilan des compétences (autres que techniques) acquises lors des trois années de thèse. « La rédaction de ce chapitre a pour vocation de constituer la première étape de la démarche de recherche d'emploi des doctorants. »^{Association Bernard Gregory}

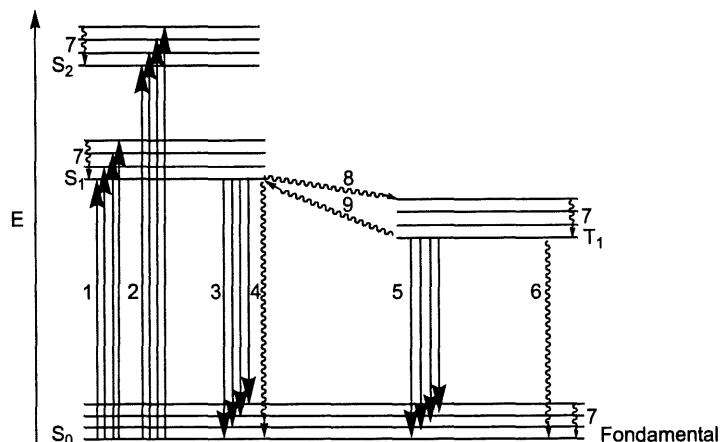
2 Présentation de la photoluminescence



Sous l'action d'un rayonnement lumineux on observe la transition d'un électron du niveau fondamental vers un niveau excité. La désexcitation s'accompagne alors de l'émission d'un photon. Il s'agit de photoluminescence.^{7,30,32,34} Par comparaison, la chimioluminescence implique également l'émission d'un rayonnement mais celle-ci fait suite à une réaction chimique. Cette désactivation radiative est dénommée fluorescence pour une transition $S^* \rightarrow S$ (transition entre deux états de même multiplicité) et phosphorescence pour une transition $T^* \rightarrow S$ (transition entre deux états de multiplicité différente). De la fluorescence retardée peut également être observée (transition $S^* \rightarrow T^* \rightarrow S^* \rightarrow S$). En général, la photoluminescence s'accompagne également de désactivation non radiative : conversion interne, croisement intersystème, transfert de charge et/ou d'énergie intra- ou intermoléculaire, changement de conformation. Pour des porphyrines, l'ensemble des transitions observées sont du type $\pi-\pi^*$. Nous aborderons maintenant plus précisément les grands concepts utilisés en photophysique.

2.1 Les concepts généraux

Au cours de notre étude, nous avons étudié trois phénomènes : l'absorption de photons, la fluorescence et la phosphorescence. Le diagramme d'énergie de la Figure 4 résume l'ensemble des transitions étudiées.



- | | |
|---|--|
| 1 : Absorption $S_0 \rightarrow S_1$ (bandes Q). | 2 : Absorption $S_0 \rightarrow S_2$ (bande de Soret). |
| 3 : Fluorescence (F). | 4, 6 : Désactivation non radiative (NR). |
| 5 : Phosphorescence (P). | 8, 9 : Croisement intersystème (ISC). |
| 7 : Transition non radiative entre les niveaux vibrationnels. | |

Figure 4 : Diagramme d'état.

2.1.1 L'absorption

Deux transitions (1 et 2) sont généralement observées dans le cas des porphyrines (Figure 4).^{3,35} Des transitions de plus haute énergie interviennent également (N, L, M).

L'absorption est un processus rapide (environ 10^{-15} s) caractérisé par plusieurs transitions :

Les bandes Q ($\lambda = 500-650$ nm, $\epsilon = 1-20 \cdot 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)

La transition 1 de plus faible énergie correspond à une transition $S_0 \rightarrow S_1$ vers 1 ou 2 niveaux de proche énergie (non représentés). Pour les porphyrines, la non équivalence de deux orientations du moment de transition dipolaire (en x et y, z étant l'axe perpendiculaire au plan du macrocycle, Figure 5) provoque l'éclatement du niveau S_1 en deux niveaux S_{1x} et S_{1y} .

Pour une porphyrine base libre, quatre bandes sont observables (bandes Q, symétrie D_{2h}). Elles sont appelées $Q_x(0,0)$ (la plus basse en énergie) et $Q_y(0,0)$ pour les deux transitions électroniques pures, $Q_x(1,0)$, $Q_y(1,0)$ pour les transitions vibroniques.

Pour une porphyrine métallée, l'augmentation de la symétrie est caractérisée par l'observation de 2 bandes Q (symétrie D_{4h})³ : la plus basse en énergie $Q(0,0)$ (une transition électronique pure) et la transition vibronique $Q(1,0)$.

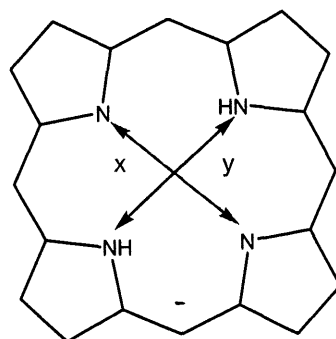


Figure 5 : Deux orientations du moment dipolaire de transition pour une monoporphyrine.

La bande de Soret ou bande B ($\lambda = 380-420$ nm, $\epsilon > 100 \cdot 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)

La transition 2 appelée $B(0,0)$ est caractéristique d'une porphyrine et associée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$. Il est possible de voir sa transition vibronique $B(1,0)$ à plus haute énergie, souvent sous la forme d'un épaulement. Le passage de S_2 vers S_1 est un processus non radiatif très rapide (10^{-12} - 10^{-10} s).

L'absorption se mesure par spectroscopie UV-Vis. Elle est caractérisée par l'absorbance A (R1). I_λ^0 correspond à l'intensité du faisceau entrant et I_λ à l'intensité du faisceau sortant de la cellule de mesure.

$$\mathbf{R1} \quad A(\lambda) = \text{Log} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

L'absorbance $A(\lambda)$ obéit à la loi de Beer-Lambert (R2) dans un domaine où l'absorbance n'est pas trop importante ($A < 1$).

$$\mathbf{R2} \quad A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc$$

$\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l la longueur du trajet optique (cm) et c la concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le coefficient d'absorption molaire représente la capacité d'un chromophore à absorber un rayonnement à une longueur d'onde donnée.

Transition $S_0 \rightarrow T_1$

Une dernière absorption possible correspond à la transition $S_0 \rightarrow T_1$ (non représentée) difficile à observer. Elle correspond à une transition interdite de spin.

2.1.2 La fluorescence

La fluorescence est un processus radiatif (émission de photons) associé à la transition $S_1 \rightarrow S_0$ pour les molécules diamagnétiques comme les porphyrines (transition 3, Figure 4) et est moins rapide (10^{-9} - 10^{-7} s) que l'absorption. Elle dépend de la population du niveau excité S_1^0 et des niveaux vibrationnels (S_1^n , $n > 0$) dont la population obéit à la loi de Boltzmann selon la relation :

$$\mathbf{R3} \quad \frac{N_1}{N_0} = e^{\left(\frac{E_1 - E_0}{kT}\right)}$$

où N_0 et N_1 sont les populations des niveaux vibrationnels 0 et 1, E_0 et E_1 les énergies associées, T la température et k la constante de Boltzmann. Ces niveaux sont responsables de la largeur des bandes mais aussi de la structure fine lorsque celle-ci est visible.

La fluorescence est en compétition avec tous les autres processus permettant une transition avec retour au niveau fondamental. En particulier, la désactivation non radiative de conversion interne (IC, Figure 8 et transition 4, Figure 4) correspond à une transition entre deux niveaux de même multiplicité de spin. Le croisement intersystème (ISC, transitions 8 et 9, Figure 4) est également à envisager lors de la désactivation du chromophore.

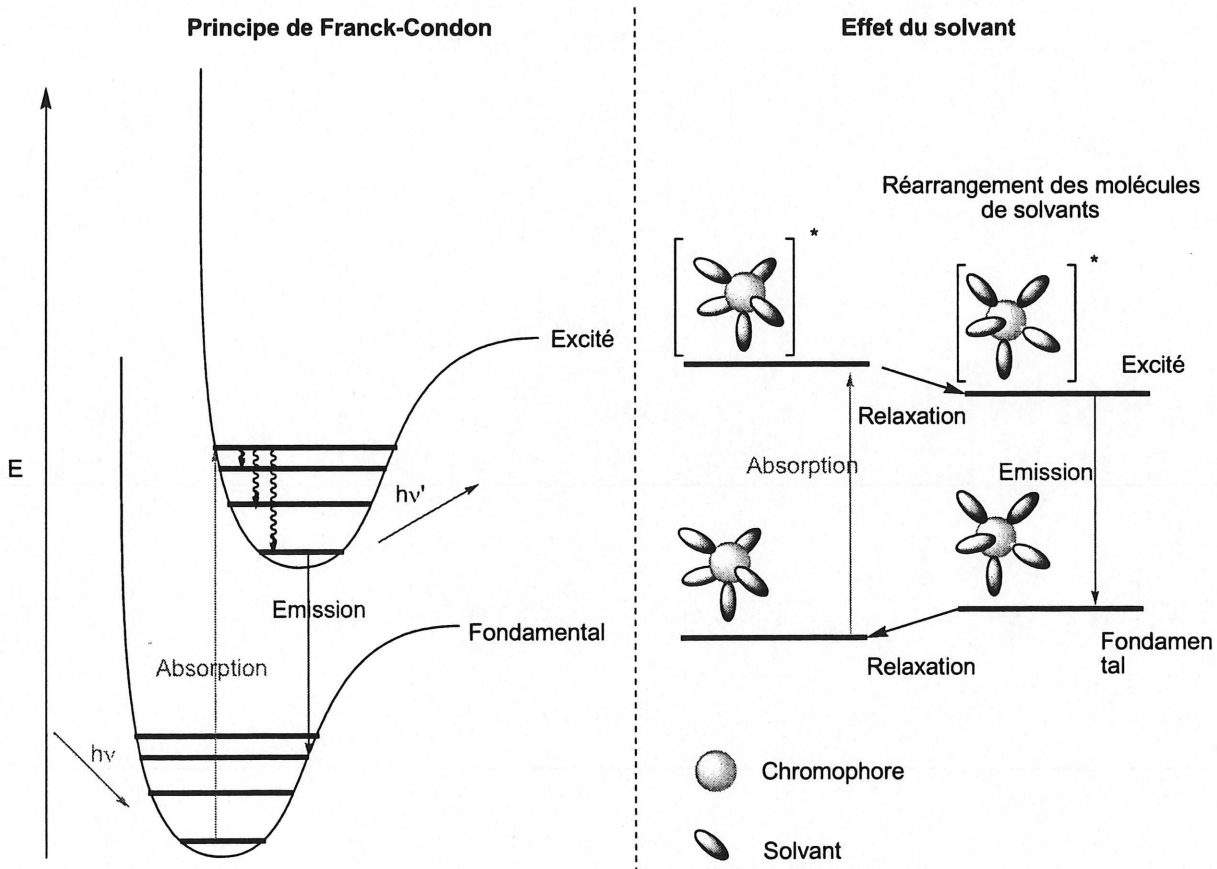


Figure 6 : Principe de Franck-Condon et effet du solvant sur le déplacement de Stoke.

La position de la transition $S_1^0 \rightarrow S_0^0$ de la fluorescence est observée à plus basse énergie que la transition $S_0^0 \rightarrow S_1^0$ correspondante en absorption. Ce déplacement de Stoke peut-être expliqué par (Figure 6) :

- Le principe de Franck-Condon : l'électron, plus léger que le noyau, répond plus rapidement que le noyau.³⁶ La transition a lieu entre le plus bas état vibrationnel de l'état fondamental et l'état excité le plus proche en terme de fonction d'onde.
- L'effet de la solvation : la sphère de solvation peut varier de l'état fondamental à l'état excité. En effet, l'émission est suffisamment lente pour permettre une réorganisation des molécules de solvant autour du chromophore excité afin de minimiser l'énergie de solvation.

A basse température, le déplacement de Stoke est moins important : seul le principe de Franck-Condon opère.

2.1.3 La phosphorescence

La phosphorescence est un processus d'émission qui correspond à une transition $T_1 \rightarrow S_0$ (transition 5, Figure 4). Le niveau d'énergie T_1 est peuplé *via* un croisement intersystème (ISC, transition 8, Figure 4) qui est suffisamment rapide pour entrer en compétition avec les autres processus de désactivation radiatifs et non radiatifs du niveau S_1 .

En raison des règles de sélection (la transition $T_1 \rightarrow S_0$ est totalement interdite), la phosphorescence est lente (10^{-6} s à quelques secondes). Elle peut également être désactivée en présence de solvant (désactivation non radiative) ou de molécules telles que le dioxygène, un halogène, le monoxyde d'azote. Généralement, la phosphorescence n'est pas observée à température ambiante (sauf cas particulier, effet d'atome lourd). A basse température, la phosphorescence est plus intense, les désactivations par collision étant inexistantes à l'état solide.

La phosphorescence se situe à une plus grande longueur d'onde que la fluorescence, le niveau d'énergie T_1 étant plus bas en énergie que le niveau S_1 .

2.1.4 Effet d'atome lourd

Le croisement intersystème est favorisé par une augmentation du couplage spin orbite³⁰ attribuée en partie à l'effet d'atome lourd. L'énergie associée au couplage spin-orbite (E_{so}) est de la forme :

$$\mathbf{R4} \quad E_{so} = \pm H_e \mu_s$$

$$\text{R5 } H_e = \frac{EXv}{c}$$

Les variables H_e et μ_s sont respectivement le champ magnétique généré par l'électron en mouvement et le moment magnétique. La relation R5 permet le calcul de H_e : E est le champ électrique dû à la particule chargée, v sa vitesse et X un vecteur de multiplication. Plus le noyau est gros, plus sa charge est importante et plus la vitesse v est grande. Le champ magnétique H_e est alors plus important et entraîne une augmentation de l'énergie E_{so} associée au couplage spin orbite proportionnel à la charge du noyau (Z).

En conclusion, la présence d'un atome lourd (les halogènes, les métaux lourds tels que Hg, Pb, Pd, Pt...) augmente le couplage spin orbite et donc la probabilité de retournement de spin. Le champ magnétique H_e permet la formation d'un état singulet mixte comportant une composante singulet et une composante triplet à partir du niveau singulet pur (Figure 7).³⁰ Cet état mixte peut alors être à l'origine d'un retournement de spin. Le niveau triplet est alors peuplé plus efficacement *via* le croisement intersystème. L'effet d'atome lourd est aussi caractérisé par la désactivation de la fluorescence ainsi que généralement par une augmentation de la phosphorescence. En effet, pour une porphyrine de zinc par exemple, la désactivation de la fluorescence est bien présente mais la phosphorescence, en compétition avec les désactivations non radiatives, reste très faible.

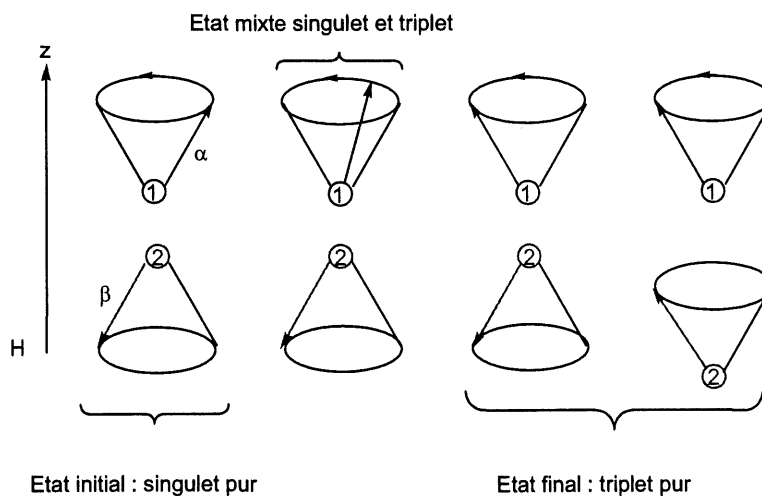


Figure 7 : Représentation schématique du mouvement de précession du spin d'un électron ① par rapport à un électron ② lors de la conversion d'un état singulet en un état triplet.

2.2 La luminescence des porphyrines

De très nombreuses porphyrines sont luminescentes.^{3,4} La plupart des bases libres sont fluorescentes^{37,38} mais leur phosphorescence est très difficile à observer.³⁹ La fluorescence des métalloporphyrines est plus faible (effet d'atome lourd intramoléculaire) alors que la phosphorescence est augmentée,^{37,40,41} notamment pour les porphyrines de palladium et de platine qui présentent une phosphorescence intense ($\Phi_P > 0,1$) à température ambiante.^{37,42} Lorsque la phosphorescence n'est pas un processus de désactivation efficace, l'effet d'atome lourd conduit à des porphyrines non luminescentes suite de la désactivation de la fluorescence.

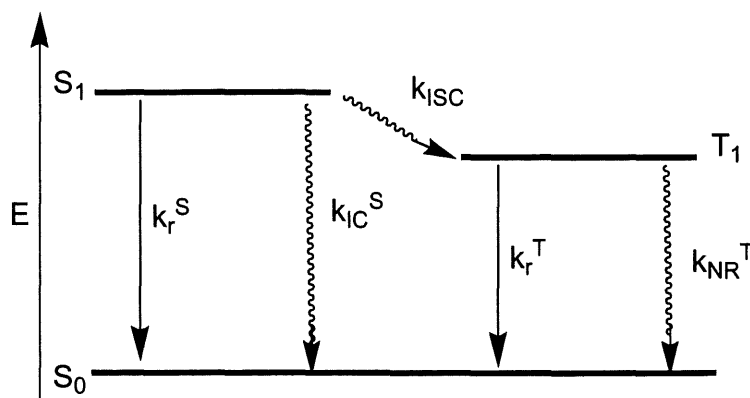
2.2.1 Les grandeurs mesurées

En photophysique, plusieurs grandeurs permettent de caractériser un chromophore :

- à partir des spectres d'absorption : les coefficients d'extinction molaire $\epsilon(\lambda_{\max})$ de la bande de Soret et des bandes Q.
- à partir des spectres d'émission : il est possible de mesurer les phénomènes de fluorescence (F) et de phosphorescence (P), les rendements quantiques Φ_F ou Φ_P , les maxima des bandes d'émission λ_{\max}^F et λ_{\max}^P .
- à partir des spectres résolus dans le temps : les durées de vie de fluorescence τ_F et de phosphorescence τ_P .

2.2.1.1 La durée de vie de luminescence

Pour mettre en évidence la durée de vie de luminescence, il est nécessaire d'introduire plusieurs constantes de vitesse. Celles-ci sont données dans la Figure 8.



k_r^S : constante de vitesse de la fluorescence (désactivation radiative).

k_{IC}^S : constante de vitesse de conversion interne.

k_{ISC} : constante de vitesse du croisement intersystème.

k_r^T : constante de vitesse de la phosphorescence (désactivation radiative).

k_{NR}^T : constante de vitesse de la phosphorescence (désactivation non radiative).

Figure 8 : Définition des constantes de vitesses des processus de désactivation.

Les constantes de vitesse de désactivation non radiative sont regroupées par $k_{NR}^S = k_{IC}^S + k_{ISC}$. Pour un chromophore A de concentration $[A]$, la cinétique de désactivation de l'état excité est caractérisée par les équations R6 et R7.

$$\mathbf{R6} \quad \frac{d[A]}{dt} = -(k_r^S + k_{NR}^S) [^1A^*]$$

$$\mathbf{R7} \quad [^1A^*] = [^1A_0^*] e^{-\left(\frac{t}{\tau_F}\right)}$$

où $[^1A^*]$ est la concentration de A à l'état excité au temps t , $[^1A_0^*]$ est la concentration de A à l'état excité à $t = 0$, t le temps, τ_F le temps de vie de fluorescence. La mesure de l'intensité de la luminescence i_F et i_P , respectivement pour la fluorescence et la phosphorescence, en fonction du temps permet le calcul des durées de vie τ_F et τ_P .

$$\mathbf{R8} \quad i_F(t) = k_r^S [^1A^*] = k_r^S [^1A_0^*] e^{-\left(\frac{t}{\tau_F}\right)}$$

$$\mathbf{R9} \quad i_P(t) = k_r^T [^3A^*] = k_r^T [^3A_0^*] e^{-\left(\frac{t}{\tau_P}\right)}$$

2.2.1.2 Le rendement quantique

L'efficacité de l'émission est caractérisée par la mesure du rendement quantique, c'est à dire la fraction de molécules excitées dont la désexcitation est accompagnée par l'émission de photons. Les rendements quantiques de fluorescence Φ_F et de phosphorescence Φ_P peuvent être calculés à partir des relations

R10 et R11 respectivement.

$$\mathbf{R10} \quad \Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{NR}} = k_r^S \tau_F$$

$$\mathbf{R11} \quad \Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{NR}^T} = k_r^T \tau_P$$

Dans la pratique, Φ_F (ou Φ_P) est mesuré par rapport à un standard dont le rendement quantique est connu ($\Phi_{réf}$). La relation R12 est alors utilisée. Lors de nos études, nous avons choisi la tétraphénylporphyrine H₂TPP comme référence, ses caractéristiques photophysiques étant très proches de celles des échantillons étudiés.

$$\mathbf{R12} \quad \Phi_F = \Phi_{réf} \left(\frac{A_{réf}}{A_{éch}} \right) \left(\frac{\int I_{éch}}{\int I_{réf}} \right)$$

$A_{\text{éch}}$ et $A_{\text{réf}}$ sont les absorbances de l'échantillon à une longueur d'onde donnée et du standard, $I_{\text{éch}}$ et $I_{\text{réf}}$ les intensités d'émission correspondantes. La relation R12 est également valable pour la phosphorescence. La concentration des échantillons et de la référence est telle que l'absorbance A à la longueur d'onde choisie λ est environ égale à 0,05.

2.2.2 Le matériel utilisé

Indépendamment du spectromètre UV-Vis, deux types d'appareils sont utilisés : un spectrophotomètre pour enregistrer les spectres d'émission, un chronophotomètre pour mesurer les durées de vie. La mesure de ces différents phénomènes peut être réalisée au sein d'un même appareil.

2.2.2.1 L'enregistrement de spectres d'émission

Le schéma d'un appareil type est donné dans la Figure 4. Il se compose :

- d'une lampe (1), pulsée ou non, de forte puissance dont le spectre d'émission est le plus large possible (lampe au Xe par exemple),
- de fentes (2) qui permettent de régler l'intensité du faisceau lumineux entre les différents modules,
- d'un monochromateur d'émission (3) qui permet de fixer (spectre d'émission) ou de faire varier (spectre d'excitation) la longueur d'onde d'enregistrement,
- d'un ensemble de filtres et lentilles (5, 6, 7) qui focalise le rayon lumineux sur la cellule de mesure (8), la mesure étant effectuée à 90° pour éviter que le faisceau intense de la lampe n'atteigne le détecteur,
- d'un détecteur secondaire (10) qui donne une référence pour corriger les fluctuations de la lampe en fonction des longueurs d'onde,
- d'un monochromateur d'excitation (11) qui sélectionne les longueurs d'onde variables pour un spectre d'émission et fixes dans le cas d'un spectre d'excitation,
- d'un détecteur (tube photo multiplicateur, 12) qui mesure l'intensité du rayon détecté.

Si la lampe est pulsée, il est alors possible d'enregistrer des spectres de phosphorescence dissociés des spectres de fluorescence, mais la faible puissance de ce type de lampe reste problématique.

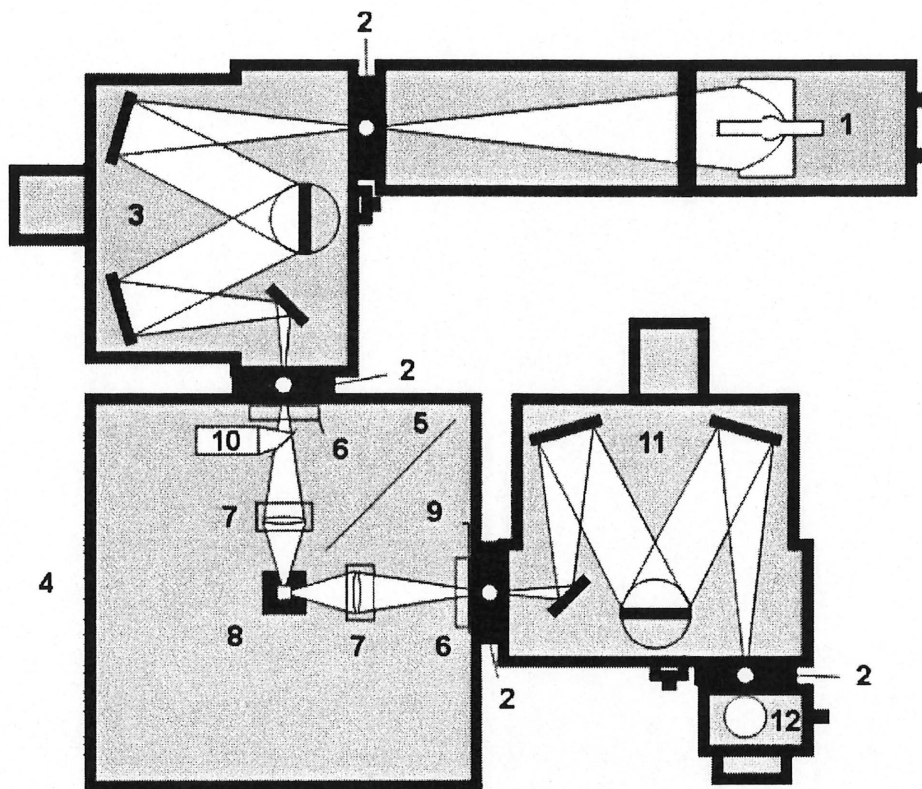


Figure 9 : Schéma d'un spectrophotomètre.

2.2.2.2 Un exemple de chronophotomètre

A l'origine, la mesure des temps de vie a été réalisée avec des lampes pulsées, mis à part les méthodes par modulation de phase.³² Ces lampes sont en général peu intenses et possèdent un pulse long de l'ordre de la nanoseconde. Dans ce cas, pour mesurer des temps de vie courts, c'est la méthode par comptage de photons qui est la plus souvent utilisée. Les lampes pulsées sont actuellement progressivement remplacées par des lasers de plus en plus performants.

Trois grandes familles d'appareils utilisent ce type de lumière :

- la première emploie un générateur de délai électronique comme référence de temps pour l'enregistrement des spectres résolus dans le temps (Figure 10 et Figure 11),
- la seconde, plus récente, fait appel à des capteurs CCD (« Coupled Charge Device ») de nouvelle génération (« streak camera ») (Figure 12). Une caméra permet l'enregistrement de la totalité du spectre d'émission résolu dans le temps. Ce type d'appareil très coûteux, est cependant moins sensible.
- la troisième famille, beaucoup plus complexe, utilise les lasers et ne s'applique qu'à la mesure de temps de vie courts, c'est à dire de quelques femtosecondes à 2 ns. La référence de temps est créée optiquement par une ligne de retard optique (**Error! Not a valid bookmark self-reference.**). Le mélange du faisceau de mesure et du faisceau retardé dans un cristal non linéaire permet la sélection du signal de l'échantillon à un temps t . La suite de la mesure est classique.

Les mesures de temps de vie présentées dans le mémoire ont été réalisées avec un chronophotomètre PTI Timemaster Model TM-3 de l'Université de Sherbrooke. Cet appareil appartient à la première famille d'appareils décrite précédemment.

Un schéma de l'appareil est donné dans la Figure 10 et la Figure 11. Après émission d'un pulse de lumière par la source (un laser à colorant, 1), un faisceau d'une longueur d'onde donnée est sélectionné puis conduit jusqu'à l'échantillon par des fibres optiques (2, 3). Un système de lentilles, filtres, fentes... (5, 6, 7, 9, 10) focalise le rayon. Un monochromateur (11) permet alors de sélectionner la longueur d'onde de mesure et un détecteur (12) de mesurer l'intensité du signal. Pour chaque pulse, l'appareil mesure l'intensité à l'instant t . La relation R8 permet alors de déterminer les durées de vie.

Pour ces trois familles d'appareils, il est nécessaire d'avoir le pulse de lumière le plus court et le plus intense possible. Le chronophotomètre PTI Timemaster Model TM-3 de l'Université de Sherbrooke, équipé d'un laser à colorant et d'un pulse de 1,5 ns, a une performance assez moyenne comparée aux lasers les plus performants qui peuvent atteindre quelques pico- ou même femtosecondes.

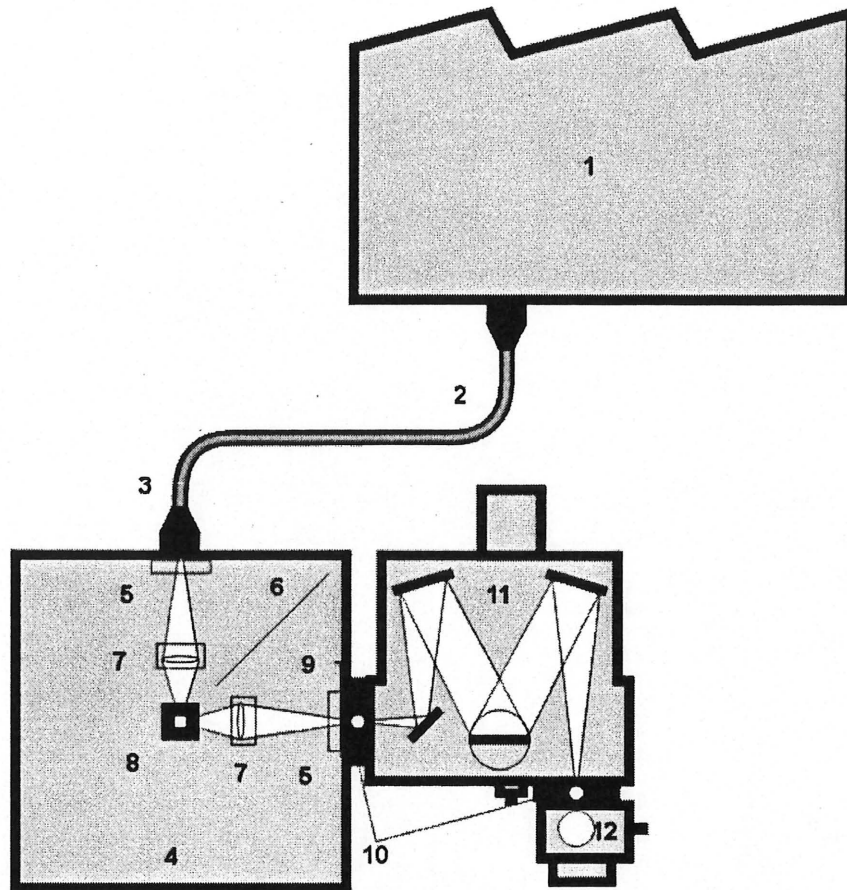


Figure 10 : Schéma d'un chronophotomètre.

2.2.2.3 Analyse d'un spectre résolu dans le temps

Lors de l'analyse d'un spectre résolu dans le temps (des exemples sont donnés chapitre 3.3.2.1), la contribution de la lampe au signal doit être éliminée par déconvolution. Pour déterminer le temps de vie τ_e , la courbe est alors ajustée à une ou plusieurs exponentielles. Une autre méthode utilisée est la méthode ESM, une méthode par séries multi exponentielles. Elle s'applique aux décroissances complexes c'est à dire non strictement mono- ou bis-exponentielle. Son autre avantage est qu'il n'est pas nécessaire de fournir des valeurs approchées des temps de vie au programme pour que celui-ci converge, contrairement à la méthode précédente. Les deux méthodes ont donné des résultats similaires lors de notre étude.

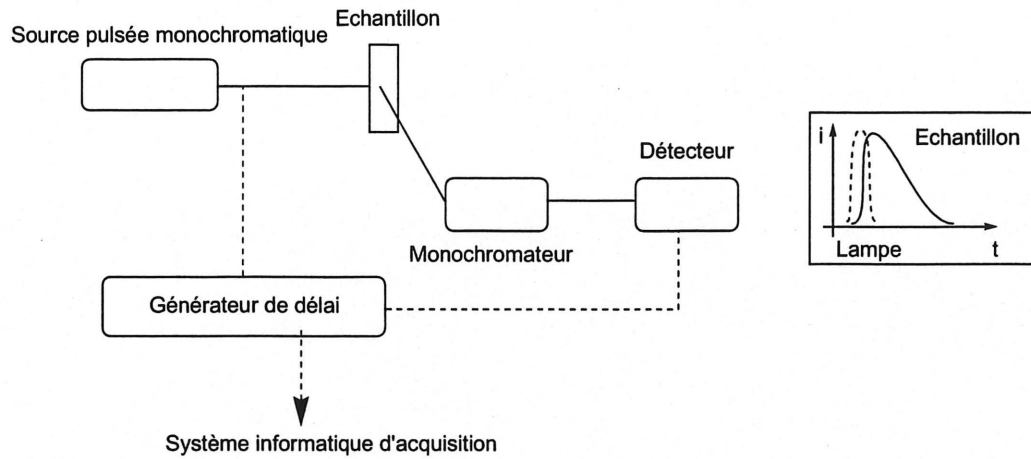


Figure 11 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par délai électronique.

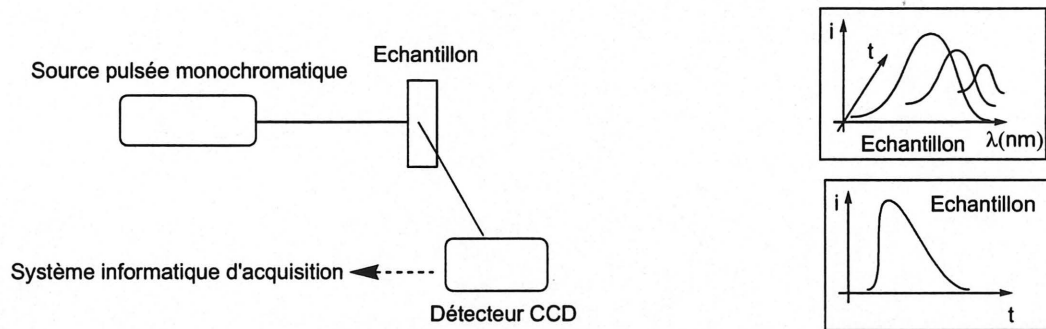


Figure 12 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par CCD.

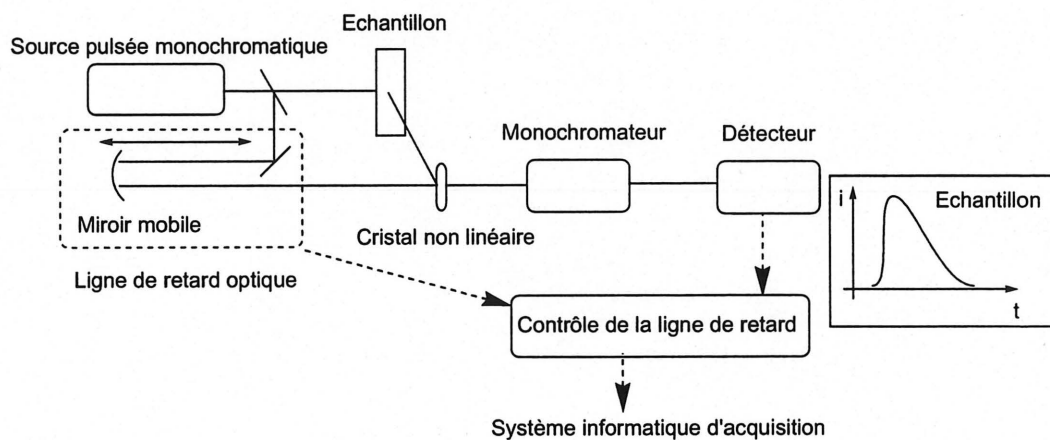
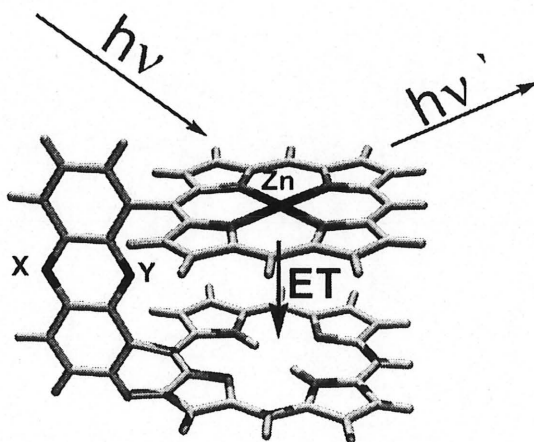


Figure 13 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par ligne de retard optique.

3 Le transfert d'énergie singulet-singulet



X = -, Y = S; X = -, Y = O; X = CH, Y = CH;
X = CMe₂, Y = O; X = -, Y = -

Une bonne compréhension des procédés de transfert d'énergie entre des systèmes porphyriniques est essentielle. En effet elle sera d'une aide précieuse lors de l'étude de systèmes biologiques incorporant des porphyrines. Dans ce domaine, de nombreuses revues contribuent à rendre compte des avancées de la recherche.^{17,18,43} Les systèmes étudiés intègrent ainsi plusieurs chromophores liés par des interactions faibles (interactions de Van der Waals, interactions π , liaisons hydrogène), moyennes (interactions de type métal-ligand) et fortes (les chromophores sont liés par des liaisons covalentes). Les architectures moléculaires plus ou moins complexes ainsi obtenues présentent un grand nombre d'arrangements entre les différents centres porphyriniques qui se retrouvent côte à côte, face à face, perpendiculaires ou arrangés de manière aléatoire.

Deux mécanismes sont généralement proposés pour interpréter les transferts d'énergie : le mécanisme de Dexter est privilégié dans le cas d'interactions à courte distance,⁴⁴ et le mécanisme de Förster à longue distance.^{45,46}

Notre contribution sera d'étudier deux porphyrines maintenues face à face à l'aide d'un espaceur rigide en essayant de ne faire varier que la distance R entre les deux chromophores (Figure 14). L'ensemble des caractéristiques photophysiques ainsi obtenues sera alors analysé suivant chacun des deux mécanismes. Notre objectif a été d'étudier s'il est possible d'estimer la distance limite qui caractérise le changement de mécanisme dominant. Deux approches seront envisagées : ce premier chapitre détaillera l'étude de systèmes caractérisés par un transfert d'énergie singulet-singulet, alors que le chapitre 4 sera dédié au transfert d'énergie triplet-triplet.

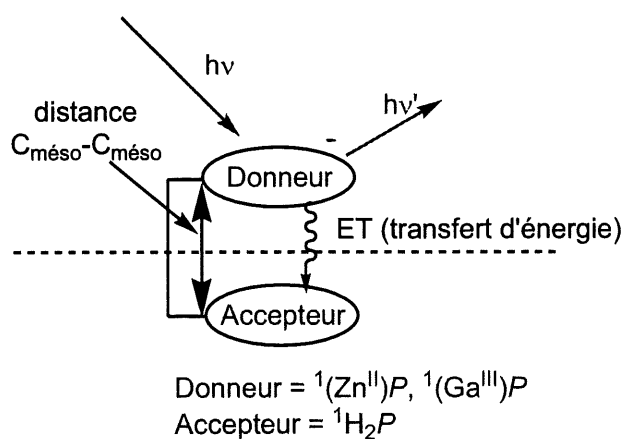
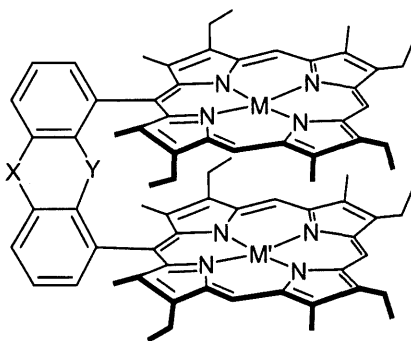


Figure 14 : Systèmes donneur/accepteur étudiés.

Ainsi, après une introduction théorique sur le transfert d'énergie singulet-singulet, nous développerons dans ce chapitre la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques des systèmes représentés sur la Figure 15. Le mécanisme de transfert d'énergie sera alors discuté. Les résultats obtenus pour un système constitué de deux porphyrines maintenues à l'aide d'un espaceur de type calixarène seront également présentés. Pour terminer, nous concluons et donnerons quelques perspectives à ces premiers résultats.



X = -, Y = S ; dibenzothiophène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPS**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPS**
 M = M' = Zn; **(Zn)₂DPS**

X = CMe₂, Y = O ; diméthylxanthène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPX**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPX**
 M = M' = Zn; **(Zn)₂DPX**

X = -, Y = O ; dibenzofuranne
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPO**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPO**
 M = M' = Zn; **(Zn)₂DPO**

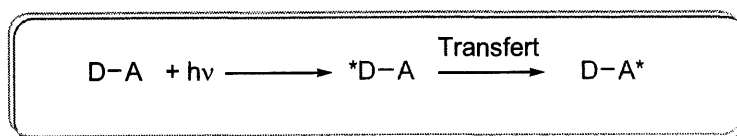
X = -, Y = - ; biphenylène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPB**
 M = Zn; M' = 2H; **(Zn)H₂DPB**
 M = M' = Zn; **(Zn)₂DPB**

X = C, Y = C ; anthracène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPA**
 M = 2H; M' = Zn ; **(Zn)H₂DPA**

Figure 15 : Les bisporphyrines étudiées pour la détermination du mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet.

3.1 Introduction au transfert d'énergie

Une représentation simplifiée permettant d'expliquer le transfert d'énergie singulet-singulet entre deux chromophores maintenus face à face à une distance variable est la suivante :



Le transfert d'énergie opère de D vers A s'il y a interaction entre les deux chromophores et que le spectre d'émission du donneur recouvre le spectre d'absorption de l'accepteur.⁷ Deux types de transfert sont à envisager : les transferts radiatifs et non radiatifs. Nous nous limiterons à l'étude des transferts non radiatifs.

Dans la littérature, on note plusieurs abréviations pour ces transferts d'énergie : RET, « Resonance Energy Transfer »,^{47,48} EET, « Excitation Energy Transfer »,⁴⁸ et ET, « Energy Transfer ».⁴⁸

La Figure 16 montre un exemple de transfert d'énergie entre le niveau d'énergie excité S_1 du donneur vers le niveau excité S_1 de l'accepteur.

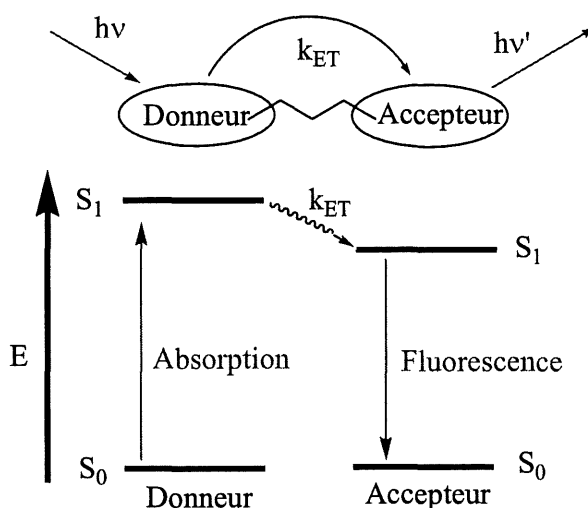


Figure 16 : Transfert d'énergie singulet-singulet pour un système donneur/accepteur.

Plusieurs paramètres peuvent rendre compte de l'efficacité du transfert entre les deux chromophores.

Ainsi la cinétique du transfert d'énergie est caractérisée par la constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet k_{ET} qui peut-être calculée à partir des durées de vie de fluorescence du chromophore donneur ou des rendements quantiques correspondants (relation R13). Cette seconde méthode est plus complexe à mettre en œuvre. En effet un important recouvrement des spectres du donneur et de l'accepteur empêche le calcul des rendements quantiques du chromophore donneur dans le système donneur/accepteur, autant au niveau de l'absorbance que de l'émission. Cette méthode de

calcul à partir des rendements quantiques sera donc uniquement qualitative : elle permettra d'estimer l'ordre de grandeur du transfert d'énergie.

$$\mathbf{R13} \quad k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_F^0} \right) = \left(\frac{1}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^0} \right) \times \frac{\Phi_F^0}{\tau_F^0}$$

τ_F et Φ_F sont respectivement la durée de vie de fluorescence et le rendement quantique du donneur dans le système donneur/accepteur. τ_F^0 et Φ_F^0 sont la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence du donneur dans un système sans transfert d'énergie. Ces valeurs sont mesurées en utilisant des complexes de référence : des bisporphyrines homobimétalliques donneur/donneur.

Les durées de vie de fluorescence du donneur D en présence (τ_F , relations R14 et R15) ou en absence de transfert d'énergie (τ_F^0 , relation R16) peuvent être déterminées à partir des constantes de vitesse de fluorescence k_r^S (désactivation radiative) ainsi que des constantes de vitesse de désactivation non radiative k_{NR}^S détaillées dans le chapitre d'introduction intitulé « Présentation de la photoluminescence ».

$$\mathbf{R14} \quad \tau_F = \frac{1}{k_r^S + k_{NR}^S}$$

$$\mathbf{R15} \quad \tau_F = \frac{1}{k_r^S + k_{ISC}^S + k_{IC}^S + k_{ET}}$$

$$\mathbf{R16} \quad \tau_F^0 = \frac{1}{k_r^S + k_{ISC}^S + k_{IC}^S}$$

L'efficacité du transfert d'énergie peut également être quantifiée par le rendement quantique de transfert Φ_T défini par la relation R17 qui peut aussi s'écrire en fonction des rendements quantiques ou des données spectrales.⁷ Nous utiliserons par la suite $\Phi_T\%$, la valeur de Φ_T en pourcentage.

$$\mathbf{R17} \quad \Phi_T = 1 - \frac{\tau_F}{\tau_F^0}$$

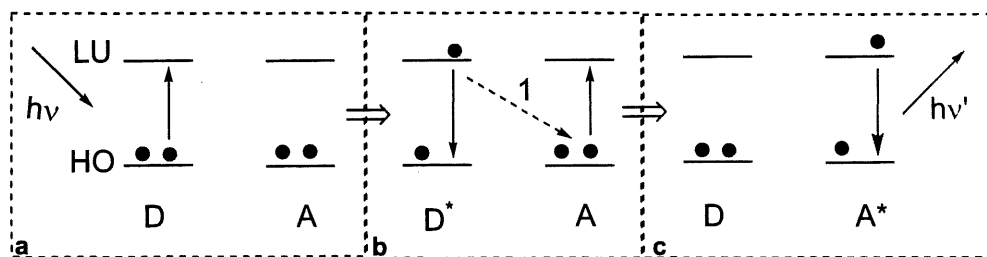
L'énergie transférée à l'accepteur n'est pas entièrement émise sous forme radiative : le calcul des rendements quantiques de transfert ne peut donc être fait qu'à partir des contributions du chromophore donneur.

Deux mécanismes décrits dans la littérature permettent de décrire les transferts d'énergie : les mécanismes de Förster^{45,46} et de Dexter.⁴⁴ Ils peuvent avoir lieu séparément ou conjointement.¹⁸

3.1.1 Le transfert selon le mécanisme de Förster

Le transfert d'énergie selon un mécanisme de Förster^{45,46} procède par des interactions coulombiennes de type dipôle-dipôle via l'espace. Ce mécanisme permet de décrire des transferts d'énergie singulet-singulet (transition $S_1 \rightarrow S_0$) à des distances pouvant atteindre 80 à 100 Å.⁷ Cependant, ce mécanisme ne s'applique pas au transfert triplet \rightarrow triplet en raison du faible moment dipolaire de transition des transitions triplet \rightarrow singulet.⁷ Dans le domaine des porphyrines, beaucoup d'équipes de recherche s'intéressent à des systèmes dont les chromophores sont maintenus à grande distance, ou à des systèmes linéaires^{18,24} : le mécanisme de Förster y est généralement dominant.^{43,47,48}

Les diagrammes d'énergie présentés sur la Figure 17 permettent d'expliquer son fonctionnement. Sous l'action d'un rayonnement lumineux, un électron du chromophore donneur D est excité (Figure 17a). Sa désexcitation au niveau fondamental est accompagnée d'une interaction coulombique avec le chromophore accepteur A qui se traduit par la promotion d'un des électrons de l'HOMO de A (Figure 17b). La désexcitation de A^* est alors accompagnée par l'émission d'une radiation.



D : Chromophore donneur, A : Chromophore Accepteur, 1 : Interaction de Coulomb

Figure 17 : Mécanisme de Förster et interactions de Coulomb.

La relation R18,⁷ une expression dérivée de celle initialement proposée par Förster,^{45,46} permet de calculer la constante de vitesse du transfert d'énergie $k_{ET}^{Förster}$ à partir des données expérimentales.

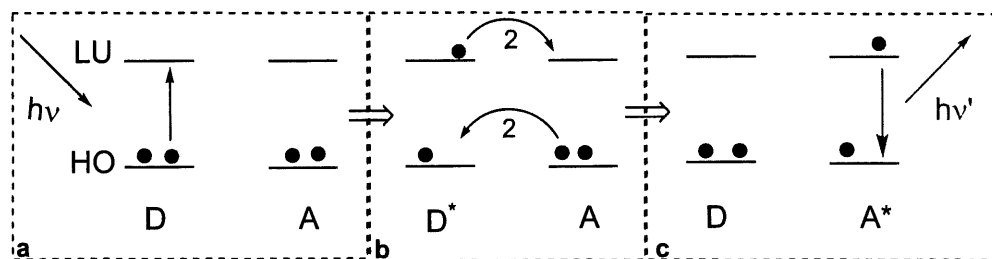
$$\text{R18} \quad k_{ET}^{\text{Förster}} = k_D R_F^6 \left(\frac{1}{R^6} \right) = f \left(\frac{1}{R^6} \right)$$

k_D est la constante de vitesse d'émission du donneur excité, R_F le rayon de Förster, la distance où la probabilité du transfert d'énergie est égale à celle de désactivation spontanée du donneur, R est la distance entre les deux dipôles. Il est important de noter que le calcul du rayon de Förster (R_F) dépend de l'intégrale de recouvrement (J) entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur ($R_F = f(J)$). Par conséquent, un recouvrement non nul ($J \neq 0$) est nécessaire pour observer un transfert selon Förster. En résumé, la relation R18 met en évidence que $k_{ET}^{\text{Förster}}$ est fonction d'un terme en $1/R^6$. Le domaine d'application de cette relation est en générale de 10 à 100 Å. En dessous de 10 Å, le mécanisme de Dexter peut avoir lieu et être dominant.

3.1.2 Le transfert selon le mécanisme de Dexter

Les diagrammes d'énergie de la Figure 18 détaillent le principe du mécanisme de Dexter. Sous l'action d'un rayonnement lumineux, un électron du donneur D est excité (Figure 18a). Le transfert s'effectue alors par échange électronique entre le donneur et l'accepteur. La désactivation de A^* à son niveau fondamental est finalement accompagnée par l'émission d'une radiation.

Le principe du mécanisme selon Dexter nécessite un chemin pour les électrons échangés. Deux possibilités sont à envisager : à travers l'espace, par recouvrement direct des orbitales lorsque les deux chromophores sont suffisamment proches, ou au travers des liaisons chimiques.



D : Chromophore donneur, A : Chromophore Accepteur, 2 : Echange électronique

Figure 18 : Mécanisme de Dexter et échange électronique.

La relation R19, une expression dérivée de celle initialement proposée par Dexter,^{7,30} permet le calcul de la constante de vitesse du transfert d'énergie k_{ET}^{Dexter} .

$$\text{R19 } k_{ET}^{Dexter} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp\left(\frac{-2R}{L}\right) = f\left(\exp\left(\frac{-2R}{L}\right)\right)$$

K est une constante expérimentale indépendante des caractéristiques spectrales, h la constante de Planck, J' représente l'intégrale de recouvrement normalisée entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur (relation R20), L le rayon de Bohr du chromophore ($L = 4,8 \text{ \AA}$ pour une porphyrine⁴⁹), et R la distance entre les deux chromophores. En conclusion, la relation précédente met en évidence que k_{ET}^{Dexter} est fonction d'un terme en $\exp(-2R/L)$.

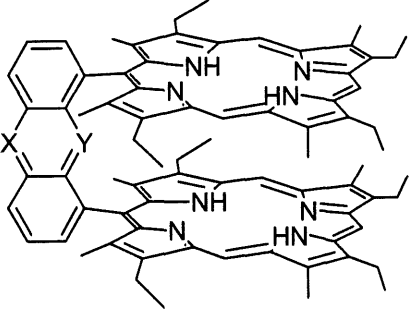
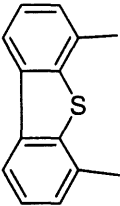
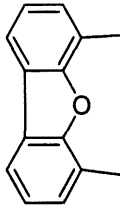
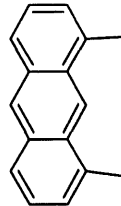
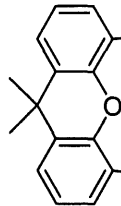
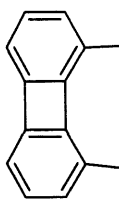
$$\text{R20 } J' = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \epsilon(\lambda) d\lambda \text{ avec } \int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \epsilon(\lambda) d\lambda = 1$$

3.2 Etude photophysique

3.2.1 Synthèse des chromophores

Nous avons choisi de mettre en œuvre une série de bisporphyrines maintenues face à face par cinq espaceurs rigides, la distance entre les deux atomes de carbone situés en position méso variant de 3,8 à 6,3 Å. Le Tableau 1 rappelle la nomenclature utilisée en fonction de chaque espaceur ainsi que les distances $C_{\text{méso}}-C_{\text{méso}}$ (Figure 19).

Tableau 1 : Les bisporphyrines bases libres étudiées lors du transfert d'énergie singulet-singlet.

					
$d(C_{\text{méso}}-C_{\text{méso}})$	H ₄ DPS 6,3 Å ⁵⁰	H ₄ DPO 5,53 Å ^{31,51}	H ₄ DPA 4,94 Å ³¹	H ₄ DPX 4,63 Å ⁵¹	H ₄ DPB 3,80 Å ³¹

La distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$ a été mesurée à partir d'études de diffraction des rayons-X (DPA, DPB, DPO et DPX) ou estimée (DPS) (Figure 19). Le choix de cette distance de référence est motivé par le fait que, même si les bisporphyrines sont des molécules flexibles en solution, la distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$ mesurée à l'état solide est probablement très peu différente de celle observée en solution. De plus, elle est également beaucoup moins sensible à la présence de métaux dans les cavités porphyriniques, contrairement à la distance centre à centre intermacrocyclique qui va fortement varier (voir chapitre 4.2.2)

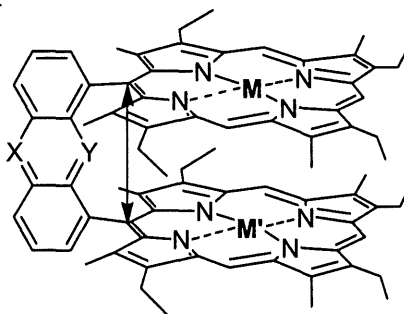


Figure 19 : Définition de la distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$.

La synthèse des bisporphyrines bases libres est bien décrite dans la littérature, ces systèmes face à face ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux par différents groupes de recherche tels que Chang,⁵²⁻⁵⁴ Nocera,^{51,55-60} Collman⁶¹ et Guilard.⁶²⁻⁶⁶ Une approche synthétique générale est donnée dans la Figure 20 pour l'ensemble des bisporphyrines visées, la synthèse du pyrrole tri-substitué et du 3,7-diéthyl-1,9-diformyl-2,8-diméthyl-dipyrrylméthane étant commune à l'ensemble des espaceurs.^{64,65,67}

Ainsi, depuis la synthèse des porphyrines Pacman publiée par Chang en 1983,^{52-54,68} et malgré les efforts fournis, 17 et 20 étapes sont actuellement nécessaires pour préparer H_4DPA et H_4DPB à partir des produits commerciaux,^{31,65,69} 14 étapes pour H_4DPX ⁵⁵ et H_4DPO .⁵⁶ Cependant des modifications notables ont été apportées à la synthèse originale de H_4DPS :^{70,71} l'étape de cyclisation (Figure 21, étape 2) a été améliorée par l'utilisation d'un oxydant différent, l'*o*-chloranil étant remplacé par du DDQ. Une autre méthode de purification ultime a été décrite : la purification de la bisporphyrine base libre est en général réalisée lors d'une chromatographie sur silice après métallation par le zinc. Le métal est ensuite éliminé en présence d'acide chlorhydrique.³¹ En réalité, le passage par $(Zn)_2DPS$ peut être évité en purifiant la bisporphyrine base libre sur une colonne d'alumine (cf partie expérimentale). Ces améliorations apportées à la synthèse de H_4DPS ont permis de réduire le nombre d'étapes de

purification (de 5 à 2) et ainsi d'augmenter la quantité de H₄DPS synthétisée (de 850 mg à 1,9 g) ainsi que la rendement de la dernière étape (de 18 à 21 %).

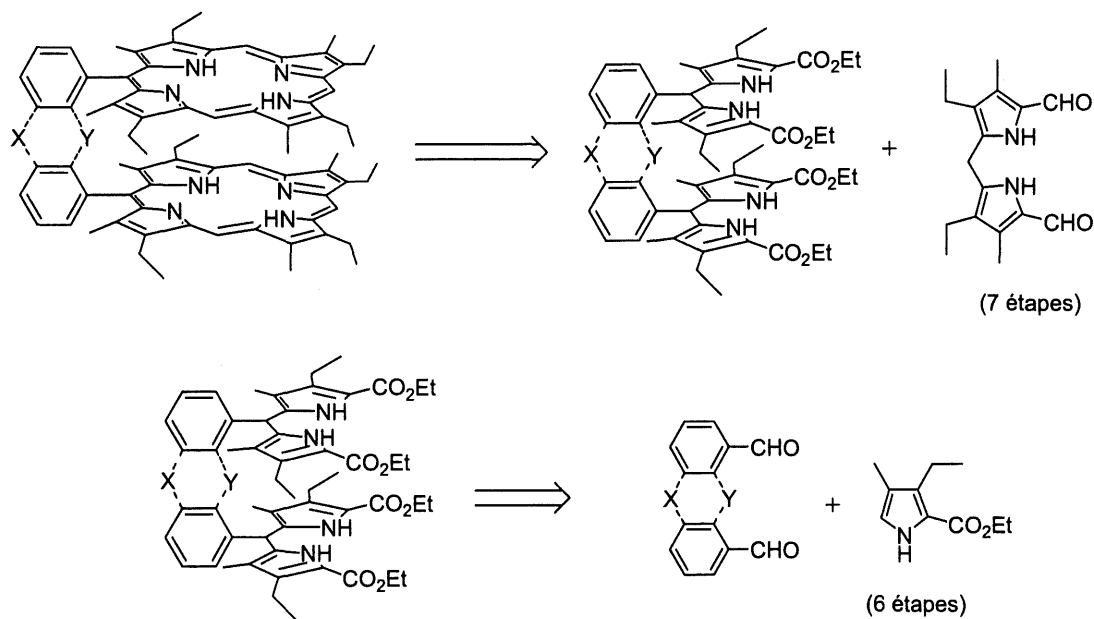


Figure 20 : Analyse rétrosynthétique des bisporphyrines.

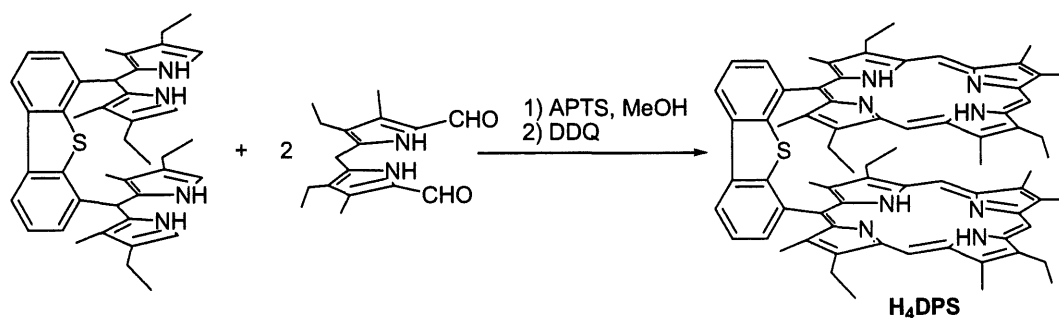


Figure 21 : Synthèse de H₄DPS.

Les bisporphyrines monométallées au zinc, respectivement (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB, (Zn)H₂DPO, (Zn)H₂DPX et (Zn)H₂DPS (Figure 15), sont obtenues après traitement des bisporphyrines bases libres en opposant 1 équivalent d'acétate de zinc à une molécule de précurseur (Figure 22).⁶³

Les complexes monogallium (Ga-OMe)H₂DPB, (Ga-OMe)H₂DPO, (Ga-OMe)H₂DPS et (Ga-OMe)H₂DPX (Figure 15) nécessaires pour mener à bien l'étude du transfert d'énergie singulet-

singulet sont obtenus après un traitement acide de la bisporphyrine gallium-zinc (Figure 22).³¹ La monométallation directe par le gallium ne conduisant pas à de bons résultats,⁷² nous avons tout d'abord protégé l'un des deux macrocycles par le zinc avant de métaller par réaction avec le trichlorure de gallium.

Les complexes biszinc $(Zn)_2DPA$, $(Zn)_2DPB$, $(Zn)_2DPO$, $(Zn)_2DPS$ et $(Zn)_2DPX$ ont été préparés par addition d'un excès d'acétate de zinc aux bisporphyrines bases libres correspondantes dans un mélange dichlorométhane/méthanol. Une chromatographie sur gel de silice suivie d'une recristallisation permettent d'isoler les complexes purs (Figure 15).

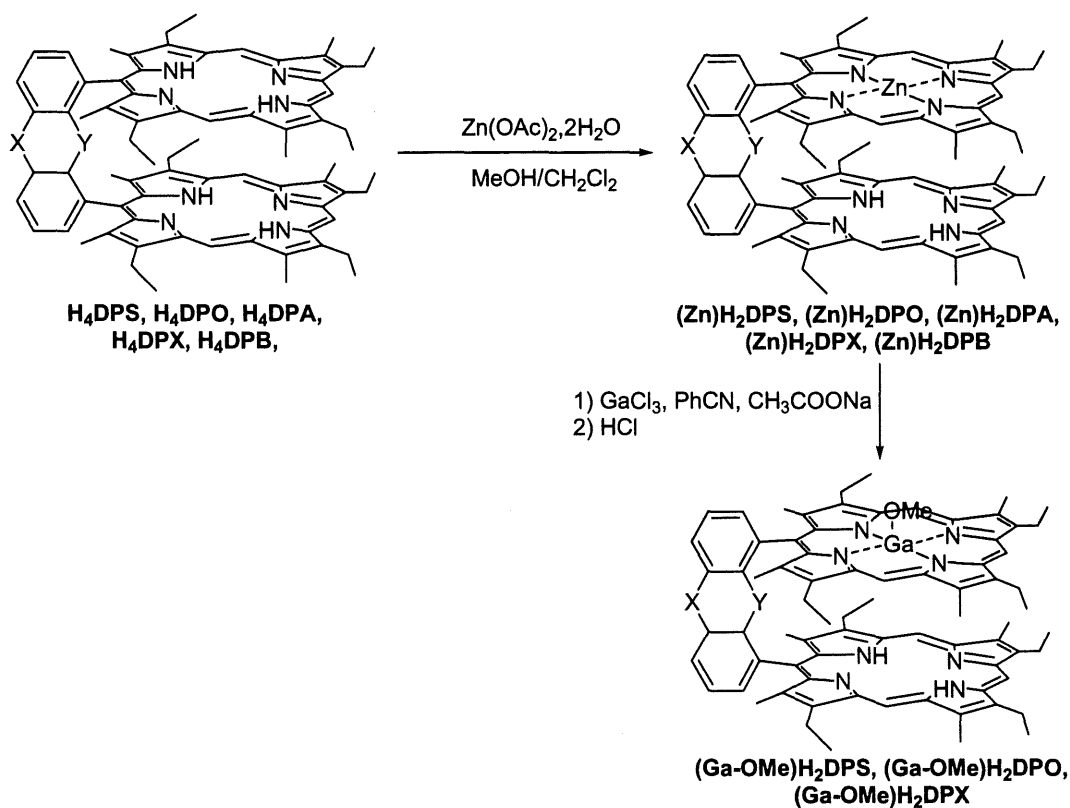


Figure 22 : Synthèse des complexes monométalliques de zinc et de gallium.

3.2.2 Spectres d'absorption

Les caractéristiques UV-Vis pour l'ensemble des molécules étudiées lors du transfert d'énergie singulet-singulet (Figure 15) sont regroupées dans le Tableau 2. Les spectres UV-Vis de la plupart des

bisporphyrines sont rassemblés dans la Figure 24 et la Figure 25. Ils sont comparés à 298 K à l'addition des spectres de deux monoporphyrynes de référence (Figure 23) tels que :

- les spectres de H₄DPO, H₄DPS et H₄DPX sont comparés à (2 x H₂P) (Figure 24),
- les spectres de (Zn)₂DPO, (Zn)₂DPS et (Zn)₂DPX sont comparés à (2 x (Zn)P) (Figure 24),
- les spectres de (Zn)H₂DPO, (Zn)H₂DPS et (Zn)H₂DPX sont comparés à (H₂P + (Zn)P) (Figure 25),
- les spectres de (Ga-OMe)H₂DPO, (Ga-OMe)H₂DPS et (Ga-OMe)H₂DPX sont comparés à (H₂P + (Ga-OMe)P) (Figure 25).

Les spectres des systèmes DPA et DPB sont décrits dans la thèse de F. Bolze.⁶³

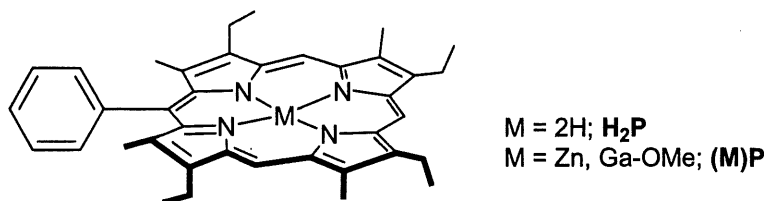


Figure 23 : Monoporphyryne de référence.

Les comparaisons effectuées à 298 K dans la Figure 24 entre les spectres UV-Vis des bisporphyrines et des monoporphyrynes, bases libres et homobimétalliques, ne permettent pas d'observer de recouvrements exacts. De manière générale, un déplacement de la bande de Soret vers des longueurs d'onde plus faibles suivant l'ordre P > DPS > DPO > DPA > DPX > DPB est accompagné d'une augmentation de la largeur des bandes. Ces observations, déjà décrites dans la littérature,^{35,52,73} sont en accord avec une augmentation des interactions entre les deux macrocycles lorsque la distance C_{més0}-C_{més0} diminue (DPS > DPO > DPA > DPX > DPB). Pour les bandes Q, les mêmes phénomènes sont observés mais on note des déplacements bathochromes. Le déplacement des bandes d'absorption (bande de Soret et bandes Q) est également accompagné par une diminution du coefficient d'absorption molaire ϵ telle que : 2 x P > DPS > DPO > DPA > DPX > DPB.

Les mêmes observations et conclusions sont faites pour les systèmes donneur/accepteur Zn/H₂ et Ga/H₂, dont les spectres sont comparés aux spectres obtenus en sommant la contribution de la monoporphyryne H₂P à celle de (M)P (M = Zn ou Ga) (Figure 25).

A 77 K, les spectres d'absorption de (Zn)H₂DPS et (Zn)H₂DPO sont mieux résolus et permettent ainsi de séparer les contributions de (Zn)P de celles de H₂P. La Figure 26A montre à titre d'exemple

les spectres UV-Vis de H_4DPS , $(Zn)_2DPS$ et $(Zn)H_2DPS$. Les spectres sont normalisés, le coefficient d'absorption molaire étant difficile à mesurer à basse température en raison de la contraction du solvant. Les sommes spectrales, $(0,5 H_4DPS + 0,5 (Zn)_2DPS)$ et $(0,5 H_4DPO + 0,5 (Zn)_2DPO)$, sont superposées aux spectres des bisporphyrines monométallées correspondantes, $(Zn)H_2DPS$ et $(Zn)H_2DPO$ respectivement. Ce résultat indique que les interactions entre les deux porphyrines sont plutôt faibles. Par comparaison, les spectres d'absorption de $(Zn)H_2DPA$, $(Zn)H_2DPX$ et $(Zn)H_2DPB$ ne sont pas bien résolus à basse température (Figure 26B, exemple de la série DPX), les interactions entre les deux macrocycles étant trop importantes.

En conclusion, plus les macrocycles sont proches, plus les spectres d'absorption des systèmes étudiés renvoient une image globale et ne peuvent plus être considérés comme correspondant à l'addition de deux chromophores distincts.

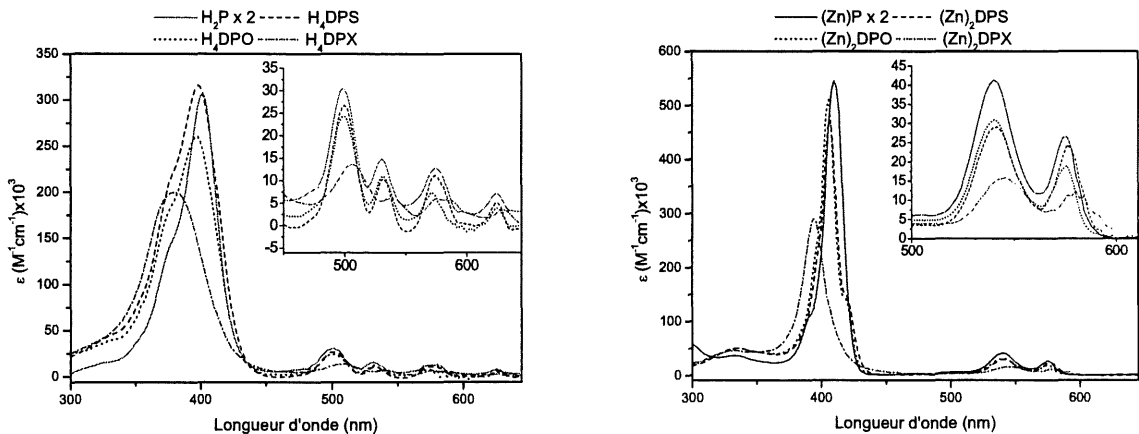


Figure 24 : Comparaison des spectres d'absorption des monoporphyries, $2 \times H_2P$ et $2 \times (M)P$, aux spectres des bisporphyries $(M)_2DPS$, $(M)_2DPO$ et $(M)_2DPX$, $M = H_2$ ou Zn (298 K, CH_2Cl_2).

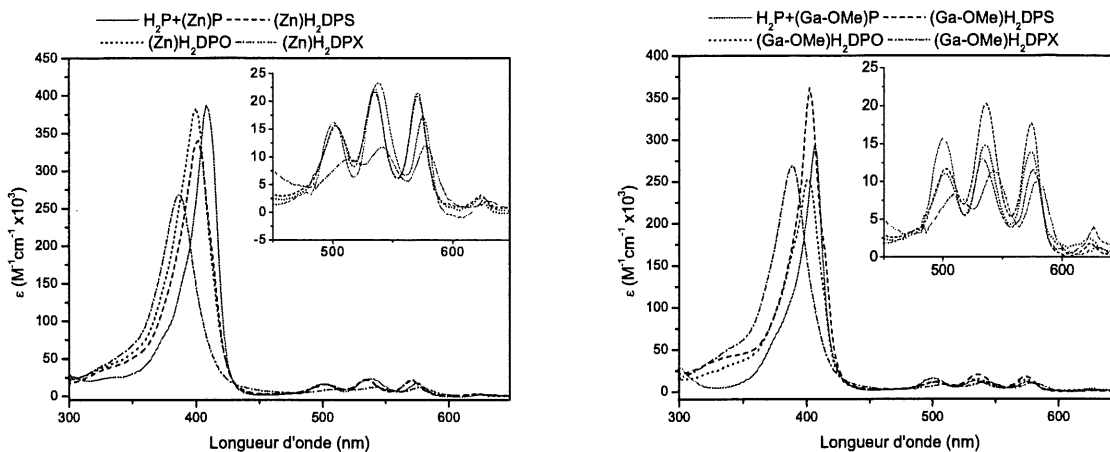


Figure 25 : Comparaison des spectres d'absorption des monophyrines ($H_2P + (M)P$) aux spectres des bisphyrines monométallées au zinc et au gallium (298 K, CH_2Cl_2).

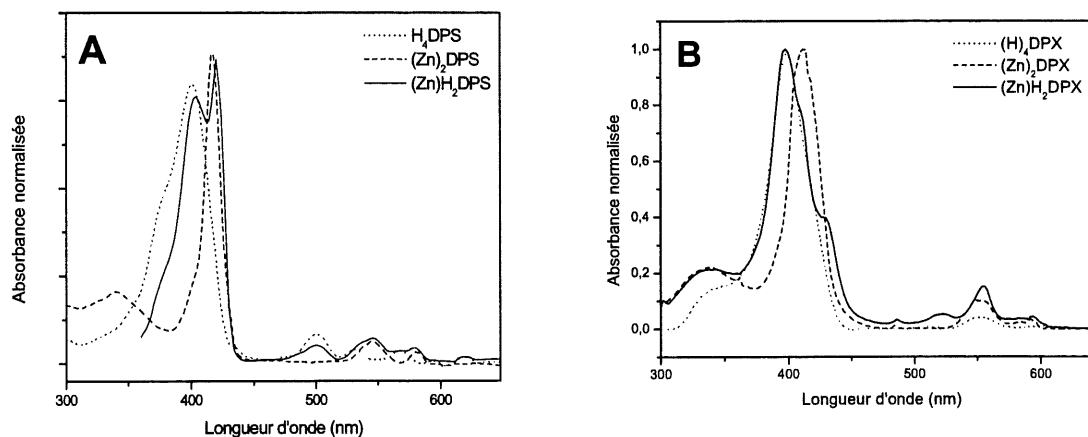


Figure 26 : Caractéristiques UV-Vis de H_4DPS , $(Zn)_2DPS$ et $(Zn)H_2DPS$ (A) et de H_4DPX , $(Zn)_2DPX$ et $(Zn)H_2DPX$ (B) (77 K, 2-MeTHF).

Tableau 2 : Caractéristiques UV-Vis des systèmes étudiés dans CH₂Cl₂ à 298 K.

Composé	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				
	Bande de Soret	Bandes Q			
H ₂ P	402 (154)	502 (15)	532 (8)	578 (6)	626 (4)
(Zn)P	410 (270)	540 (18)		576 (11)	
(Ga-OMe)P	408 (157)	538 (6)		576 (5)	
H ₄ DPS	398 (309,9)	502 (29,6)	536 (15,0)	570 (14,2)	622 (6,8)
(Zn)H ₂ DPS	402 (340,6)	502 (15,6)	534 (21,7)	570 (20,9)	624 (3,1)
(Zn) ₂ DPS	402 (473,6)	536 (32)		572 (29)	
(Ga-OMe)H ₂ DPS	402 (361,7)	502 (11,7)	536 (20,3)	574 (17,7)	622 (1,8)
H ₄ DPO	396 (260)	502 (24)	536 (12,0)	572 (1,1)	624 (5,0)
(Zn)H ₂ DPO	400 (383,5)	502 (15,7)	534 (22,2)	570 (21,6)	622 (2,7)
(Zn) ₂ DPO ¹⁷	400 (512)	534 (30,6)		571 (29,6)	
(Ga-OMe)H ₂ DPO	402 (252,7)	502 (11,0)	536 (14,8)	574 (13,9)	622 (2,8)
H ₄ DPA	395 (190,5)	506 (14,1)	539 (5,1)	578 (6,0)	631 (3,3)
(Zn)H ₂ DPA ⁴¹	399 (196,6)	507 (7,0)	539 (10,5)	575 (11,6)	630 (1,3)
H ₄ DPX	380 (200)	508 (12,0)	543 (5,4)	578 (6,0)	628 (3,3)
(Zn)H ₂ DPX	386 (268)	512 (9,5)	542 (11,7)	576 (12,0)	628 (2,0)
(Zn) ₂ DPX ¹⁷	389 (290)	541 (14,3)		576 (13,2)	
(Ga-OMe)H ₂ DPX	388 (269,4)	510 (8,4)	542 (11,4)	580 (10,4)	628 (1,4)
H ₄ DPB	379 (173,9)	511 (6,3)	540 (2,0)	580 (3,4)	632 (1,8)
(Zn)H ₂ DPB ⁴¹	388 (200,0)	518 (4,1)	542 (5,2)	581 (6,8)	633 (0,8)

3.2.3 Spectres d'émission

Les spectres d'émission ont été mesurés à 298 et 77 K dans le 2-MeTHF. Les rendements quantiques ainsi que les données spectroscopiques de fluorescence déterminés (Figure 15) sont rassemblés dans le Tableau 3. L'identité de chaque chromophore est vérifiée en superposant son spectre d'absorption à son spectre d'excitation. Un faible déplacement de Stoke de quelques nanomètres (différence entre les λ_{max} de la bande d'émission la plus basse en énergie et de la bande d'excitation la plus haute en énergie) ainsi que des temps de vie courts permettent d'attribuer l'émission à un phénomène de fluorescence.

A 298 K, la fluorescence du chromophore (Zn)P est caractérisée dans les spectres d'émission par deux bandes vers 580 et 630 nm et celle du chromophore H₂P se retrouve à environ 630 et 700 nm. A 77 K, on observe pour les composés biszinc une faible phosphorescence vers 725 nm : celle-ci est caractérisée par un déplacement de Stoke important (environ 150 nm).

Le déplacement bathochrome des maxima d'émission de P à DPB correspond au déplacement bathochrome de la bande d'absorption Q(0,0) : le déplacement de Stoke reste faible et constant (~ 3-8 nm) pour l'ensemble des molécules étudiées. A 77 K, la largeur des bandes d'émission diminue de même que les déplacements de Stoke (~ 1-5 nm).

Les rendements quantiques de H₄DPS et H₄DPO sont très comparables à ceux de (Zn)H₂DPS et (Zn)H₂DPO, respectivement. Ce résultat met en évidence l'absence de fortes interactions intramoléculaires entre les états excités. Dans le cas des espaceurs DPA, DPX et DPB, les rendements quantiques de l'ensemble des systèmes étudiés diminuent lorsque la distance C_{méso}-C_{méso} devient de plus en plus courte. Les valeurs les plus faibles sont donc obtenues avec l'espaceur DPB. Cette observation est caractéristique de l'augmentation d'interactions entre les chromophores.^{31,71}

Les données sur le rendement quantique des composés monométallés au zinc et au gallium sont à considérer avec précaution, la contribution du chromophore métallé étant très difficile à dissocier de celle du chromophore porphyrinique base libre. Les rendements quantiques correspondent donc à un chromophore global dont la réponse peut varier en fonction de la longueur d'onde choisie pour réaliser la mesure. Pour évaluer les constantes de vitesse de transfert k_{ET} , une estimation des rendements quantiques pour chaque chromophore a ainsi été réalisée et ces valeurs, répertoriées dans le Tableau 3, sont utilisées comme ordre de grandeur pour la suite de l'étude.

Tableau 3 : Caractéristiques photophysiques des systèmes étudiés.

Composé		Rendement quantique ^d		λ_{\max} (nm) ^e	
		298 K	77 K	298 K	77 K
P	Métal ou H				
	2H	0,0892	0,0862	629, 696	623, 690
	Zn ^b	0,0214	0,0266	580, 635	581, 639, 721
	Ga ^b	0,0173	0,0541	581, 637	579, 637, 718
DPS	4H	0,0887	0,0838	629, 697	623, 689
	Zn, 2H ^c	0,1070	0,0909	583, 628, 697	585, 622, 689
	2Zn ^b	0,0203	0,0226	581, 636	583, 643, 720
	Ga, 2H ^c	0,0788	0,1038	582, 629, 697	582, 622, 689
DPO	4H	0,0937	0,0786	628, 697	623, 691
	Zn, 2H ^c	0,0989	0,0639	631, 697	581, 622, 690
	2Zn ^b	0,0294	0,0347	580, 635	584, 643, 722
	Ga, 2H ^c	0,0909	0,0643	628, 697	621, 698
DPA	4H	0,020 ³⁰	0,044 ³⁰	634 ³⁰	624 ³⁰
	Zn, 2H ^c	0,1070	0,0882	585, 630, 698	620, 688
DPX	4H	0,0361	0,0643	635, 701	637, 702
	Zn, 2H ^c	0,0190	0,0707	587, 641, 704	588, 639, 707
	2Zn ^b	0,0115	0,0234	584, 643	595, 649, 721
	Ga, 2H ^c	0,0666	0,0271	588, 639, 705	588, 638, 708
DPB	4H	0,0040 ³⁰	0,012 ³⁰	641 ³⁰	636 ³⁰
	Zn, 2H ^c	0,053	0,0392	623, 690	617, 693
	2Zn ^b	0,006	0,0108	643	607, 659, 733

a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 500$ nm

b) $\lambda_{\text{excitation}} = 540$ nm

c) Rendement quantique total (pour (M)P (M = Zn ou Ga) et H₂P), approximativement 85 % de l'absorbance est due à H₂P

- d) L'incertitude sur le rendement quantique est $\pm 10\%$.
- e) L'incertitude sur la longueur d'onde λ_{\max} est ± 1 nm.

Les spectres de fluorescence des bisporphyrines monométallées montrent également une forte diminution de l'intensité de l'émission du chromophore $(Zn)P$ par rapport au chromophore H_2P (Figure 27). Un exemple de spectres obtenus pour l'espaceur DPS est donné dans la Figure 28. Ces spectres sont caractéristiques d'un phénomène de fluorescence, c'est à dire d'émissions associées à des transitions $S_1 \rightarrow S_0$. La Figure 28 met en évidence que le spectre d'émission de $(Zn)H_2DPS$ est peu différent du spectre d'émission de H_4DPS . La faible contribution de $(Zn)P$ montre l'efficacité du transfert singulet-singulet entre le niveau S_1 du chromophore $(Zn)P$ et le niveau S_1 de H_2P . Nous avons estimé l'efficacité du transfert à 90 % pour le système $(Zn)H_2DPS$. Pour les systèmes DPX et DPB, la comparaison entre les spectres d'émission des espèces Zn/H_2 et H_2/H_2 est similaire : disparition presque totale de la contribution de $(Zn)P$ au profit de H_2P .

En conclusion, la difficulté de détection du pic 0-0 de fluorescence de $(Zn)P$ dans une bisporphyrine monométallée au zinc, même à 77 K, traduit un transfert d'énergie singulet-singulet efficace du donneur, $(Zn)P$, à l'accepteur, H_2P . La diminution de l'intensité de la fluorescence du chromophore $(Ga)P$ est également observée dans les bisporphyrines monométallées au gallium.

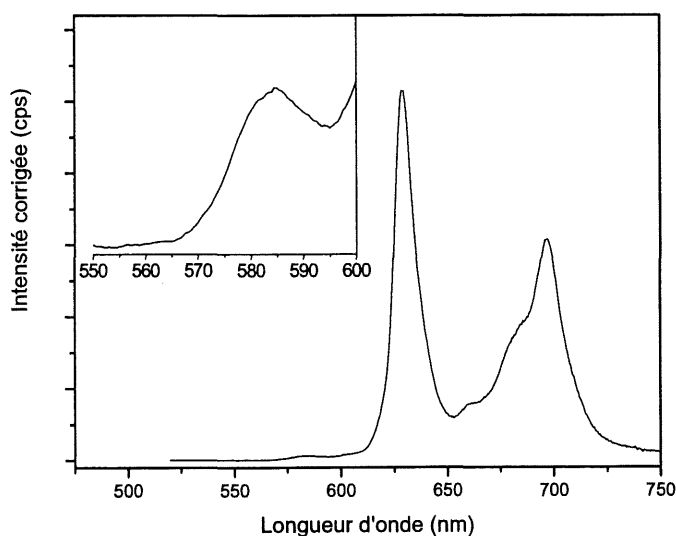


Figure 27 : Spectres de fluorescence de $(Zn)H_2DPS$ à 298 K dans le 2-MeTHF avec un agrandissement de la zone correspondant à la fluorescence du chromophore $(Zn)P$.

Le zinc et le gallium désactivent la fluorescence de *P*. Cet effet d'atome lourd intramoléculaire est d'autant plus important que l'émission du chromophore H_2P est performante. Par exemple, pour les systèmes *P*, DPS, DPO, le rendement quantique varie d'environ 0,08 pour les bisporphyrines bases libres à 0,02 pour les porphyrines métallées (Zn_2). Cette différence est plus faible dans le cas des systèmes DPA ou DPB qui présentent d'importantes interactions entre les deux porphyrines. La désactivation observée pour les bisporphyrines bases libres est alors dominée par des processus collisionnels. Pour les bisporphyrines métallées, la présence d'un métal contribue à rigidifier le macrocycle et diminue ainsi ces processus.

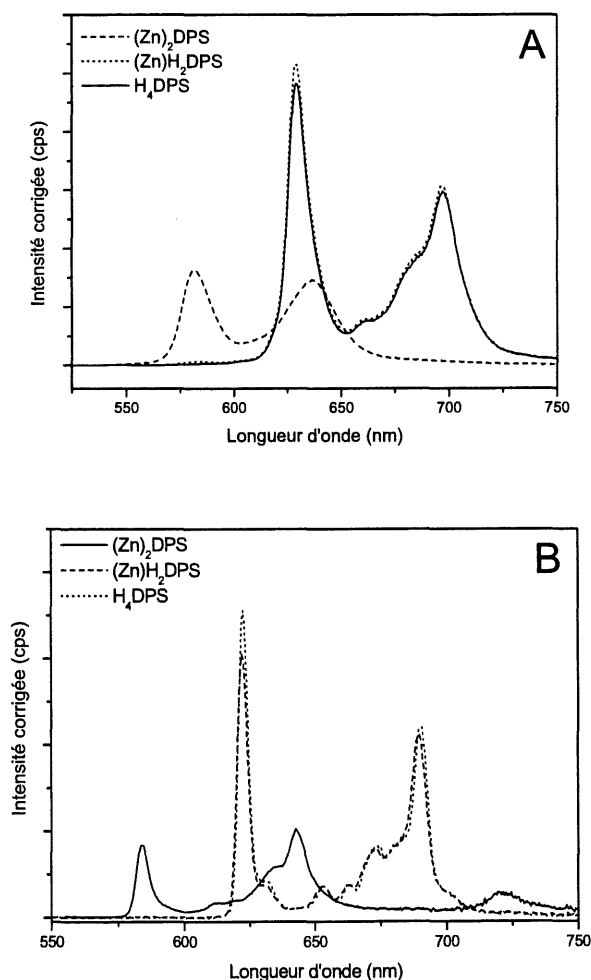


Figure 28 : Spectres de fluorescence de H_4DPS , $(Zn)H_2DPS$ et $(Zn)_2DPS$ à 298 K (A) et 77 K (B) (2-MeTHF, 500 nm).

En conclusion, l'étude des spectres d'émission a mis en évidence deux groupes de dérivés en fonction de la nature des espaceurs étudiés : DPO/DPS et DPA/DPB/DPX. Nous allons par la suite conforter cette observation lors de l'étude du transfert d'énergie singulet-singulet.

3.3 Etude du mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet

L'étude du mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet nécessite le calcul des constantes de vitesse de transfert k_{ET} à partir des rendements quantiques ou des temps de vie (relation R13).

3.3.1 Evaluation des k_{ET} à partir des rendements quantiques

Le calcul des rendements quantiques nécessite qu'expérimentalement plusieurs bandes soient prises en considérations (relations R21 et R12). Ainsi, il faut estimer les absorbances de chaque chromophore à partir du spectre d'absorption UV-Vis mais aussi déterminer la contribution du chromophore métallé (M)P qui se superpose à celle du chromophore H_2P au niveau de la bande du spectre d'émission mesurée vers 580 nm. Pour cette raison, cette méthode apparaît donc peu précise.

$$\mathbf{R21} \quad k_{ET} = \left(\frac{1}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^0} \right) \times \frac{\Phi_F^0}{\tau_F^0}$$

Φ_F est le rendement quantique du donneur dans le système donneur/accepteur. τ_F^0 et Φ_F^0 sont la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence du donneur dans un système sans transfert. Ces valeurs sont mesurées en utilisant des bisporphyrines homobimétalliques donneur/donneur comme références.

Le Tableau 4 résume les résultats obtenus à 77 K pour (Zn)H₂DPS, (Zn)H₂DPO, (Zn)H₂DPA et (Zn)H₂DPX. Pour l'espaceur DPB, le signal correspondant à l'émission du chromophore (Zn)P est trop faible pour être considéré.

Tableau 4 : Constantes de vitesse de transfert d'énergie singulet-singulet k_{ET} calculées à partir des rendements quantiques (77 K, 2Me-THF).

Composé	(Zn)H ₂ DPS	(Zn)H ₂ DPO	(Zn)H ₂ DPA	(Zn)H ₂ DPX
k_{ET} (ns ⁻¹)	3,2	0,9	2,4	5,8

En conclusion, même si le calcul de k_{ET} est peu précis, cette méthode permet tout de même d'estimer que les constantes de transfert sont de l'ordre de quelques ns⁻¹.

3.3.2 Détermination des k_{ET} à partir des temps de vie

3.3.2.1 Présentation des spectres résolus dans le temps

La Figure 29 et la Figure 30 montrent un exemple de spectre résolu dans le temps pour H₄DPS. L'intensité de la fluorescence du chromophore est enregistrée en fonction du temps. Le spectre de la lampe, l'une des caractéristiques de l'appareil, est obtenu en enregistrant un spectre à la même longueur d'onde que la lumière excitatrice, la cellule de mesure contenant uniquement le solvant. Les particules en suspension dans la cellule sont alors suffisantes pour que le détecteur enregistre un signal lié à la durée du pulse de la lampe. Ce signal est ensuite utilisé pour déconvoluer le spectre de l'échantillon afin d'en extraire le signal lié à la fluorescence du chromophore et éliminer ainsi la contribution de la lampe.

La Figure 30 en échelle logarithmique permet une visualisation rapide du résultat : l'allure linéaire du signal nous permet de prédire une décroissance mono exponentielle et donc une durée de vie unique.

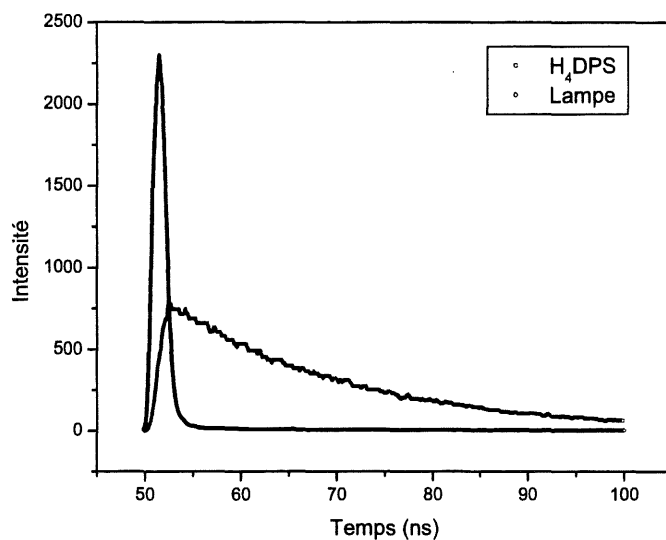


Figure 29 : Spectre résolu dans le temps de H₄DPS
(2Me-THF, 77 K, $\lambda_{\text{excitation}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{émission}} = 630 \text{ nm}$).

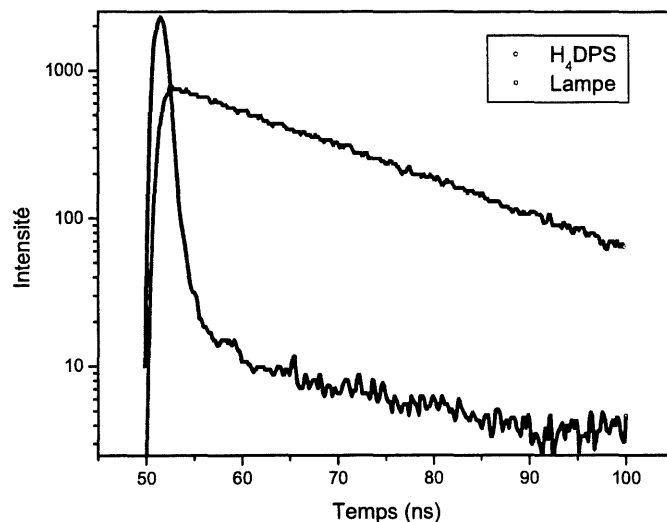


Figure 30 : Spectre résolu dans le temps de H₄DPS en échelle logarithmique
(2Me-THF, 77 K, $\lambda_{\text{excitation}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{émission}} = 630 \text{ nm}$).

Le constructeur du chronophotomètre PTI Timemaster Model TM-3 (Université de Sherbrooke) donne une limite inférieure de 0,1 ns pour la mesure des temps de vie (pulse $\approx 1500 \text{ ps}$). Nous avons vérifié cette limite en réalisant des mesures complémentaires avec un équipement plus performant : le temps de vie du chromophore (Zn)*P* de la bisporphyrine (Zn)H₂DPA est de 0,13 ns, une valeur

retrouvée sur les deux appareils. La Figure 31 montre un exemple de spectre résolu dans le temps mesuré à l'Université d'Ottawa. Le pulse, d'environ 35 ps, est beaucoup plus court.

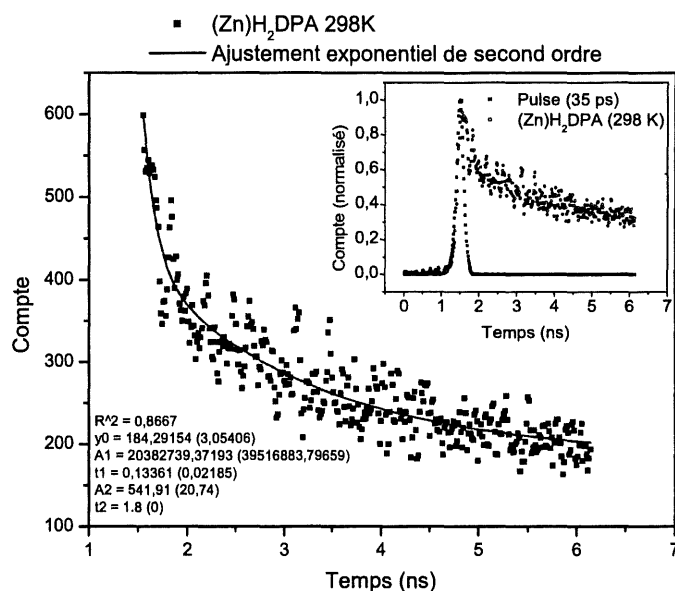


Figure 31 : Spectre résolu dans le temps de $(\text{Zn})\text{H}_2\text{DPA}$ avec un pulse de 35 ps de largeur à la mi-hauteur.

3.3.2.2 Résultats

La mesure des temps de vie à l'aide d'un chronophotomètre est une méthode qui permet de discriminer le chromophore $(\text{Zn})P$ de H_2P . Cette mesure demeure pourtant délicate, le signal étant faible et les temps de vie courts. Pour la mener à bien, chaque mesure a été répétée plusieurs fois avec des solutions différentes. Pour les bisporphyrines M/H_2 , seul le temps de vie du donneur $(M)P$ ($M = \text{Ga}, \text{Zn}$) a été étudié : celui-ci est utilisé pour les calculs des constantes de transfert d'énergie (Tableau 5).

L'analyse des temps de vie permet de retrouver les comportements observés à partir des spectres d'émission (Tableau 5) :

- Les temps de vie du chromophore H_2P dans les espèces H_2P , $(\text{Zn})\text{H}_2\text{DPS}$ et $(\text{Zn})\text{H}_2\text{DPO}$ sont très proches. Cette observation rend compte des faibles interactions qui existent entre les deux porphyrines face à face qui se comportent comme deux chromophores isolés. Pour $(\text{Zn})\text{H}_2\text{DPA}$,

(Zn)H₂DPX et (Zn)H₂DPB, une diminution importante de τ_F du chromophore H₂P par rapport à $\tau_F(\text{H}_2\text{P})$ caractérise l'augmentation des interactions désactivantes entre les macrocycles.

- Le métal désactive la fluorescence de P : les durées de vie de fluorescence des bisporphyrines biszinc sont plus courtes que celles des bases libres correspondantes pour toutes les molécules étudiées.
- La contribution de la fluorescence de (M)P à l'émission des dérivés M/H₂ (M = Zn ou Ga) est presque nulle : elle est caractérisée par une durée de vie de fluorescence très courte (de 0,2 à 0,05 ns).

De plus, les mesures effectuées à 77 K ont permis d'observer une augmentation des temps de vie pour la plupart des systèmes étudiés (Tableau 5). Elles sont également de meilleure qualité : les bandes sont mieux résolues et le signal plus intense, surtout pour les bisporphyrines M/H₂.

La relation R22 est utilisée pour le calcul des constantes de transfert d'énergie singulet-singulet k_{ET} des bisporphyrines monométallées à partir des temps de vie du donneur, c'est à dire le chromophore (M)P.

$$\text{R22 } k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_F^0} \right)$$

τ_F représente le temps de vie du chromophore (Zn)P, τ_F^0 le temps de vie d'un composé de référence qui ne présente aucun transfert d'énergie. (Zn)₂DPB, (Zn)₂DPO, (Zn)₂DPS et (Zn)₂DPX ont été choisis comme références des bisporphyrines monométallées Zn/H₂ correspondantes, (Zn)P comme référence de (Zn)H₂DPA. Les bisporphyrines Ga/H₂ ont été étudiées en utilisant comme référence la monoporphyryne de gallium, (Ga-OMe)P. En effet, les bisporphyrines bis-gallium ne peuvent servir de référence car elles présentent une double fluorescence qui est caractérisée par deux λ_{\max} et deux τ_F .^{31,74}

Les constantes de transfert d'énergie singulet-singulet ainsi calculées sont données dans le Tableau 5. Les valeurs de k_{ET} augmentent si la distance C_{més0}-C_{més0} entre le donneur et l'accepteur diminue. A 77 K, on aura ainsi par exemple : $k_{ET} (\text{ns}^{-1}) = 4,6 (\text{Zn})\text{H}_2\text{DPS} < 5,9 (\text{Zn})\text{H}_2\text{DPO} < 7,2 (\text{Zn})\text{H}_2\text{DPA} < 10,9 (\text{Zn})\text{H}_2\text{DPX} < 15,4 (\text{Zn})\text{H}_2\text{DPB}$. Le même comportement est observé à 298 K ainsi que pour les composés au gallium, (Ga)H₂DPS, (Ga)H₂DPO et (Ga)H₂DPX.

La constante de transfert k_{ET} de (Zn)H₂DPB (20,8 ns⁻¹) est la plus élevée pour des systèmes bisporphyrines β -substitués. Un tableau comparant ces données avec celles de la littérature est donné

dans l'annexe (Annexe 8.7). En effet, dans le cas de (Zn)H₂DPB, les macrocycles sont les plus proches et donc le transfert le plus performant.

Tableau 5 : Caractéristiques du transfert d'énergie singulet-singulet pour les systèmes étudiés.

Composé		Temps de vie (ns) ^b		k _{ET} (ns ⁻¹)	
Macrocycle	Métal ou H	298 K	77 K	298 K	77 K
P	2H	17,3	23,3		
	Zn	1,70	1,94		
	Ga	1,84	3,2		
DPS	4H	18,0	23,6 ³¹		
	Zn, 2H ^c	0,19	0,19	4,7	4,6
	2Zn	1,95	1,85		
	Ga, 2H ^c	0,24	0,20	3,7	4,8
DPO	4H	18,5	20,7 ³¹		
	Zn, 2H ^c	0,18	0,16	5,0	5,9
	2Zn	1,69	2,01		
	Ga, 2H ^c	0,09	0,16	11	6,0
DPA	4H	13,7	24 ³¹		
	Zn, 2H ^c	0,14	0,13	6,4	7,2
DPX	4H	14,1	17,0 ³¹		
	Zn, 2H ^c	0,10	0,09	9,8	10,9
	2Zn	1,73	1,94		
	Ga, 2H ^c	0,14	0,14	6,4	7,0
DPB	4H	11,7	17,0 ³¹		
	Zn, 2H ^c	0,05	0,06	20,8	15,4
	2Zn	0,63	1,80		

a) dans le 2-MeTHF

- b) L'incertitude sur le temps de vie est de $\pm 10\%$.
 c) temps de vie de la porphyrine métallée (M)P

L'efficacité du transfert d'énergie singulet-singulet $\Phi_T\%$ a été calculée à partir de la relation R17. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 6. En général, le transfert est plus efficace à basse température (77 K) avec des valeurs du rendement comprises entre 90 à 97 %.

Tableau 6 : Efficacité du transfert singulet-singulet.

Composé		$\Phi_T\%$ (%)	
Macrocycle	Métal ou H	298 K	77 K
DPS	Zn, H ₂	90,3	89,7
	Ga, H ₂	87,0	93,7
DPO	Zn, H ₂	89,3	92,0
	Ga, H ₂	95,1	95,0
DPA	Zn, H ₂	91,8	93,3
DPX	Zn, H ₂	94,2	95,4
	Ga, H ₂	92,4	95,6
DPB	Zn, H ₂	92,0	96,7

3.3.3 Calcul des constantes de vitesse du transfert d'énergie : nos conclusions

Le calcul des constantes de vitesse du transfert d'énergie k_{ET} a été réalisé selon deux méthodes. La méthode utilisant les rendements quantiques donne un ordre de grandeur des valeurs (quelques ns⁻¹). L'utilisation des temps de vie pour le calcul de k_{ET} a ensuite permis de les déterminer plus précisément.

Les conclusions tirées de l'ensemble des résultats détaillés dans le Tableau 4 et le Tableau 5 sont les suivantes :

- 1) A 77 K, les données sont de meilleure qualité, les signaux de fluorescence devenant plus intenses et étroits. Cette température permet également d'isoler la contribution du chromophore (Zn)P dans le spectre d'une bisporphyrine Zn/H₂.

2) Les tendances observées lors de la mesure des temps de vie de fluorescence et des rendements quantiques sont en accord : τ_F et Φ_F varient dans le même sens.

3) Il existe une relation entre k_{ET} et la distance $C_{més0}-C_{més0}$: quand la distance diminue, k_{ET} augmente.

4) Dans la limite des incertitudes, k_{ET} ne dépend pas de la nature du métal (Zn vs. Ga).

3.3.4 Etude du mécanisme de transfert

Pour déterminer le mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet, deux diagrammes théoriques ont tout d'abord été tracés : ils représentent le comportement théorique d'un chromophore dans les coordonnées de Förster (Figure 32A, k_{ET} en fonction de $1/R^6$) et de Dexter (Figure 32B, k_{ET} en fonction de $\exp(-2R/4,8)$). Ils ont été obtenus en intégrant des données aléatoires dans les équations de Förster (relation R18) et de Dexter (relation R19).

Les produits dont le transfert d'énergie suit un mécanisme de type Förster (en rouge) seront caractérisés par un comportement linéaire dans les coordonnées de Förster (Figure 32A), et réciproquement pour le mécanisme de Dexter (en bleu) (Figure 19B).

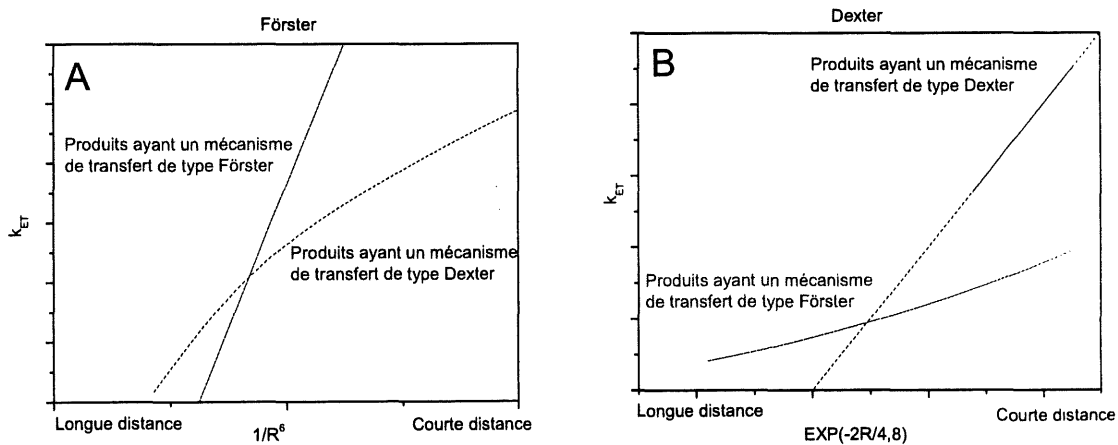


Figure 32 : Comportement théorique en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B).

La Figure 33 et la Figure 34 montrent les résultats expérimentaux obtenus à 298 K et 77 K pour les systèmes (Zn)H₂DPS, (Zn)H₂DPO, (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPX et (Zn)H₂DPB.

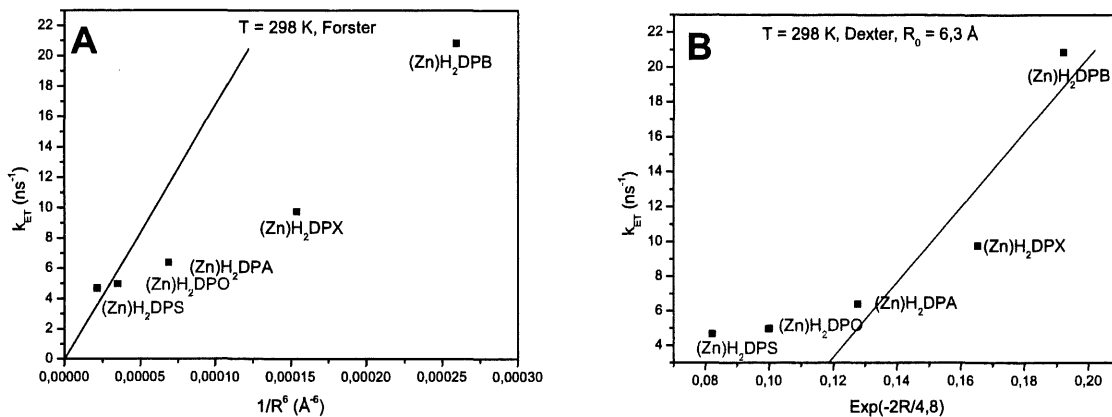


Figure 33 : Comportements expérimentaux en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B) (2-MeTHF, 298 K).

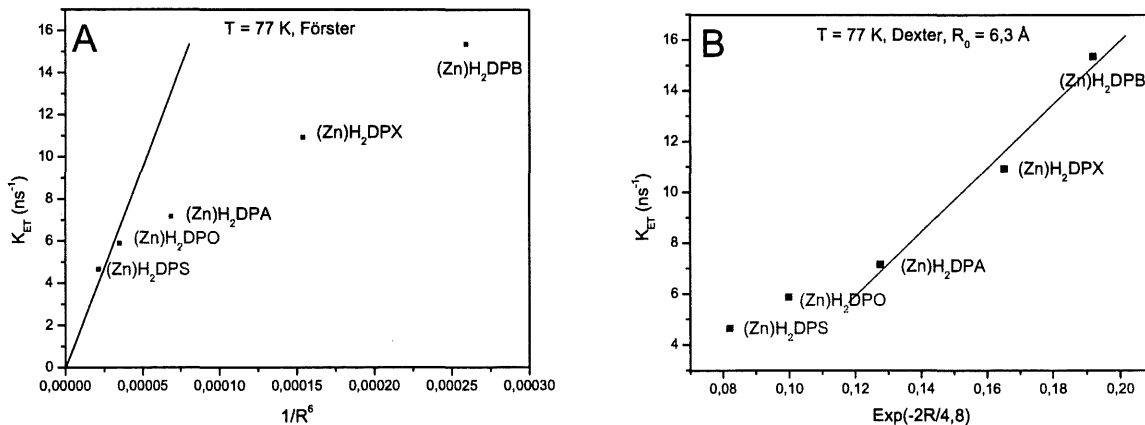


Figure 34 : Comportements expérimentaux en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B) (2-MeTHF, 77 K).

En coordonnées de Förster, les points correspondants à (Zn)H₂DPO, (Zn)H₂DPS sont alignés suivant une droite qui passe par l'origine, le transfert étant nul lorsque la distance est infinie (Figure 33A et Figure 34A). Le transfert d'énergie pour ces deux espaceurs suit donc un mécanisme de type

Förster. Dans les coordonnées de Dexter, les points correspondants à (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB et (Zn)H₂DPX sont alignés suivant une droite qui coupe l'axe des abscisses au point $R_0 = 5-6 \text{ \AA}$ (Figure 33B et Figure 34B). Cette distance R_0 déterminée expérimentalement correspond à la distance à partir de laquelle le mécanisme de Dexter n'opère plus.

La comparaison entre les diagrammes théoriques et expérimentaux permet d'attribuer un mécanisme dominant pour l'ensemble des bisporphyrines monométallées étudiées. Le transfert d'énergie de (Zn)H₂DPO et (Zn)H₂DPS est donc contrôlé par un mécanisme dominant de type Förster (mécanisme à longue distance) alors que celui de (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB et (Zn)H₂DPX est dominé par un mécanisme de transfert de type Dexter. Cette étude a également permis de trouver une distance limite R_0 comprise entre 5-6 Å à partir de laquelle le mécanisme de Dexter, un processus intervenant à courte distance, ne rend plus compte du phénomène.

3.3.5 Porphyrines β - ou méso-substituées

Le tableau donné dans l'annexe 8.7 regroupe les constantes de transfert d'énergie singulet-singulet pour divers systèmes bisporphyriniques associant dans une même molécule une porphyrine de zinc et une porphyrine base libre.⁷⁵⁻⁸¹ L'analyse de ces données permet de définir deux familles de molécules : les bisporphyrines β -substituées, (Zn)H₂DPB étant la molécule qui présente le transfert le plus performant, et les bisporphyrines méso-substituées. Pour ces deux familles, les transferts les plus performants sont observés dans des systèmes associant des porphyrines méso-substituées, une observation déjà faite par J. S. Lindsey et collaborateurs.²

En effet, la symétrie des orbitales moléculaires HOMO de ces deux types de porphyrine est très différente.^{3,37,82,83} Ainsi l'orbitale HOMO des porphyrines méso-substituées est de symétrie a_{2u} alors qu'elle est de symétrie a_{1u} pour les β -substituées. Les représentations énergétiques sont données dans la Figure 35. Elles permettent de visualiser la présence de densité électronique sur les atomes de carbone en position méso pour la symétrie a_{2u} et la présence de points nodaux sur ces mêmes atomes dans le cas de la symétrie a_{1u} .

Par conséquent, le transfert via les liaisons dans le cas de systèmes méso-substitués est possible alors que l'absence de densité électronique sur les atomes de carbone pontant le rend difficile pour les

systèmes β -substitués. Cette information est déterminante pour définir le type de mode de transfert qui intervient lors d'un mécanisme de Dexter (Figure 18). Ainsi, pour les bisporphyrines β -substituées, seul le recouvrement des orbitales π permet de réaliser un transfert d'énergie selon un mécanisme de Dexter. Un échange électronique entre les orbitales HOMO du donneur et de l'accepteur ne peut être envisagé car l'orbitale HOMO (de symétrie a_{2u}) n'est pas localisée sur les atomes de carbone en position méso.

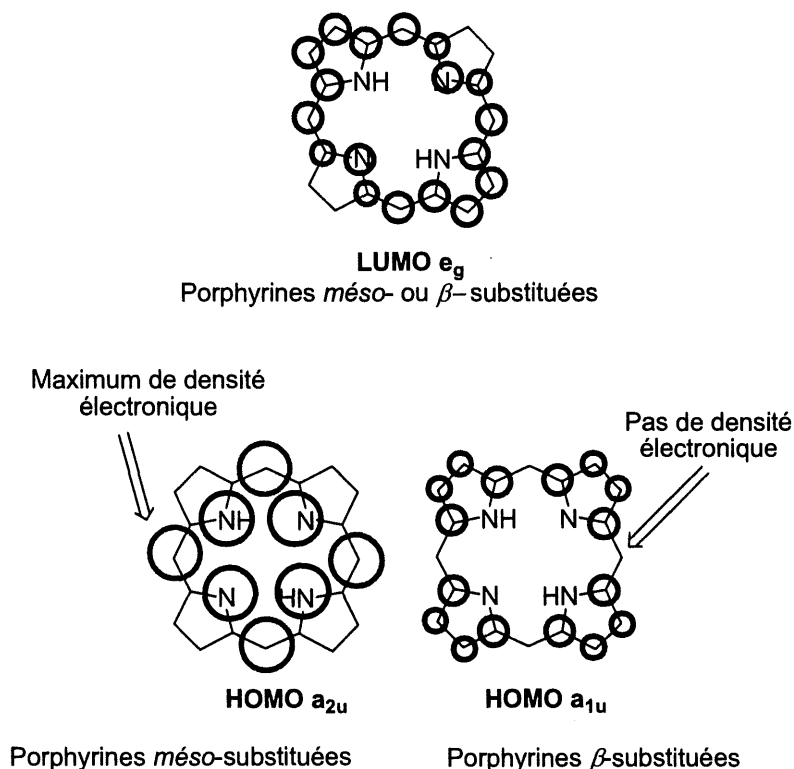


Figure 35 : Représentation énergétique des orbitales HOMO (a_{2u} et a_{1u}) et LUMO (e_g) pour des porphyrines *méso*- ou β -substituées.

3.4 Vers de nouveaux chromophores pour l'étude du transfert d'énergie singulet-singulet

Afin de compléter notre étude sur le mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet, nous avons réalisé la synthèse, la caractérisation et l'analyse photophysique de deux porphyrines reliées par un espaceur de type calix[4]arène. Le dérivé biszinc a également été étudié. Une partie de la synthèse a

été effectuée par J. P. Tremblay, étudiant au baccalauréat (B.Sc.) dans le laboratoire du Professeur P. D. Harvey, à l'Université de Sherbrooke.

3.4.1 Synthèse des bisporphyrines calix[4]arène

3.4.1.1 Rappels bibliographiques

La synthèse d'architectures moléculaires formées par deux porphyrines reliées par un espaceur de type calix[4]arène ouvre de nouvelles perspectives dans la chimie hôte-invité, en catalyse ou encore pour la mise au point de détecteurs.⁸⁴⁻⁹² Ainsi quelques équipes de recherche ont déjà réalisé la synthèse de bisporphyrines calix[4]arène :

- Plusieurs auteurs utilisent des systèmes où les porphyrines sont liées au calix[4]arène par une chaîne carbonée plus ou moins souple. La synthèse consiste alors à lier les porphyrines à l'unité calix[4]arène par des réactions de couplage.^{87,88,92}
- Weiss et collaborateurs ont effectué les premières synthèses de bisporphyrines maintenues par deux espaceurs calix[4]arène par condensation de deux unités dipyrrométhane avec deux unités calix[4]arène diformyle dans des conditions de haute dilution.⁹⁰ Dudic et collaborateurs ont synthétisé une porphyrine méso-substituée en trans par deux calix[4]arènes monoformyle suivant la même méthodologie : condensation du calix[4]arène monoformyle avec deux dipyrrométhanes ou un mélange aldéhyde/pyrrole.⁹³
- Arimura et collaborateurs ont par ailleurs décrit une bisporphyrine pontée par un espaceur calix[4]arène en condensant une unité calix[4]arène diformyle, deux unités dipyrrométhane et un aldéhyde.⁹⁴ Cette molécule, décrite dans la Figure 36, possède une structure très proche de notre molécule cible. En effet elle présente une liaison directe entre le calix[4]arène et le carbone méso de la porphyrine, ainsi que des substituants en position β et méso.

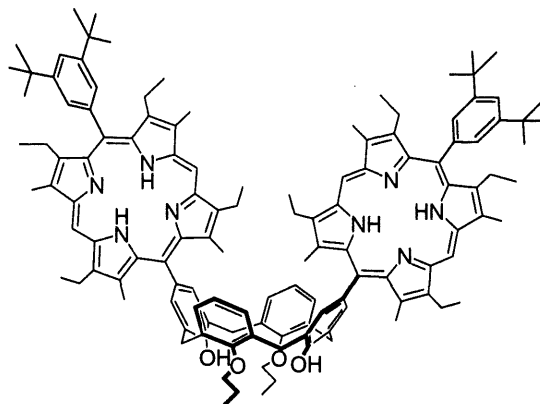


Figure 36 : calix[4]arène β - et méso-substitué.⁹⁴

Nous avons adopté une autre approche pour synthétiser une bisporphyrine calix[4]arène β -substituée. En effet, les macrocycles porphyriniques sont assemblés à l'unité calix[4]arène selon la même méthodologie que celle développée par Chang et collaborateurs.⁵³

3.4.1.2 Synthèse d'une bisporphyrine pontée par un espaceur calix[4]arène

La synthèse du 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-pyrrolyl)méthyl]-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène **2** a été réalisée au départ du 5,17-diformyl-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène **1** par condensation en milieu acide avec deux équivalents de 4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-2-formyl-pyrrole. L'espaceur calix[4]arène dialdéhyde **1** ainsi que le pyrrole ester ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature (Figure 37).^{95,96} Le tétrapyrrole ester **2** est obtenu avec un rendement de 55 %. Les groupes ester sont ensuite saponifiés en présence de soude dans le diéthylène glycol à 120°C puis décarboxylés à 160°C (Figure 38). Un contrôle rigoureux de la température est nécessaire pour éviter le retournement du calix[4]arène et la perte de sa conformation cône. Le 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-pyrrolyl)méthyl]-25,26,27,28-tétrapropoxy-calix[4]arène **3** est obtenu avec un rendement de 85 %. Sa réaction avec le 3,3'-diéthyl-5,5'-diméthyl-4,4'-diméthyl-2,2'-dipyrrolylméthane⁶⁵ en milieu acide (APTS) permet d'obtenir le bis-porphyrinogène qui est oxydé en présence de DDQ (Figure 38). Le 5,17-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]-25,26,27,28-tétrapropoxy-calix[4]arène **4** est obtenu sous forme d'une poudre rouge foncée avec un rendement de 4 %. Ce faible rendement s'explique par l'existence de réactions parallèles qui conduisent à la formation d'une monoporphyrine, la 2,8,13,17-tétraéthyl-

3,7,12,18-tétraméthylporphyrine. Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer le rendement de la réaction mais sans succès. Cependant une possibilité non réalisée faute de temps serait d'effectuer l'addition de l'APTS plus lentement, c'est à dire à l'aide d'une pompe péristaltique par exemple.

Le complexe biszinc, le 5,17-bis[zinc(II)-5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène 5, est formé quantitativement après traitement de la base libre 4 par une solution méthanolique de diacétate de zinc (Figure 39).

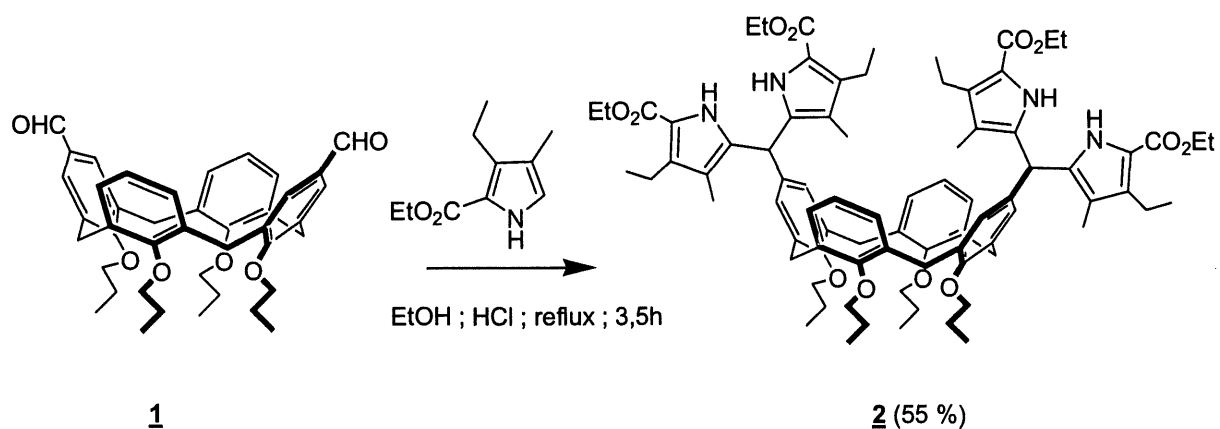


Figure 37 : Synthèse du 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-pyrrolyl)méthyl]-25,26, 27, 28-tétrapropoxycalix[4]arène 2.

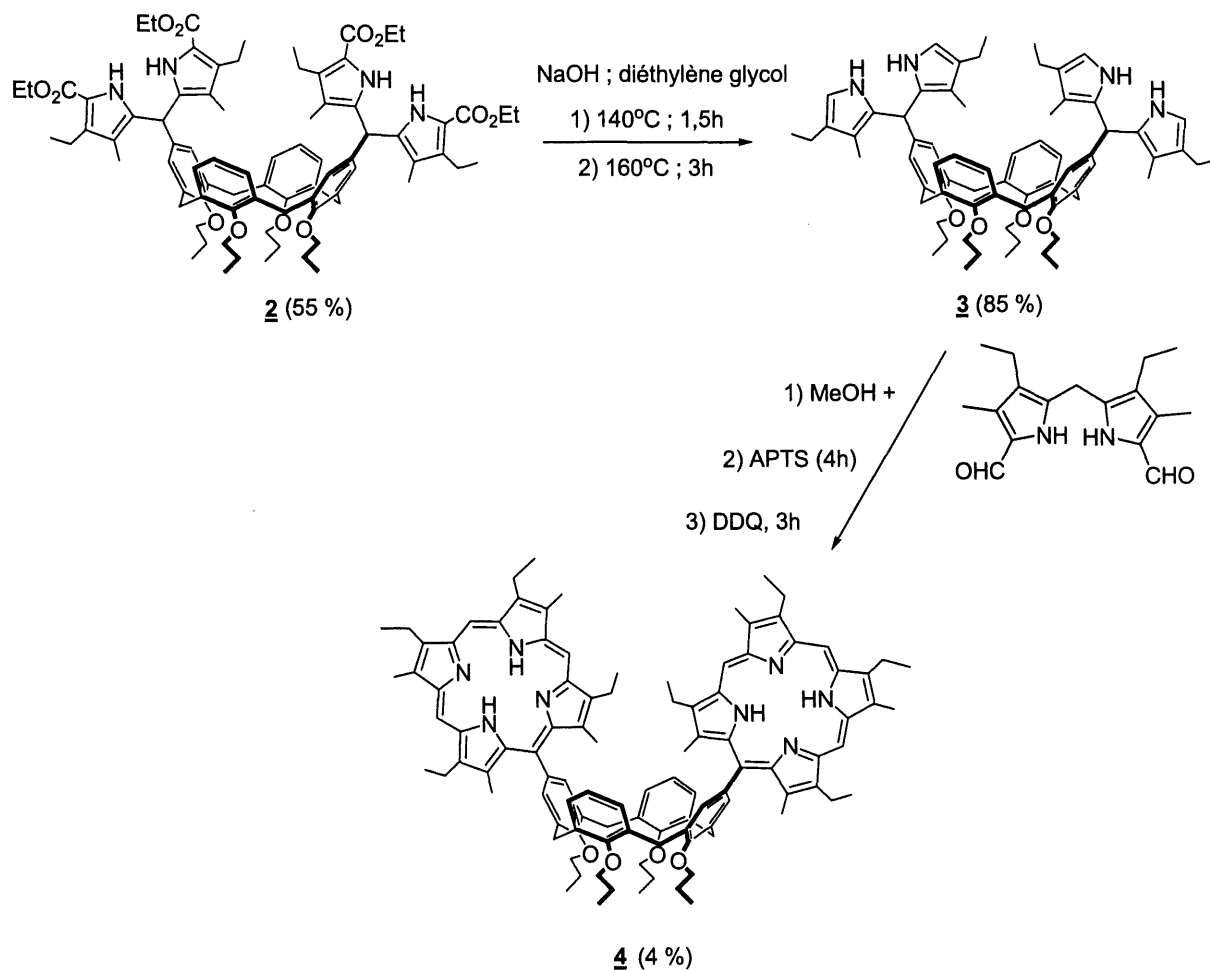


Figure 38 : Synthèse de la bisporphyrine calix[4]arène **4**.

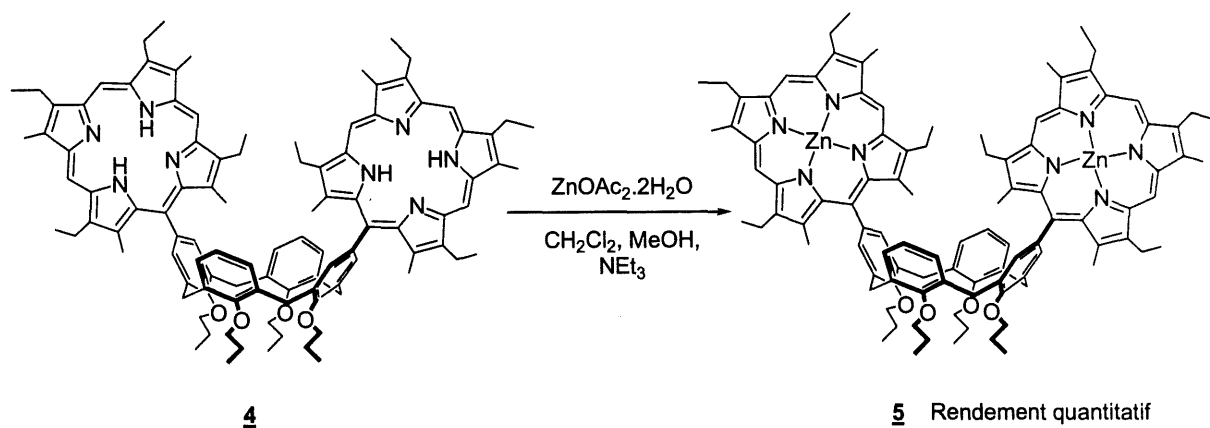


Figure 39 : Synthèse de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc **5**.

3.4.2 Caractérisation et photophysique

Les spectres d'absorption (Figure 41, 298 K) et d'émission (Figure 42, 298 et 77 K) de la bisporphyrine calix[4]arène base libre **4** et biszinc **5** sont comparés à ceux de la 5-phényl-2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrine de référence, H₂P et (Zn)P respectivement (Figure 23). Les caractéristiques UV-Vis et photophysiques correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 7.

L'allure de la bande de Soret et des bandes Q dans les spectres d'absorption sont caractéristiques des chromophores porphyriniques (Figure 41). La comparaison des maxima d'absorption, λ_{\max} , et des largeurs des bandes de **4** vs H₂P, et **5** vs (Zn)P, montre peu de variations (Tableau 7). Ce résultat indique que des interactions excitoniques ne sont pas évidentes.^{43,97}

Entre 298 et 77 K, la position de la bande de Soret de la base libre **4** varie peu (de 405,1 à 403 nm), la distance entre les macrocycles est donc importante (> 5-6 Å). Un déplacement d'environ 10 nm vers le rouge est cependant observé pour la bande de Soret de la bisporphyrine de zinc **5**. Les bandes Q subissent la même évolution. Ces comportements reflètent l'existence d'interactions similaires à celles observées lors de la formation d'agrégats J (Figure 40) : les porphyrines adoptent une conformation côte à côte.⁴³

L'analyse des spectres d'émission de la bisporphyrine calix[4]arène base libre **4** et de la monoporphyrine H₂P met en évidence que les positions des bandes sont comparables mais leurs intensités relatives diffèrent (Figure 42). Les rendements quantiques et temps de vie sont également du même ordre de grandeur (Tableau 7). Les analogies observées entre les données d'absorption et d'émission indiquent que les deux porphyrines n'interagissent pas l'une avec l'autre et que seule la conformation ouverte est présente en solution dans la bisporphyrine calix[4]arène base libre **4**. Cette observation est faite pour la plupart des calix[4]arènes substitués en positions 5 et 17 de conformation cône.⁹⁸⁻¹⁰⁴

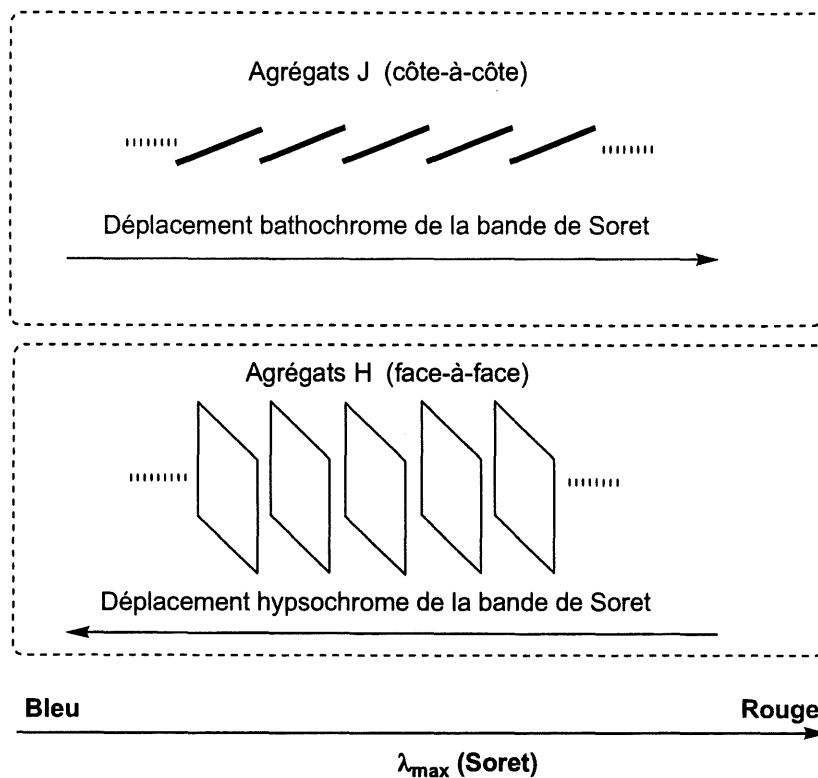


Figure 40 : Déplacement de la bande de Soret en fonction du type d'interactions entre les macrocycles (face-à-face ou côte à côte).

La bisporphyrine calix[4]arène biszinc **5** a un comportement différent. Alors que la durée de vie τ_F augmente de 298 à 77 K pour (Zn)P, le milieu devenant de plus en plus rigide, elle diminue pour **5**. Les rendements quantiques Φ_F varient de manière similaire (Tableau 7). Ces diminutions sont associées à des chemins de désactivation supplémentaires qui ne peuvent exister que si les deux porphyrines sont suffisamment proches pour interagir.^{70,71} La bisporphyrine calix[4]arène biszinc **5** présente donc une conformation « fermée » à 77 K.

De plus, après avoir diminué la température, la position de la bande d'émission 0-0 est déplacée vers le bleu (environ 4 nm) pour la base libre **4** et vers le rouge (environ 6 nm) pour **5**. Cette observation est en accord avec l'hypothèse de formation d'un conformère « fermé » pour le dérivé biszinc **5**. L'existence d'interactions porphyrine-porphyrine est également validée par un déplacement vers le rouge.

Ces observations ne peuvent être attribuées à des phénomènes d'agrégation. En effet nous avons vérifié que les maxima d'absorption et de fluorescence, mais aussi les données photophysiques étaient

indépendantes de la concentration de **4** et **5** à 298 et 77 K (typiquement de 10^{-5} à 10^{-6} M). De plus, les résultats obtenus à partir des bisporphyrines maintenues face à face par un espaceur rigide n'ont jamais conduit à la mise en évidence de phénomènes d'agrégation.

Ces hypothèses ont été vérifiées lors de modélisations moléculaires réalisées par le Prof P. D. Harvey. Elles indiquent que la flexibilité de l'espaceur calix[4]arène permet d'envisager deux conformations pour les bisporphyrines calix[4]arènes : une première conformation dite « ouverte » dont les deux macrocycles sont éloignés (Figure 44) et une seconde « fermée » pour laquelle les interactions π - π entre les porphyrines forcent le rapprochement des deux porphyrines (Figure 43).^{98-103,105-107}

Pour la bisporphyrine base libre **4**, la conformation « ouverte » est privilégiée, aussi bien en solution qu'à basse température (Figure 44). Pour la bisporphyrine de zinc **5**, la géométrie, « ouverte » en solution et à température ambiante, est « fermée » à basse température (Figure 43). La métallation par le zinc peut expliquer ces différences de conformations. En effet le métal rigidifie le macrocycle porphyrinique et donc favorise les interactions π - π macrocycle/macrocycle.

L'équilibre entre la forme « ouverte » et « fermée » de **5** a été examiné lors d'une étude RMN ^1H à températures variables. A température ambiante, **5** est caractérisé par des signaux fins qui s'élargissent lorsque la température diminue (jusqu'à 183 K dans CD_2Cl_2). L'existence en solution et à basse température de plusieurs conformères est donc très probable. Le spectre RMN ^1H de **4** a été étudié aux fins de comparaison. Il ne présente aucun changement majeur de 298 à 183 K.

En conclusion, la spectroscopie UV-Vis, les spectres d'émission, la modélisation et les études RMN ^1H à températures variables ont mis en évidence l'existence de deux conformères de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc **5**. La forme « ouverte » est privilégiée à température ambiante, et la forme « fermée » à basse température. Ce résultat permet d'envisager ce système comme interrupteur moléculaire (transfert/pas de transfert) qui serait commandé par variation de température. Dans notre cas, le système n'est pas assez sensible (aucun phénomène de coalescence n'est observé en RMN ^1H au dessus de 183 K). L'insertion de groupes encombrants sur les positions 11 et 23 du calix[4]arène

devrait favoriser la forme « fermée » et permettre au système d'être plus sensible aux faibles variations de température.

Cette étude doit également être complétée avec la synthèse d'une bisporphyrine calix[4]arène de type (Zn)P/H₂P et sa caractérisation photophysique.

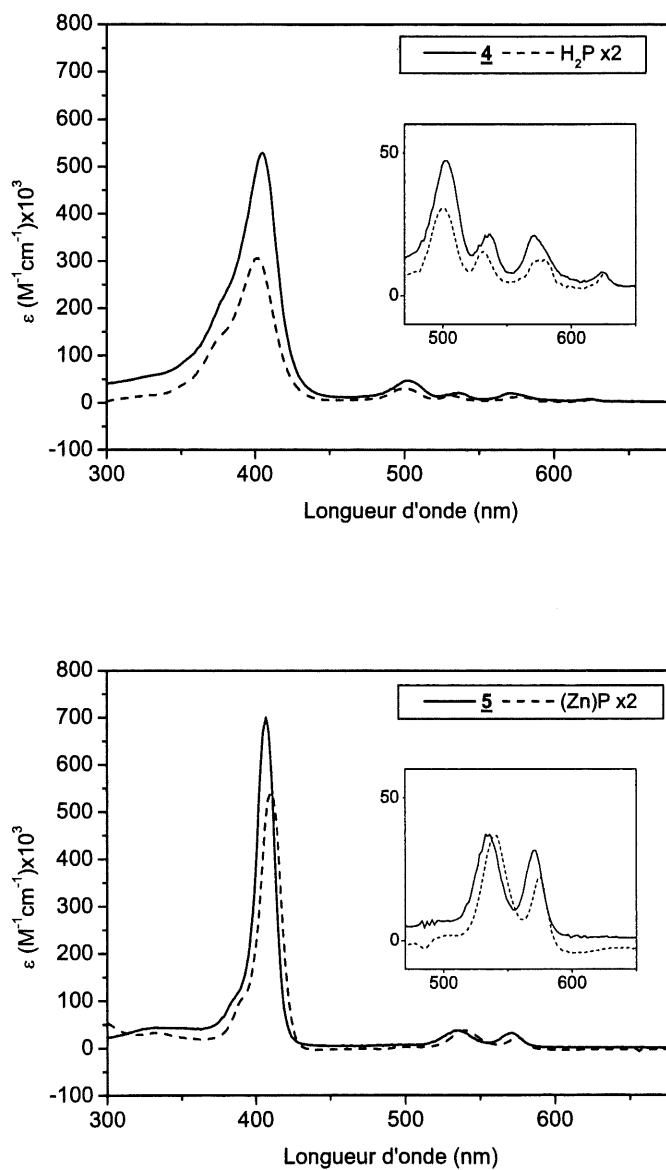


Figure 41 : Comparaison des spectres UV-Vis du calix[4]arène bisporphyrine avec la monoporphyrine correspondante pour les bases libres et les complexes de zinc (298 K, CH₂Cl₂).

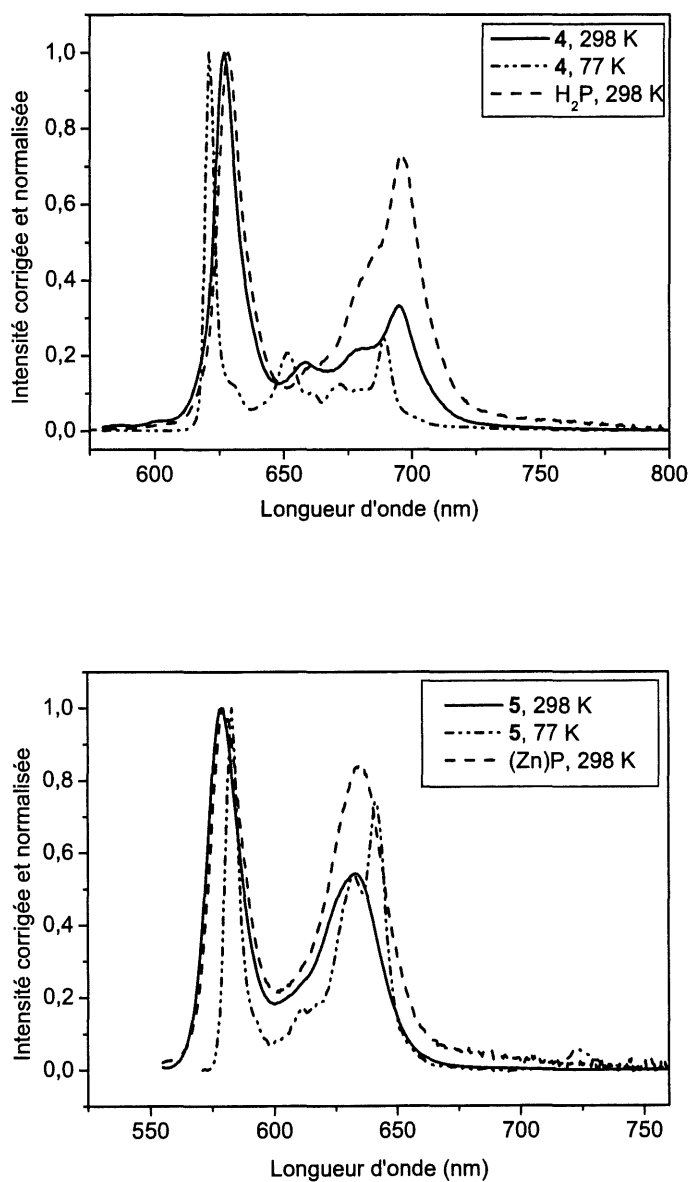


Figure 42 : Spectre de fluorescence du calix[4]arène bisporphyrine et de la monoporphyrine pour les bases libres ($\lambda_{\text{excitation}} = 500 \text{ nm}$) et les complexes de zinc ($\lambda_{\text{excitation}} = 540 \text{ nm}$) dans le 2-MeTHF.

Tableau 7 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines calix[4]arène.

		4 ^a	H ₂ P ^a	5 ^b	(Zn)P ^b
λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (CH ₂ Cl ₂ , 298 K)	Bande de Soret	405,1 (529,5)	402 (154)	407,1 (700,1)	410 (270)
	Bandes Q	502,1 (46,9), 537 (21), 571 (20,4), 624,5 (8,3)	502 (15), 532 (8), 578 (6), 626 (4)	533,9 (31,6), 571 (31,1)	540 (18), 576 (11)
λ_{\max} (nm) (2-MeTHF, 77K)	Bande de Soret	403	-	421	-
	Bandes Q	502, 536, 572, 625	-	547, 580	-
Emission λ_{\max} (nm) ^c	298 K	630, 661, 691, 700	629, 696	581, 631	580, 635
	77 K	626, 656, 677, 694	623, 690	587, 636, 726	581, 639, 721
Φ_F^d	298 K	0,096	0,0892	0,040	0,0214
	77 K	0,087	0,0862	0,018	0,0266
τ_F (ns)	298 K	17,5	17,3	1,72	1,7
	77 K	24	23,3	1,20	1,94

a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 500 \text{ nm}$

b) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 540 \text{ nm}$

c) L'incertitude sur la longueur d'onde λ_{\max} est $\pm 1 \text{ nm}$.

d) L'incertitude sur les rendements quantiques est $\pm 10 \%$.

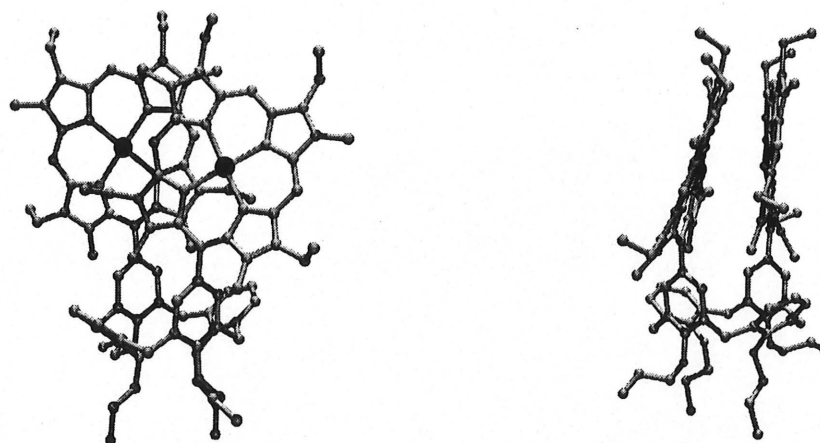


Figure 43 : Conformation « fermée » de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc (PC-model, MMX).

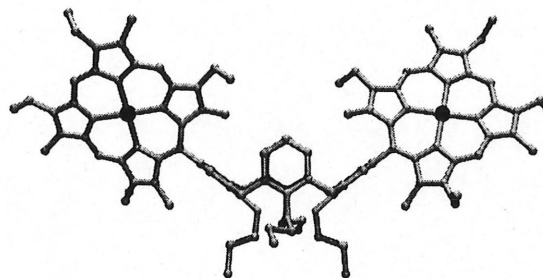


Figure 44 : Conformation « ouverte » de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc (PC-model, MMX).

3.5 Conclusion

En conclusion, l'étude de bisporphyrines maintenues face à face par un espaceur rigide nous a permis de mettre en évidence que :

- Les caractéristiques d'absorption des bisporphyrines dépendent de la distance intermacrocyclique : plus la distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$ est courte, plus les interactions entre les

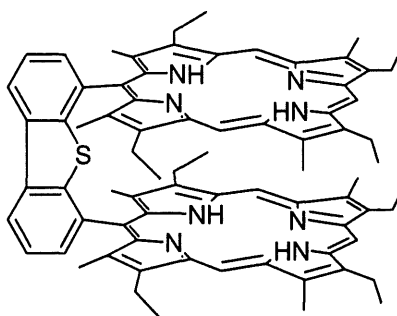
- porphyrines sont importantes, les bandes de Soret déplacées vers le bleu et les bandes Q vers le rouge et le coefficient d'absorption molaire faible.
- Cette tendance est également observée au niveau des rendements quantiques et des temps de vie : le rapprochement des chromophores entraîne une diminution de Φ_F et τ_F .
 - L'analyse des valeurs de k_{ET} , la constante de vitesse du transfert d'énergie singulet-singulet, a permis de déterminer la distance critique à partir de laquelle le mécanisme de Dexter ne fonctionne plus. Cette distance est comprise entre 5-6 Å.⁷¹
 - La représentation de k_{ET} dans les coordonnées de Dexter et de Förster a permis d'attribuer à chaque bisporphyrine étudiée le mécanisme dominant : Förster pour (Zn)H₂DPO et (Zn)H₂DPS, et Dexter pour (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB et (Zn)H₂DPX.
 - Les valeurs de k_{ET} pour (Zn)H₂DPB sont les plus grandes mesurées pour des systèmes β -substitués (20,8 ns⁻¹ à 298 K) : la présence de substituants sur le macrocycle porphyrinique en position méso et β , et la disposition des deux porphyrines jouent un rôle déterminant dans l'efficacité du transfert d'énergie singulet-singulet.

Les études préliminaires réalisées à partir d'une bisporphyrine calix[4]arène base libre et de son dérivé métallé au zinc montrent un comportement complexe : l'utilisation d'un espaceur plus flexible entraîne l'existence de deux conformères. Néanmoins, cette caractéristique pourrait être mise à profit par l'utilisation de ces molécules comme sonde moléculaire. En effet la présence ou l'absence de petites molécules dans la cavité pourrait être déterminée à partir de la mesure de k_{ET} .^{87,88,91-94,108-117}

Le tableau regroupant un ensemble de valeurs de k_{ET} de la littérature a mis en évidence que les porphyrines méso-substituées sont caractérisées par des transferts plus efficaces que les porphyrines β -substituées (Annexe 8.7). L'étude de bisporphyrines maintenues face à face par un espaceur très court, DPB par exemple, et substituées en position méso devrait donc être envisagée. Elle devrait permettre de mettre en évidence le transfert d'énergie via les liaisons.¹¹⁸ Cette étude nécessitera pourtant de disposer d'un appareil de mesure adapté, capable de travailler à l'échelle des picosecondes, voir moins.^{21,119,120}

3.6 Partie expérimentale

Réactifs. Le 1,8-bis[(4,4'-diéthyl-3,3'-diméthyl-2,2'-dipyrryl)méthyl]dibenzothiophène,³¹ 3,3'-diéthyl-5,5'-diméthyl-4,4'-diméthyl-2,2'-dipyrrylméthane,⁹⁶ H₄DPO,⁵⁶ H₄DPX,⁵⁵ H₄DPB,⁵⁴ H₄DPA⁵³ et leurs complexes métalliques sont synthétisés par des méthodes décrites dans la littérature.⁶³⁻⁶⁵ Les solvants et réactifs sont utilisés sans purification sauf indication contraire. Le 2-MeTHF est acheté chez Aldrich (99+%, anhydre et sous atmosphère inerte). La solution à 5 % de trichlorure de gallium dans l'acide acétique, est évaporée sous vide juste avant son utilisation. L'APTS (acide *p*-toluène sulfonique) et le DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone) sont achetés chez Aldrich. Les colonnes de chromatographie sont réalisées avec de l'alumine neutre (Merck; Brockmann Grade III, i.e., désactivé par 6 % d'eau) et du gel de silice (Merck; 70-120 mm). Les réactions de métallation sont suivies par chromatographie sur couche mince (Merck 60 F254, 0,2 mm d'épaisseur) et spectroscopie UV-Vis.

H₄DPS.

La synthèse de H₄DPS dérive de celle décrite dans la littérature.³¹ Le 3,3'-diéthyl-5,5'-diméthyl-4,4'-diméthyl-2,2'-dipyrrylméthane (4,62 g ; 16 mmol) et le 1,8-bis[(4,4'-diéthyl-3,3'-diméthyl-2,2'-dipyrryl)méthyl]dibenzothiophène (5 g ; 7,8 mmol) sont dissous dans 1 L de méthanol sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. Après 1h de dégazage sous courant d'azote et sous agitation, une solution d'APTS (10 g ; 52 mmol) dans 200 mL de méthanol est ajoutée sur 24h au milieu réactionnel à l'aide d'une pompe péristaltique. L'agitation est maintenue pendant 24h. 4 g de DDQ sont alors ajoutés et le mélange est agité 1h. Après évaporation sous vide des solvants, le solide noir obtenu est repris dans 200 mL de dichlorométhane. La phase organique est éluée sur une colonne d'alumine en présence de dichlorométhane. La deuxième bande éluée est recueillie et le solvant évaporé. La recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH permet d'isoler H₄DPS sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 21 % (1,9 g).

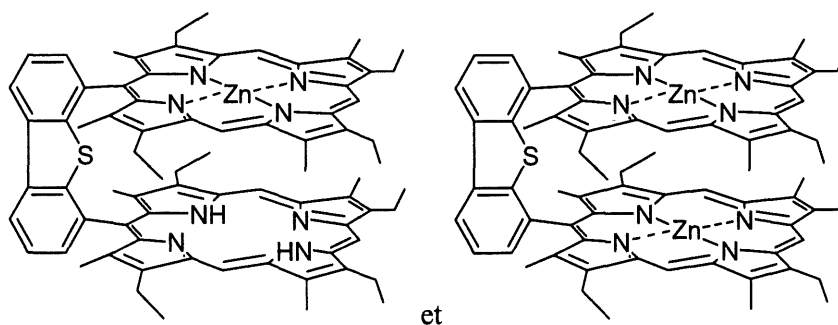
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,82 (s, 4H) ; 9,63 (s, 2H) ; 8,82 (m, 2H) ; 7,95 (m, 4H) ; 3,82 (m, 16H) ; 3,38 (s, 12H) ; 2,35 (s, 12H) ; 1,64 (t, 12H) ; 1,58 (t, 12H) ; -3,68 (s, 2H) ; -3,75 (s, 2H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 80,24 % ; H, 7,09 % ; N, 9,85 % ; S, 2,82 % ; trouvé : C, 79,41 % ; H, 7,05 % ; N, 9,99 % ; S, 2,83 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1136 (M⁺) ; calculé : C₇₆H₈₀N₈S 1136 g.mol⁻¹.

Procédure générale pour la préparation des bisporphyrines mono-zinc. 1,5 g de bisporphyrine base libre est dissoute sous argon et sous agitation dans 400 mL de CH_2Cl_2 . Après avoir porté le mélange au reflux, une solution contenant 350 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 50 mL de MeOH est additionnée goutte à goutte sur une période de 6 heures. L'addition est suivie par spectroscopie UV-Vis et chromatographie sur couche mince. Après disparition de la bisporphyrine base libre et évaporation sous vide du mélange réactionnel, le solide obtenu est dissous dans CH_2Cl_2 et purifié par chromatographie sur colonne.

(Zn)H₂DPS et (Zn)₂DPS.



La purification est réalisée sur colonne d'alumine en éluant avec un mélange CH_2Cl_2 /heptane 7:3. La première fraction permet de collecter $(\text{Zn})_2\text{DPS}$ et la seconde $(\text{Zn})\text{H}_2\text{DPS}$. Après avoir évaporé les solvants sous vide, une recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane permet d'obtenir les deux composés désirés sous forme de cristaux violets.

(Zn)H₂DPS.

Rendement : 57 % (900 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,80 (s, 2H) ; 9,79 (s, 2H) ; 9,59 (s, 2H) ; 8,82 (m, 2H) ; 7,97 (m, 4H) ; 3,79 (m, 16H) ; 3,36 (s, 12H) ; 2,34 (s, 12H) ; 1,61 (m, 12H) ; 1,57 (m, 12H) ; -3,73 (s, 1H) ; -3,82 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 76,01 % ; H, 6,55 % ; N, 9,33 % ; S, 2,67 % ; trouvé : C, 76,01 % ; H, 7,05 % ; N, 9,20 % ; S, 2,73 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1199 (M^+) ; calculé : $\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{SZn}$ 1198 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

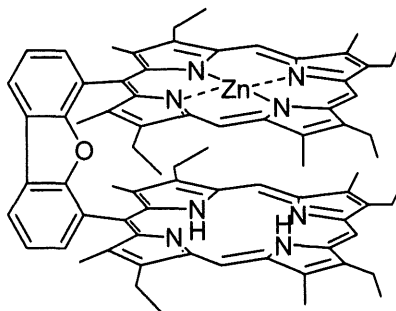
(Zn)₂DPS.

Rendement : 7 % (110 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,70 (s, 4H) ; 9,60 (s, 2H) ; 8,85 (m, 2H) ; 7,96 (m, 4H) ; 3,82 (m, 16H) ; 3,38 (s, 12H) ; 2,37 (s, 12H) ; 1,59 (t, 24H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 72,20 % ; H, 6,06 % ; N, 8,86 % ; S, 2,54 % ; trouvé : C, 72,07 % ; H, 6,26 % ; N, 8,87 % ; S, 2,55 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1263 (M⁺) ; calculé : C₇₆H₇₆N₈SZn₂ 1260 g.mol⁻¹.

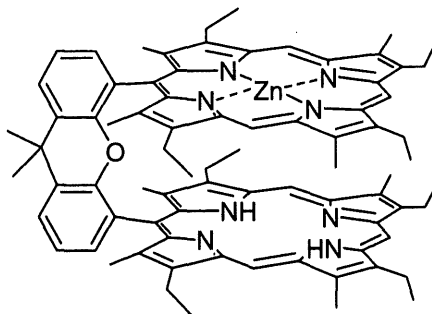
(Zn)H₂DPO.

La purification a été effectuée par chromatographie sur alumine en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/heptane 7:3. La deuxième fraction élue est recueillie et le solvant est évaporé sous pression réduite. La recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/heptane permet d'isoler (Zn)H₂DPO sous la forme de cristaux violet avec un rendement de 51 % (810 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,68 (m, 4H) ; 9,49 (m, 2H) ; 8,65 (m, 2H) ; 7,77 (m, 4H) ; 3,77 (m, 16H) ; 3,31 (2s, 12H) ; 2,36 (2s, 12H) ; 1,53 (m, 24H) ; -3,95 (s, 1H) ; -4,02 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 77,04 % ; H, 6,64 % ; N, 9,46 % ; trouvé : C, 76,71 % ; H, 6,89 % ; N, 9,19 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1183 (M⁺) ; calculé : C₇₆H₇₈N₈OZn 1183 g.mol⁻¹.

(Zn)H₂DPX.

La purification est réalisée sur colonne d'alumine en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/heptane 8:2. La deuxième fraction élue est recueillie puis le solvant évaporé. La recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/heptane permet d'obtenir (Zn)H₂DPX sous la forme de cristaux violet avec un rendement de 47 % (740 mg).

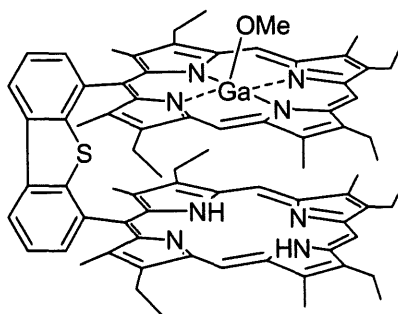
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,10 (s, 1H) ; 9,00 (s, 1H) ; 8,50 (s, 2H) ; 8,40 (s, 2H) ; 7,86 (d, 2H) ; 7,23 (m, 2H) ; 6,99 (d, 2H) ; 4,14 (m, 4H) ; 4,14 (m, 4H) ; 3,55 (m, 4H) ; 3,33 (m, 4H) ; 2,26 (m, 12H) ; 2,21 (s, 6H) ; 1,70 (m, 12H) ; 1,40 (m, 12H) ; -7,07 (s, 1H) ; 7,23 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 77,33 % ; H, 6,90 % ; N, 9,13 % ; trouvé : C, 77,67 % ; H, 6,48 % ; N, 8,42 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1225 (M⁺) ; calculé : C₇₉H₈₄N₈OZn 1225 g.mol⁻¹.

Procédure générale pour la préparation des bisporphyrines mono-gallium. Une solution à 5 % de GaCl₃ dans l'acide acétique (1,40 mL) est placée sous vide. Après évaporation du solvant, 40 mL de benzonitrile, 0,82 mg d'acétate de sodium et 400 mg de bisporphyrine base libre sont ajoutés. La solution est chauffée au reflux et la réaction suivie par spectroscopie UV-Vis jusqu'à disparition de la porphyrine monométallée au zinc. Après évaporation du solvant sous vide, le solide est repris dans 200 mL de dichlorométhane et traité par 50 mL d'acide chlorhydrique 6 M. La solution est alors agitée vigoureusement durant 30 minutes. La phase organique est extraite, lavée, séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé. Le solide est repris dans CH₂Cl₂ et filtré sur alumine (éluant : CH₂Cl₂/MeOH 95:5). L'évaporation de la solution et la recristallisation du résidu dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH permet d'obtenir la bisporphyrine mono-gallium sous la forme d'une poudre violet clair.

(Ga-OMe)₂DPS.

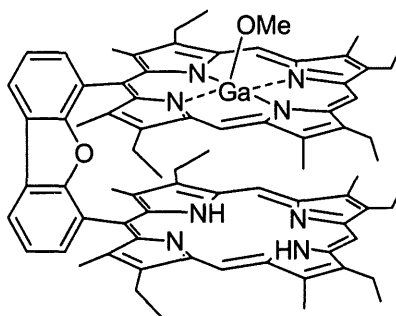


Rendement : 53 % (220 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,88 (m, 2H) ; 9,76 (m, 2H) ; 9,60 (m, 2H) ; 8,84 (m, 2H) ; 8,02 (m, 4H) ; 3,80 (m, 16H) ; 3,37 (s, 12H) ; 2,30 (m, 12H) ; 1,60 (m, 24H) ; -3,64 (2s, 3H) ; -3,78 (s, 1H) ; -3,85 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 74,81 % ; H, 6,60 % ; N, 9,06 % ; S, 2,59 % ; trouvé : C, 74,33 % ; H, 6,42 % ; N, 8,92 % ; S, 2,44 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1205 (M⁺ - OMe) ; calculé : C₇₆H₇₉GaN₈S 1204 g.mol⁻¹.

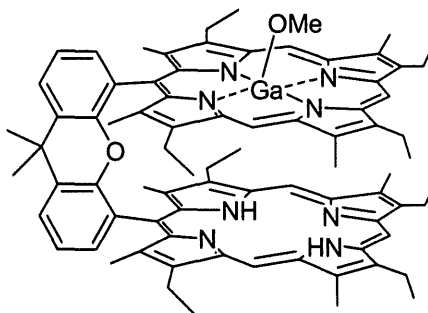
(Ga-OMe)₂DPO.

Rendement : 47 % (195 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,80 (m, 2H) ; 9,68 (m, 2H) ; 9,51 (m, 2H) ; 8,66 (m, 2H) ; 7,80 (m, 4H) ; 3,75 (m, 16H) ; 3,32 (m, 12H) ; 2,37 (m, 12H) ; 1,53 (m, 24H) ; -3,95 (s, 1H) ; -4,02 (s, 1H) ; -4,00 (2s, 3H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 75,79 % ; H, 6,69 % ; N, 9,18 % ; trouvé : C, 76,70 % ; H, 6,89 % ; N, 9,18 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1188 (M⁺ - OMe) ; calculé : C₇₆H₇₉GaN₈O 1188 g.mol⁻¹.

(Ga-OMe)₂DPX.

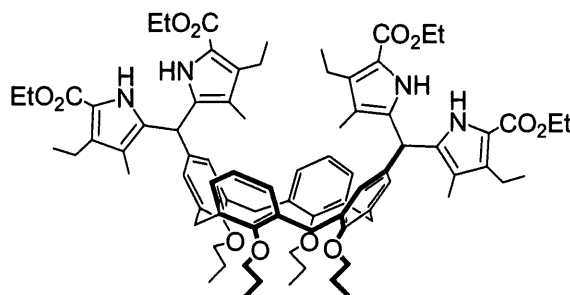
Rendement : 33 % (135 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,10 (s, 1H) ; 9,00 (s, 1H) ; 8,50 (s, 2H) ; 8,40 (s, 2H) ; 7,86 (d, 2H) ; 7,23 (m, 2H) ; 6,99 (d, 2H) ; 4,14 (m, 4H) ; 4,14 (m, 4H) ; 3,55 (m, 4H) ; 3,33 (m, 4H) ; 2,26 (m, 12H) ; 2,21 (s, 6H) ; 1,70 (m, 12H) ; 1,40 (m, 12H) ; -3,90 (s, 3H) ; -6,59 (s, 1H) ; 7,20 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C, 76,12 % ; H, 6,95 % ; N, 8,88 % ; trouvé : C, 75,97 % ; H, 7,06 % ; N, 8,42 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1230 ($M^+ - \text{OMe}$) ; calculé : $\text{C}_{79}\text{H}_{85}\text{GaN}_8$ 1230 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

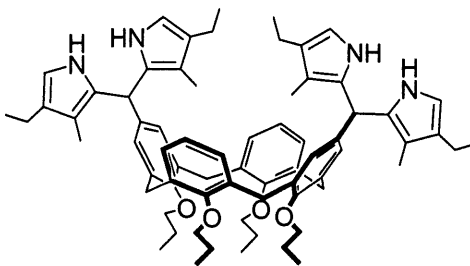
5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-pyrrolyl)méthyl)-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène 2.



1,25 g (1,5 mmol) de 5,17-diformyl-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène 1 et 1,44 g (8 mmol) de 4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-2-formyl-pyrrole sont dissous dans 25 mL d'éthanol absolu sous argon et à l'abri de la lumière. Après addition de 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré, la solution est chauffée au reflux pendant 3h30. La solution est refroidie, concentrée et filtrée. Le solide recueilli est lavé trois fois par du méthanol froid puis séché sous vide pour obtenir 1,1 g d'un solide rose avec un rendement de 55 %.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 8,48 (s, 4H, NH) ; 6,77 (s, 4H, Ar-calix) ; 6,25 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, Ar-calix) ; 6,05 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H, Ar-calix) ; 5,44 (s, 2H, méso) ; 4,39 (d, $J = 13,2$ Hz, 4H, calix) ; 4,27 (q, $J = 7,1$ Hz, 8H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ; 4,00-3,67 (m, 8H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 3,04 (d, $J = 13,2$ Hz, 4H, calix) ; 2,44 (q, $J = 7,5$ Hz, 8H, CH_2CH_3 -pyrrole) ; 2,03-1,85 (m, 8H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 1,82 (s, 12H, CH_3 -pyrrole) ; 1,31 (t, $J = 7,1$ Hz, 12H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) ; 1,12 (t, $J = 7,5$ Hz, 12 H, CH_2CH_3 -pyrrole) ; 1,06 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 0,90 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-pyrrolyl)méthyl)-25,26,27,28-tétrapropoxy-calix-[4]arène 3].

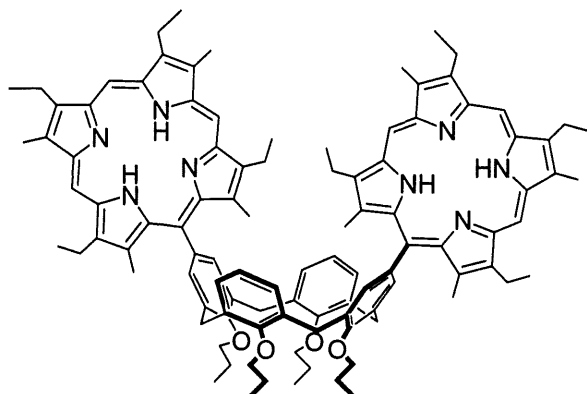


1,1 g (0,83 mmol) de 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-pyrrolyl)méthyl]-calix[4]arène 2, et 7,4 g (185 mmol) de NaOH sont chauffés dans 55 mL de diéthylène glycol à 140°C durant 1h30 sous courant d'argon et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite portée à 160°C pendant 3h, puis versée à la même température dans 250 mL d'un mélange eau/glacé. Le solide recueilli par filtration est lavé trois fois par de l'eau puis séché sous vide. Le bisdipyrrométhane est isolé sous forme d'un solide marron avec un rendement de 85 % (750 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 6,74 (s, 4H, Ar-calix) ; 6,36-6,25 (m, 10H, H-α-pyrrole et Ar-calix) ; 5,30 (s, 2H, méso) ; 4,38 (d, J = 13,1 Hz, 4H, calix) ; 3,91 (t, J = 7,1 Hz, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 3,80 (t, J = 7,1 Hz, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 3,05 (d, J = 13,1 Hz, 4H, calix) ; 2,44 (q, J = 7,5 Hz, 8H, CH₂CH₃-pyrrole) ; 1,98-1,80 (m, 8H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 1,77 (s, 12H, CH₃-pyrrole) ; 1,19 (t, J = 7,5 Hz, 12H, CH₂CH₃-pyrrole) ; 1,04 (t, J = 7,5 Hz, 6H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 0,92 (t, J = 7,5 Hz, 6H, O-CH₂CH₂CH₃) ; NH (4H) non trouvé.

SM (EI) m/z : [M⁺] 1048,680, calculé : C₇₀H₈₈N₄O₄ 1048,6806 g.mol⁻¹ ; [M⁺]-C₇H₁₀N (pyrrole) 939,5914, calculé : C₆₃H₇₇N₃O₄⁺ 939,5909 g.mol⁻¹.

5,17-bis[5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène **4.**



750 mg de 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-pyrrolyl))-méthyl]calix[4]arène **3**, (0,72 mmol) et 430 mg of 3,3'-diéthyl-5,5'-diméthyl-4,4'-diméthyl-2,2'-dipyrrolylméthane (1,51 mmol) sont ajoutés à 120 mL de méthanol anhydre à l'abri de la lumière, sous argon et sous agitation. Une solution d'APTS (155 mg dans 20 mL de méthanol anhydre ; 0,90 mmol) est lentement additionnée. La réaction est poursuivie 3h puis le mélange oxydé en présence de DDQ (195 mg ; 0,72 mmol). Après 1h, la solution est concentrée puis filtrée sur alumine en éluant avec CH₂Cl₂. Le filtrat est évaporé, puis le solide repris dans CH₂Cl₂ et purifié sur colonne de silice en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/hexane /triéthylamine 80:19:1. Le solide est recristallisé dans un mélange heptane/CH₂Cl₂. La bisporphyrine est isolée sous forme d'une poudre rouge foncée avec un rendement de 4 % (45 mg).

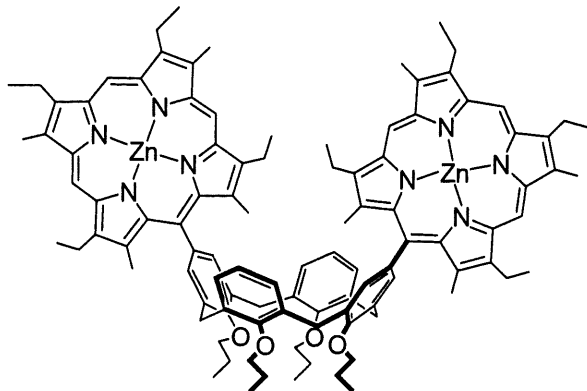
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 10,26 (s, 2H, méso) ; 10,20 (s, 2H, méso) ; 9,98 (s, 2H, méso) ; 7,94 (s, 4H, Ar-calix) ; 6,91 (d, J = 7,2 Hz, 4H, Ar-calix) ; 6,82 (t, J = 7,2 Hz, 2H, Ar-calix) ; 4,88 (d, J = 13,5 Hz, 4H, calix) ; 4,56 (t, J = 8,1 Hz, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 4,11 (m, 16H, CH₂CH₃-pyrrole) ; 3,84 (t, J = 6,7 Hz, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 3,70 (2s, 12H, CH₃-pyrrole) ; 3,47 (d, J = 13,5 Hz, 4H, calix) ; 3,00 (s, 6H, CH₃-pyrrole) ; 2,55 (s, 6H, CH₃-pyrrole) ; 2,45 (m, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 2,06 (m, 4H, O-CH₂CH₂CH₃) ; 1,93 (m, 24H, CH₃-pyrrole) ; 1,22 (m, 12H, O-CH₂CH₂CH₃) ; -3,05 (s, 2H, NH) ; -3,18 (s, 2H, NH).

Analyse élémentaire : calculé : C₁₀₄H₁₂₀N₈O₄.MeOH.3CH₂Cl₂ C, 70,77 % ; H, 7,15 % ; N, 6,11 % ; trouvé : C, 70,30 % ; H, 7,60 % ; N, 5,84 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1543 ; calculé : C₁₀₄H₁₂₀N₈O₄ 1544 g.mol⁻¹.

UV-Vis λ_{max} nm (ε × 10⁻³ M⁻¹.cm⁻¹) : Soret 405,1 (529,5), 502,1 (46,9), 537 (21), 571 (20,4), 624,5 (8,3).

5,17-bis[zinc(II)-5-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthylporphyrinyl)]-25,26,27,28-tétrapropoxycalix[4]arène 5.



1 mL de triéthylamine et 5 mL d'une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le méthanol sont ajoutés à une solution de calix[4]arène bisporphyrine 4 (30 mg ; 0,02 mmol) dans 20 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante et la réaction suivie par spectroscopie UV-Vis. Les produits volatils sont évaporés dès la disparition de la bisporphyrine base libre c'est à dire après environ 5 minutes. Le solide est repris dans CH_2Cl_2 puis purifié par chromatographie sur alumine (éluant : CH_2Cl_2). La recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane du solide obtenu après évaporation du solvant, permet d'isoler quantitativement le dérivé biszinc sous la forme d'un solide violet.

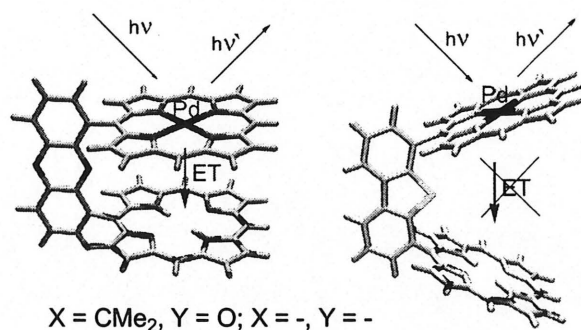
RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 10,21 (s, 2H, méso) ; 9,74 (s, 2H, méso) ; 9,77 (s, 2H, méso) ; 8,03 (s, 4H, Ar-calix) ; 7,03 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H, Ar-calix) ; 6,89 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H, Ar-calix) ; 4,94 (d, $J = 13,6$ Hz, 4H, calix) ; 4,63 (t, $J = 8,2$ Hz, 4H, O- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$) ; 4,14 (m, 16H, CH_2CH_3 -pyrrole) ; 3,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H, O- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$) ; 3,70 (s, 12H, CH_3 -pyrrole) ; 3,52 (d, $J = 13,6$ Hz, 4H, calix) ; 3,00 (s, 6H, CH_3 -pyrrole) ; 2,62 (s, 6H, CH_3 -pyrrole) ; 2,46 (m, 4H, O- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$) ; 2,09 (m, 4H, O- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$) ; 1,91 (m, 24H, CH_3 -pyrrole) ; 1,29 (m, 12H, O- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$).

Analyse élémentaire : calculé : $\text{C}_{104}\text{H}_{116}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C, 71,59 % ; H, 7,16 % ; N, 6,42 % ; trouvé : C, 71,59 % ; H, 7,18 % ; N, 6,28 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1670 ; calculé : $\text{C}_{104}\text{H}_{116}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_2$ 1669 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

UV-Vis λ_{max} nm ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) : Soret 407,1 (700,1), 533,9 (31,6), 571 (31,1).

4 Le transfert d'énergie triplet-triplet



Dans le chapitre précédent intitulé « Transfert d'énergie singulet-singulet », nous avons montré que deux mécanismes peuvent intervenir lors du transfert d'énergie singulet-singulet dans des systèmes constitués d'une porphyrine de zinc, le donneur, maintenue face à face avec une porphyrine base libre, l'accepteur. Le mécanisme de Dexter, basé sur le recouvrement d'orbitales, est privilégié pour les espaceurs les plus courts (DPA, DPB et DPX). Le mécanisme de Förster, qui résulte d'interactions de type dipôle-dipôle, domine pour les espaceurs les plus longs (DPO et DPS).

Comme nous le verrons par la suite, dans le cas d'un transfert d'énergie triplet-triplet, seul le mécanisme d'échange électronique de Dexter peut être envisagé. Cette propriété permet d'envisager des systèmes dont la luminescence est contrôlée par la distance entre les deux chromophores car le transfert d'énergie est observé à courte distance ; à plus longue distance, un maximum de luminescence est détecté au niveau du donneur, le transfert d'énergie étant alors faible, voire inexistant. Pour les dimères de porphyrines, quelques systèmes plus ou moins linéaires ont été étudiés.^{43,80,121-124} Dans ce cas, le transfert d'énergie se fait par recouvrements π - π ou par migration d'électrons *via* les liaisons covalentes entre les deux chromophores.^{80,125-131} Les bisporphyrines maintenues face-à-face par un espaceur rigide que nous étudions, de par leur géométrie particulière, présentent donc un réel intérêt.

Ainsi, après une introduction décrivant le transfert d'énergie triplet-triplet, nous développerons la synthèse et les caractéristiques photophysiques d'un certain nombre de bisporphyrines face à face phosphorescentes. L'étude du transfert d'énergie dans des systèmes donneur/accepteur entre deux niveaux d'énergie triplet sera alors présentée. Pour terminer, nous concluons et donnerons quelques perspectives à ce travail.

4.1 Introduction au transfert d'énergie triplet-triplet

L'équipe du Professeur Asano-Someda a étudié durant une période récente la phosphorescence de dimères associant une porphyrine de cuivre et une porphyrine base libre. Le transfert triplet-triplet dans ces systèmes est rendu plus complexe par l'existence de plusieurs niveaux triplets.^{80,125-131} En effet, des interactions entre l'électron non apparié (orbitale d) du cuivre avec les électrons de la

porphyrine conduisent à deux niveaux triplets : 2T_1 et 4T_1 (Figure 45). L'existence de cet électron célibataire permet d'étudier le transfert d'énergie par des techniques dérivées de la RPE. D'autres auteurs ont également étudié de tels systèmes.¹²³

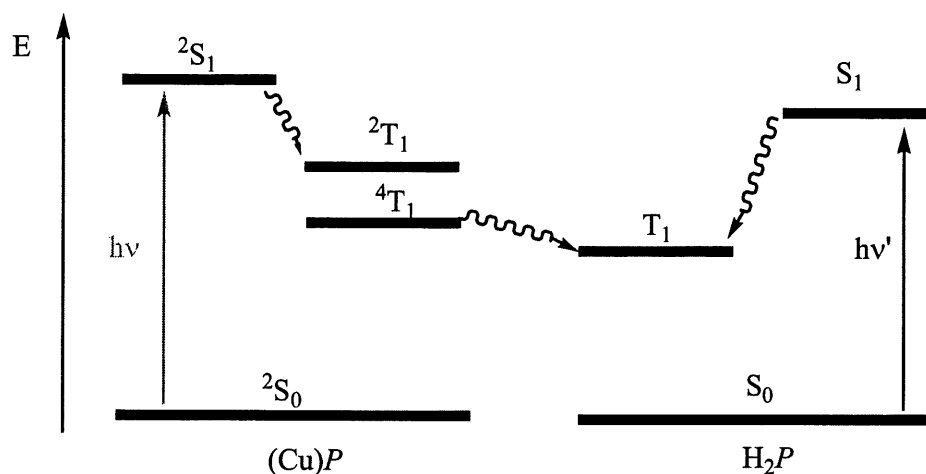


Figure 45 : Diagramme d'énergie simplifié d'un système (Cu)P/H₂P.

Quelques équipes ont décrit le transfert triplet-triplet dans des dimères associant une porphyrine de zinc et une porphyrine base libre^{124,132-135} ou d'or.¹³⁶⁻¹³⁸ Des systèmes donneur/accepteur du type Zn/Fe^{III}Cl et H₂/Fe^{III}Cl ont également été étudiés.¹³⁹ En particulier, Albinsson et collaborateurs ont mis en exergue l'importance de la nature de l'espaceur reliant les porphyrines dans des systèmes linéaires.^{124,134-137,139}

4.2 Etude photophysique

Nous avons réalisé l'étude mécanistique du transfert d'énergie triplet-triplet à partir d'une porphyrine de zinc (Zn)P, ou base C_{més}-C_{més} H₂P, maintenue face à face par trois espaceurs rigides différents (DPB, DPX et DPS) à une porphyrine de palladium (Pd)P. Ce chromophore donneur, dont le niveau T₁ est très peuplé, est connu pour être phosphorescent.⁴¹ Les trois espaceurs choisis caractérisent l'ensemble du domaine de distances interchromophores telles que : d(C_{més}-C_{més}) = H₄DPB : 3,80 Å⁷⁰ < H₄DPX : 4,32 Å⁵¹ < H₄DPA : 4,94 Å⁶⁶ < H₄DPO : 5,53 Å^{51,70} < Zn₂DPS : 6,33 Å.¹⁴⁰ Nous avons également synthétisé et caractérisé les bisporphyrines hétérobimétalliques

(PdRuCO)DPB, (PdRuCO)DPX, (PtRuCO)DPB et (PtRuCO)DPX, dont les deux chromophores sont phosphorescents.

Les molécules étudiées lors de l'étude du transfert d'énergie triplet-triplet sont présentées dans la Figure 46.

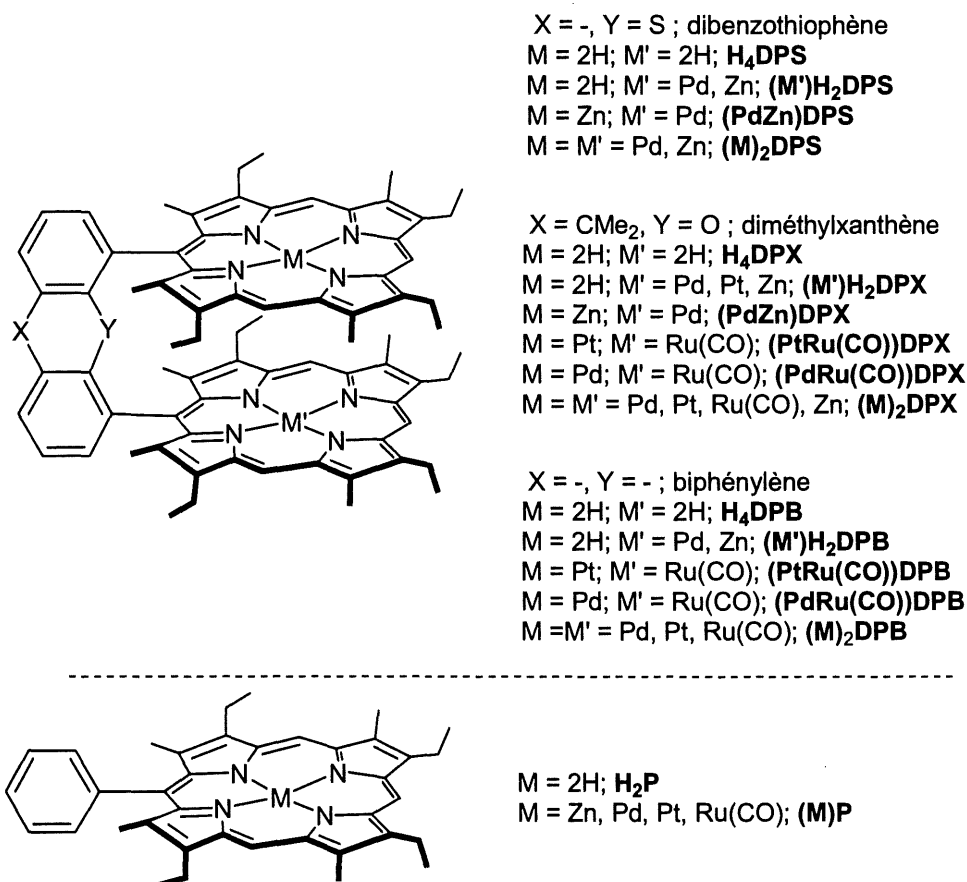


Figure 46 : Les systèmes étudiés lors de l'étude du transfert d'énergie triplet-triplet.

4.2.1 Synthèse des chromophores métallés

Nous avons choisi de mettre en œuvre une série de bisporphyrines mono- et hétérobimétalliques maintenues face-à-face par trois espaceurs rigides.

Les bisporphyrines monométallées au zinc, (Zn)H₂DPB, (Zn)H₂DPS et (Zn)H₂DPX (Figure 46), sont obtenues après traitement des bisporphyrines bases libres avec 1 équivalent d'acétate de zinc par molécule de précurseur.^{31,63,141}

Les bisporphyrines monométallées par le palladium, ou le platine, sont obtenues directement à partir des bisporphyrines Zn/H₂ dans le benzonitrile au reflux en présence d'un excès de PdCl₂ (1,5 équivalents), ou de PtCl₂ (1,5 équivalents), et en l'absence de base (Figure 47).^{142,143} En effet, la quantité de protons libérés lors de la formation du complexe de palladium, ou de platine, est suffisante pour décomplexer le zinc. La séparation de la bisporphyrine monométallée de l'espèce homobimétallée est réalisée par chromatographie : le dérivé bimétallé élué en front suivi de l'espèce monométallée, Pd/H₂ ou Pt/H₂.

Les bisporphyrines homobimétalliques Pd/Pd, Pt/Pt et Ru(CO)/Ru(CO) sont préparées par métallation directe de la base libre en présence d'un excès de sel métallique, PdCl₂, PtCl₂ et Ru₃(CO)₁₂ respectivement.

Les bisporphyrines hétérobimétalliques Pd/Zn, Pd/Ru(CO) et Pt/Ru(CO) sont synthétisées à partir des précurseurs monozinc (Figure 47). En effet, la monométallation directe de la base libre ne donnant pas de bons résultats,¹⁴¹ nous avons tout d'abord protégé un des deux macrocycles par le zinc³¹ avant de réaliser la métallation par le chlorure de palladium ou de platine pour former (Pd)H₂DPB, (Pd)H₂DPS, (Pd)H₂DPX et (Pt)H₂DPX (Figure 47). La métallation par Zn(CH₃COO)₂•2H₂O ou Ru₃(CO)₁₂ des dérivés monométallés au palladium ou au platine permet alors d'isoler les bisporphyrines hétérobimétalliques (PdZn)DPS, (PdZn)DPX mais aussi (MRuL)DPB, (MRuL)DPX (M = Pd ou Pt, L = CO) (Figure 47). Ces métallations, réalisées dans des conditions douces, n'ont jamais permis d'observer de réactions de transmétallation.

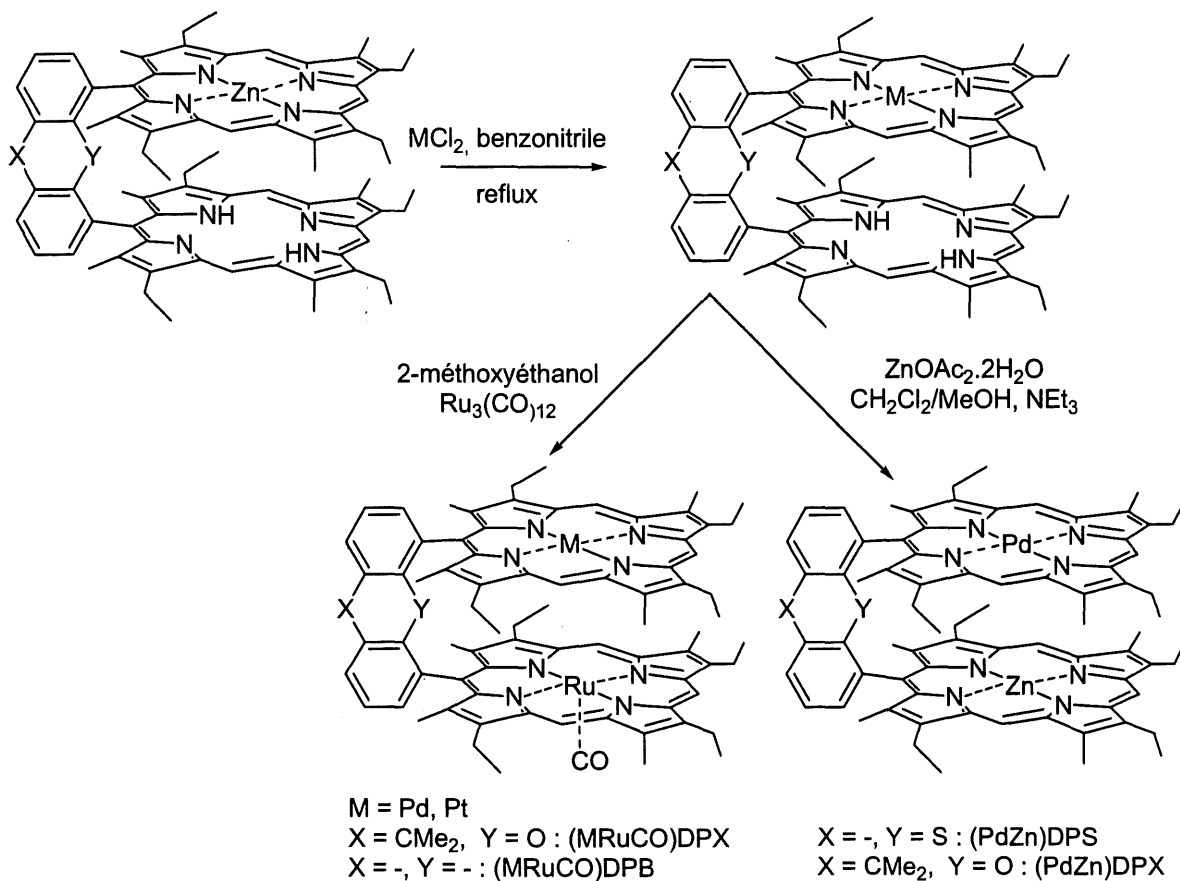


Figure 47 : Synthèse des bisporphyrines hétérobimétalliques.

L'ensemble des complexes synthétisés a été caractérisé par RMN 1H , spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Une étude par spectroscopie infrarouge ($\nu_{CO} = \sim 1920 \text{ cm}^{-1}$) des bisporphyrines à base de ruthénium a permis de mettre en évidence la présence d'un groupe carbonyle lié à l'atome de ruthénium.¹⁴⁴

4.2.2 Etude cristallographique de $(Pd)H_2DPX$

La Figure 48 montre deux vues ORTEP de la structure par diffraction des rayons-X de $(Pd)H_2DPX$. Les données cristallographiques figurent dans le Tableau 8. La Figure 49 et le Tableau 9 résument l'ensemble des paramètres géométriques déterminés.

Pour des raisons de clarté, l'atome de palladium a été attribué arbitrairement à l'un des macrocycles. Il est partagé entre les deux macrocycles avec un facteur d'occupation de 50 %. Pour les mêmes raisons, une seule conformation est donnée pour les atomes de carbone des groupes éthyle. Ceux-ci sont désordonnés sur deux positions situées au dessus et au dessous du plan moyen du macrocycle avec un facteur d'occupation de 50 %. Les groupes pyrrole porteurs de ces groupes éthyle montrent aussi du désordre avec une déviation d'environ 2° autour du plan moyen du macrocycle.

L'atome de palladium est situé au centre du macrocycle porphyrinique, à moins de 0,03 Å du centre du plan constitué par les quatre atomes d'azote (Ct) et avec une déviation maximum de 0,09 Å par rapport au plan des porphyrines. Les porphyrines sont relativement coplanaires avec une déviation de 0,17 Å entre un atome de carbone et le plan moyen formé par les autres atomes de carbone du macrocycle.

Les deux porphyrines sont relativement parallèles, l'angle β (5,4°) formé par les deux macrocycles étant faible. Le déplacement latéral S_p (1,71 Å) et l'angle de glissement ($\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2) / 2 = 25,26^\circ$) sont importants. L'importance de l'angle de glissement α s'explique en partie par l'angle formé par les deux cycles benzéniques de l'espaceur ($\gamma = 15^\circ$). Cette importante déformation de l'espaceur diphenylxanthène (DPX) a déjà été décrite par l'équipe du Professeur Nocera.⁵¹ A titre comparatif, les valeurs γ mesurées pour un ensemble de composés sont reproduites dans le Tableau 10. Ainsi, la bisporphyrine base libre est caractérisée par une importante déformation ($\gamma = 36^\circ$) qui diminue dans les complexes bimétalliques ($6 \leq \gamma \leq 15^\circ$). Cet angle est nul pour les espaceurs anthracényle, biphenylényle et dibenzofuranne qui sont parfaitement plans.^{49,51,145}

Le Tableau 10 donne des exemples de distance Ct_1-Ct_2 et $C_{més0}-C_{més0}$ mesurés pour un ensemble de bisporphyrines espacées par un groupement diphenylxanthène. Il apparaît ainsi que la distance $C_{més0}-C_{més0}$ est comprise entre 4,27 et 4,47 Å et entre 3,87 et 4,70 Å pour Ct_1-Ct_2 .^{51,55,146}

Pour conclure cette étude cristallographique, nous pouvons remarquer que l'espaceur diméthylxanthène, très flexible, peut se déformer à l'opposé de ce que l'on observe pour les espaceurs anthracényle, biphenylényle et dibenzofuranne qui sont parfaitement plans.

Tableau 8 : Données cristallographiques de (Pd)H₂DPX.

(Pd)H ₂ DPX	
Formule	C ₇₉ H ₈₄ N ₈ OPd
Masse molaire	1267,94
Température	110(2) K
Longueur d'onde	0,71069 Å
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P -1
Dimension	a = 11,1016(1) Å α = 102,091(1)°. b = 14,9868(2) Å β = 100,587(1)°. c = 20,6786(3) Å γ = 101,817(1)°.
Volume	3199,19(7) Å ³
Z	2
Densité (calculée)	1,316 mg.m ⁻³
Coefficient d'absorption	0,344 mm ⁻¹
F(000)	1336
Taille du cristal	0,50 × 0,37 × 0,10 mm ³
Angle θ pour l'acquisition des données	1,96 à 27,36°.
Index	-14 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 26
Réflexions collectées	25195
Réflexions indépendantes	14360 [R(int) = 0,0578]
Indices R finaux [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0693, wR2 = 0,1352
Indices R (toutes les données)	R1 = 0,1173, wR2 = 0,1474

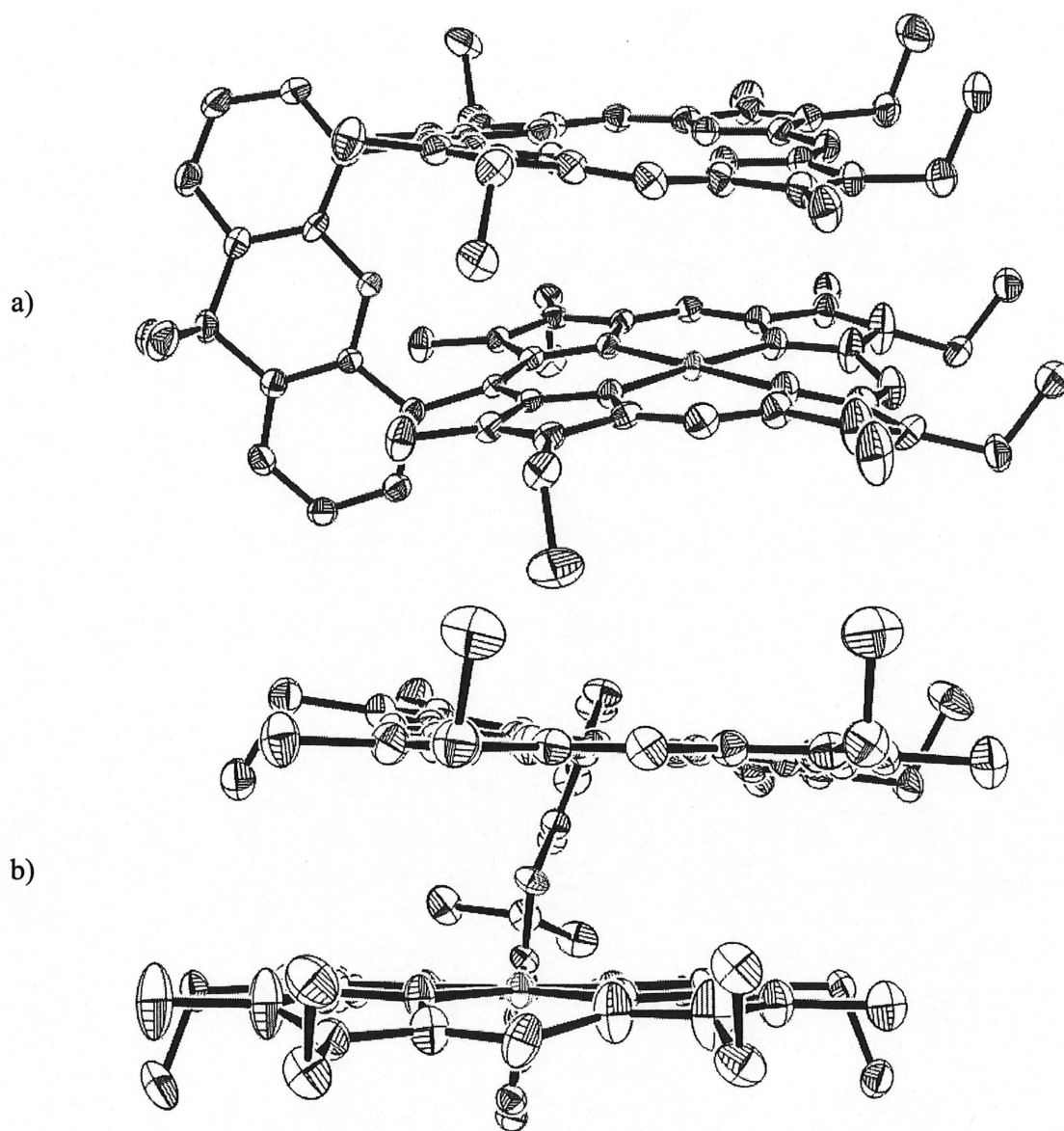


Figure 48 : Structure cristallographique de (Pd)H₂DPX : a) vue latérale, b) vue de face.

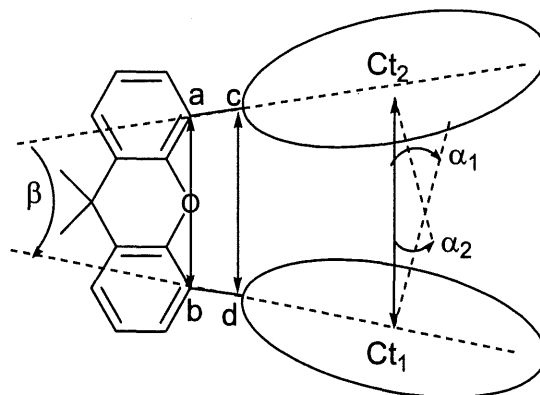


Figure 49 : Définitions des paramètres géométriques.

Tableau 9 : Valeurs des différents paramètres géométriques.

Paramètres	Valeurs
α_1 (degrés)	24,59
α_2 (degrés)	25,92
α (angle de glissement = $(\alpha_1 + \alpha_2) / 2$, degrés)	25,26
β (angle entre les plans, degrés)	5,4
γ (angle de l'espaceur, degrés)	14,76
d_{a-b} (Å)	4,61
d_{c-d} (Å)	4,32
$d_{Ct1-Ct2}$ (Å)	4,01
$d_{Ct1-Pd1}$ (Å) ^a	0,029
$d_{Ct2-Pd1}$ (Å) ^b	3,98
Sp (déplacement latéral = $d_{Ct1-Ct2} \sin(\alpha)$, Å)	1,71
Sr (paramètre de séparation intermacrocyclique = $d_{Ct1-Ct2} \cos(\alpha)$, Å)	3,63

- a) distance entre le centroid (Ct) et l'atome de palladium dans le même macrocycle
 b) distance entre le centroid (Ct) du premier macrocycle et l'atome de palladium du second macrocycle

Tableau 10 : Comparaison des distances C_{t_1} - C_{t_2} et $C_{més0}$ - $C_{més0}$ de bisporphyrines DPX.

Composé	C_{t_1} - C_{t_2} (Å)	$C_{més0}$ - $C_{més0}$ (C_c - C_d) (Å)	γ (°)	Référence
(Zn) ₂ DPX	3,863	4,272	15,2	51,55
(Cu) ₂ DPX	3,978	4,321	14,1	51,55
(Pd)H ₂ DPX	4,007	4,323	15	ce travail
H ₄ DPX	4,002	4,324	36,1	51
(Co) ₂ DPX	4,630	4,403	6,2	51,146
(Ni) ₂ DPX	4,698	4,466	6,4	51,55

4.2.3 Etude photophysique des complexes de référence

Dix complexes de référence ont été synthétisés et étudiés : trois monoporphyrines, (Pd)P, (Pt)P et (RuCO)P, trois bisporphyrines de palladium, (Pd)₂DPS, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPB, deux bisporphyrines de platine, (Pt)₂DPX et (Pt)₂DPB, et deux bisporphyrines de ruthénium, (RuCO)₂DPX et (RuCO)₂DPB (Figure 46).

Les spectres d'émission des monoporphyrines sont utilisés comme référence pour comparer qualitativement les spectres des différentes bisporphyrines étudiées.

4.2.3.1 Spectres d'absorption

Les caractéristiques UV-Vis de l'ensemble des composés de référence sont regroupées dans le Tableau 11.

La Figure 50 compare les spectres d'absorption de la monoporphyrine de platine, (Pt)P, à ceux des bisporphyrines de platine, (Pt)₂DPX et (Pt)₂DPB. Le spectre de la monoporphyrine caractérise un état sans interaction intermacrocyclique. La bande de Soret est légèrement déplacée vers les plus fortes énergies dans l'ordre $\lambda_{max}(DPX) < \lambda_{max}(DPB)$ contrairement aux bandes Q. Ces comportements sont caractéristiques d'interactions face-à-face entre deux macrocycles (voir figure 36 partie 3.4.2).⁴³ Le coefficient d'absorption molaire de la bande de Soret diminue lorsque les chromophores sont de plus en plus proches : $\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} = 63 \text{ (Pt)}_2\text{DPB} < 170,3 \text{ (Pt)}_2\text{DPX}$ (Tableau 11). Cette tendance

caractérise comme précédemment (partie 3.2.2) l'augmentation des interactions entre les deux macrocycles.

La Figure 51 et la Figure 52 représentent les spectres d'absorption des complexes de palladium et de ruthénium. Les bisporphyrines ont un comportement similaire aux complexes de platine : une diminution de ϵ de la bande de Soret dans l'ordre DPS < DPX < DPB est caractérisée par un déplacement hypsochrome de la bande de Soret et bathochrome pour les bandes Q. De plus, la présence de monoxyde de carbone coordonné au ruthénium a peu d'incidence sur l'allure ou le comportement en spectroscopie d'absorption.¹⁴⁴

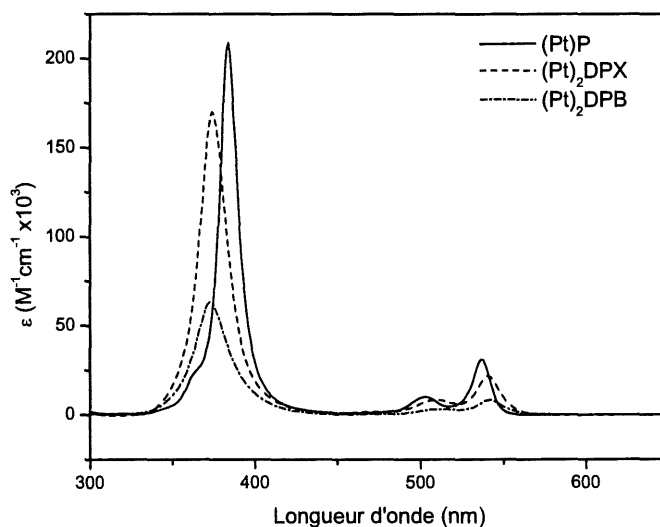


Figure 50 : Spectres d'absorption de (Pt)P, (Pt)₂DPX et (Pt)₂DPB (298 K, CH₂Cl₂).

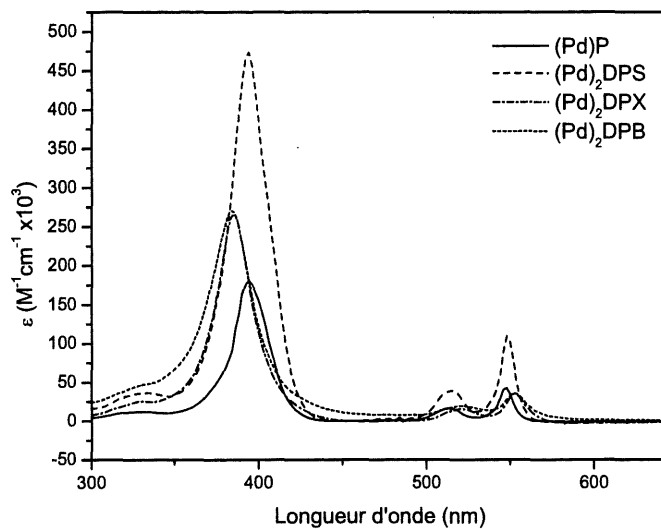


Figure 51 : Spectres d'absorption de (Pd)P, (Pd)₂DPS, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPB
(298 K, CH₂Cl₂).

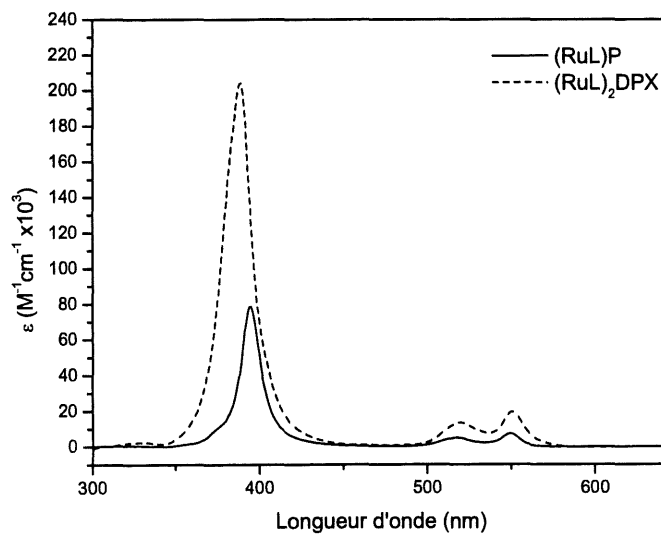


Figure 52 : Spectres d'absorption de (RuL)P et (RuL)₂DPX
(L = CO, 298 K, CH₂Cl₂).

Tableau 11 : Caractéristiques UV-Vis des complexes de palladium de référence (298 K, CH₂Cl₂).

Composé	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	Bande de Soret	Bandes Q		
(Pd)P	398 (180)	504 (16)		538 (43,2)
(Pd) ₂ DPS ³¹	394 (256,9)	516 (23,5)	548 (44,7)	610 (0,29)
(Pd) ₂ DPX ³¹	386 (265,2)	520 (16,7)	552 (31,3)	614 (0,17)
(Pd) ₂ DPB	383 (270,5)	521 (19,0)		553 (35,8)
(Pt)P	394 (209)	502 (10,2)		537 (30,9)
(Pt) ₂ DPX	374 (170,3)	509 (8,4)		541 (21,5)
(Pt) ₂ DPB	373 (63)	511 (3,3)		542 (8,3)
(RuCO)P	394 (78,6)	519 (5)		549 (7,5)
(RuCO) ₂ DPX	388 (204,4)	519 (13,5)		551 (19,2)
(RuCO) ₂ DPB ^{144,a}	390 (240)	519 (18,6)		551 (25,1)

a) dans le toluène

4.2.3.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission des complexes de référence sont rassemblés sur la Figure 53. Les spectres d'émission des complexes de platine et de palladium présentent la même morphologie alors que les complexes de ruthénium sont caractérisés par une bande supplémentaire située vers 735 nm. La bande d'émission est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque la distance entre les macrocycles diminue. Enfin, la différence entre le maximum d'émission des complexes de palladium et de ruthénium est très faible (< 5 nm) pour un même espaceur (Tableau 12).

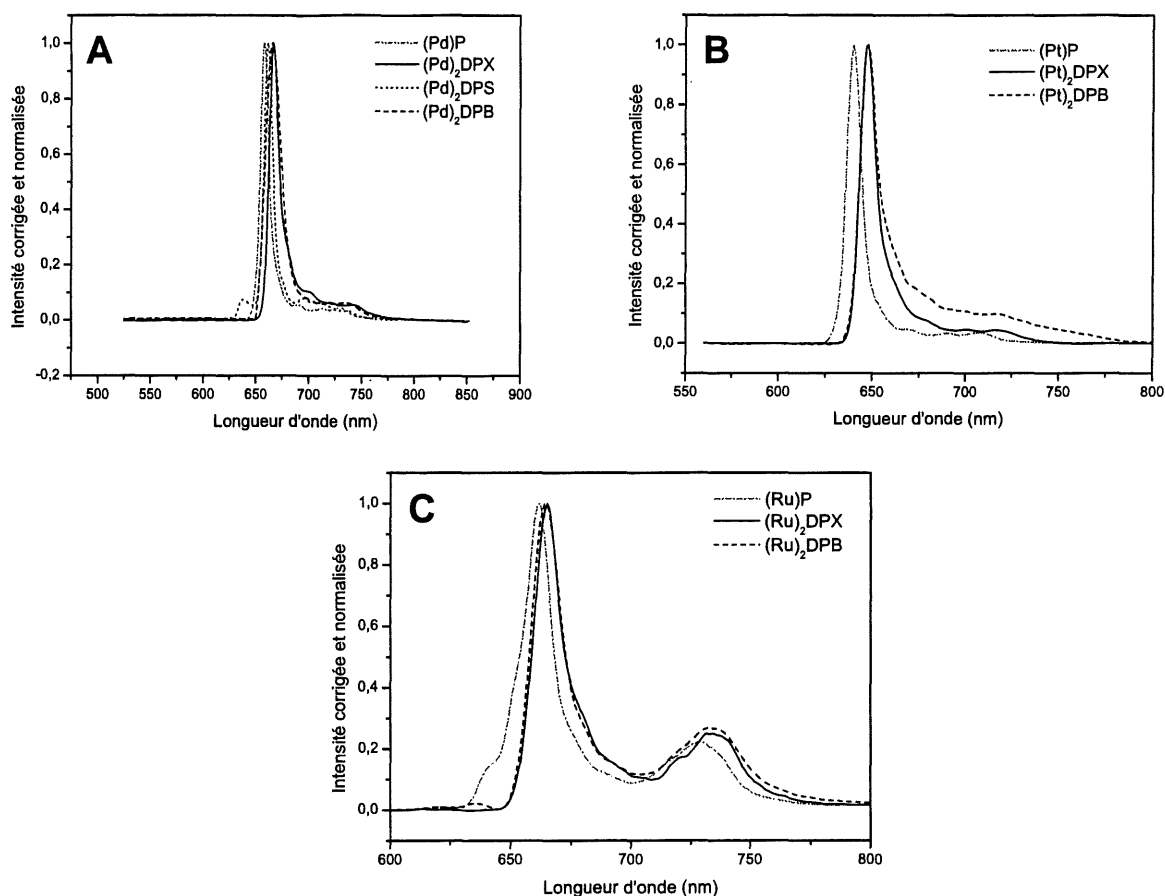


Figure 53 : Spectres de phosphorescence des complexes de palladium (A), platine (B) et ruthénium (C) pour les systèmes P, DPX et DPB (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm).

4.2.3.3 Rendements quantiques

Le Tableau 12 rassemble les valeurs des maxima d'émission et les rendements quantiques des composés de référence. Les rendements quantiques de phosphorescence Φ_P sont calculés par la relation R23.

$$\text{R23 } \Phi_P = \Phi_{\text{réf}} \left(\frac{A_{\text{réf}}}{A_{\text{éch}}} \right) \left(\frac{\int I_{\text{éch}}}{\int I_{\text{réf}}} \right)$$

$A_{\text{éch}}$ et $A_{\text{réf}}$ sont les absorbances de l'échantillon et du standard, $I_{\text{éch}}$ et $I_{\text{réf}}$ les intensités d'émission correspondantes. $\Phi_{\text{réf}}$ est le rendement quantique de fluorescence de la molécule de référence, H₂TPP dans notre cas ($\Phi_{\text{réf}} = 0,11$). Avec des déplacements de Stoke supérieur à 100 nm et des durées de vie de luminescence élevées (dans le domaine des μs), les bandes d'émission sont caractéristiques de la phosphorescence des complexes étudiés.

A 298 K, les valeurs des rendements quantiques de phosphorescence sont faibles pour l'ensemble des bisporphyrines homobimétalliques étudiées. Pour (Pd)P et (RuCO)P, Φ_{p} n'est pas mesurable, l'émission des composés étant trop faible. Deux raisons peuvent expliquer cette faible phosphorescence : la désactivation par collision intermoléculaire (traces de désactivant, le solvant) et intramoléculaire (chocs entre les macrocycles), et la désactivation intramoléculaire de conversion interne. Ces phénomènes seront détaillés par la suite dans la section 4.4 « Transfert d'énergie triplet-triplet ». Même faible, cette phosphorescence est remarquable, la phosphorescence des molécules organiques à température ambiante étant rare.

A 77 K, les valeurs de Φ_{p} sont beaucoup plus élevées pour les complexes de palladium et de platine. Pour les complexes de ruthénium, l'augmentation de Φ_{p} reste modeste. Cette plus forte émission à basse température s'explique par une désactivation par collision nulle et une désactivation intramoléculaire plus faible (cf section 4.4, « Transfert d'énergie triplet-triplet »).

Tableau 12 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines de référence.^a

Composé		λ_{\max} (nm) ^b		Rendement quantique Φ_P ^c	
Espaceur	Métal	298 K	77 K	298 K	77 K
P	Pd	-	658, 691, 712, 731	-	0,5576
	Pt	649	640	0,0049	0,8364
	Ru	-	663, 728	-	0,0261
DPS	2Pd	669	660, 694, 713, 735	0,0018	0,1052
	2Pd	674	667, 745	0,0623	0,3811
DPX	2Pt	652	648	0,0744	0,1470
	2Ru	665	665, 733	0,0013	0,0188
DPB	2Pd	665	666	< 0,001	0,1936
	2Pt	652	648	0,0168	0,0910
	2Ru	665	666, 734	< 0,001	0,0074

a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm

b) L'incertitude sur λ_{\max} est de ± 1 nm.

c) L'incertitude sur Φ_P est de ± 10 %.⁷

4.2.3.4 Durées de vie d'émission

Le Tableau 13 rassemble les valeurs des durées de vie de phosphorescence à 298 et 77 K des complexes de référence, celles des complexes de ruthénium étant à la limite des possibilités du chronophotomètre utilisé (partie 3.3.2.1).

La durée de vie de phosphorescence varie beaucoup en fonction des métaux complexés : complexes de palladium \gg platine $>$ ruthénium. De plus, à 298 K, les données montrent une baisse importante de τ_P lors du passage de DPX à DPB pour les trois métaux étudiés. Cette diminution est beaucoup moins prononcée à 77 K. La section 4.4, « Transfert d'énergie triplet-triplet » détaille les phénomènes responsables de ces variations.

Tableau 13 : Durées de vie de phosphorescence τ_P des bisporphyrines de référence.

Composé		Durée de vie 298 K ^b	Durée de vie 77 K ^b
Espaceur	Métal	τ_P (μ s)	τ_P (μ s)
P	Pd	25	1872
	Pt	18	128
	Ru	c	non mesuré
DPS	2Pd	210	1915
	2Pd	440	2240
DPX	2Pt	46	175
	2Ru	14 ^d	207
	2Pd	258	2174
DPB	2Pt	32	136
	2Ru	8 ^d	187

- a) dans le 2-MeTHF
 b) L'incertitude sur la durée de vie est de ± 10 %.
 c) Le signal est trop faible pour être mesuré.
 d) Ces valeurs sont peu précises en raison des performances du spectrophotomètre (10-20 μ s).

4.2.4 Etude photophysique des bisporphyrines monométallées Pd/H₂ et Pt/H₂

Les bisporphyrines de palladium et de platine, (Pd)H₂DPS, (Pd)H₂DPX, (Pd)H₂DPB, (Pt)H₂DPX et (Pt)H₂DPB, ont été choisies afin d'étudier le transfert d'énergie triplet-triplet, mais aussi d'observer l'influence du métal sur la luminescence du chromophore H₂P. Ainsi, l'effet de l'atome lourd devrait être accru lorsque la distance entre le métal et la porphyrine base libre diminue.

4.2.4.1 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes sont représentés sur dans la Figure 54 et les caractéristiques UV-Vis résumées dans le Tableau 14.

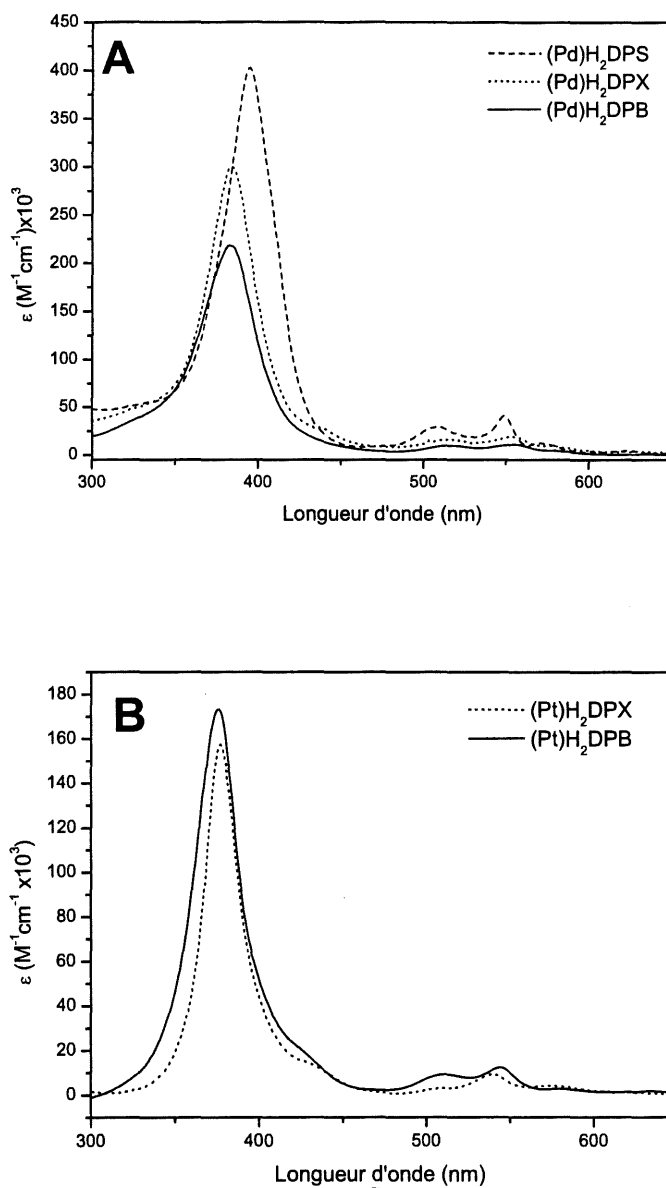


Figure 54 : Spectres d'absorption des dérivés Pd/H₂ (A) et Pt/H₂ (B) (298 K, CH₂Cl₂).

Les bisporphyrines de palladium sont caractérisées par un déplacement hypsochrome de la bande de Soret et une diminution de ϵ tels que : $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPS} > (\text{Pd})\text{H}_2\text{DPX} > (\text{Pd})\text{H}_2\text{DPB}$. Avec le même ordre, les bandes Q des complexes subissent un déplacement bathochrome. Les spectres d'absorption de $(\text{Pt})\text{H}_2\text{DPX}$ et $(\text{Pt})\text{H}_2\text{DPB}$ montrent peu de différences.

Tableau 14 : Caractéristiques UV-Vis des complexes M/H₂ avec M = Pd ou Pt(298 K, CH₂Cl₂).

Composé	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)				
	Bande de Soret	Bandes Q			
(Pd)H ₂ DPS	394 (402,8)	509 (29,5)	571 (12,8)	549 (40,7)	624 (4,9)
(Pd)H ₂ DPX	383 (298,5)	515 (16,4)	554 (19,3)	579 (9,8)	628 (1,9)
(Pt)H ₂ DPX	377 (157,9)	507 (4)	540 (9,5)	574 (4,3)	627 (1)
(Pd)H ₂ DPB	382 (217,5)	516 (9,9)	556 (11,1)	579 (4,7)	
(Pt)H ₂ DPB	376 (173,2)	508 (9,5)	544 (12,5)	578 (3)	632 (1,7)

4.2.4.2 Spectres d'émission et d'excitation

La Figure 55 (page 95) montre les spectres d'émission des bismacrocycles (Pd)H₂DPS, (Pd)H₂DPX et (Pd)H₂DPB.

A 298 K (Figure 55A), (Pd)H₂DPB est caractérisé par une faible fluorescence de H₂P (épaulement vers 640 nm) superposée à la faible phosphorescence de (Pd)P (pic vers 660 nm). Pour les espaceurs DPS et DPX, la fluorescence très intense du chromophore H₂P masque complètement la faible phosphorescence de (Pd)P. Celle-ci sera mise en évidence par l'étude des temps de vie. Un déplacement vers les plus faibles énergies est également visible pour la bande d'émission de H₂P : λ_{\max} (nm) = 628, DPS < 636, DPX < 640, DPB (Tableau 15). A 77 K (Figure 55B), la phosphorescence devient plus intense. Elle est ainsi apparente pour (Pd)H₂DPS et (Pd)H₂DPX, et domine pour (Pd)H₂DPB. La phosphorescence de la base libre n'est pas observée malgré le transfert d'énergie triplet-triplet (Pd)P → H₂P et l'effet d'atome lourd (partie 4.3 page 110).

La Figure 56 (page 96) compare les spectres d'émission de (Pt)H₂DPX (A) et (Pt)H₂DPB (B) à celui de la monoporphyryne de platine (Pt)P. La fluorescence de H₂P est presque entièrement masquée par la phosphorescence de (Pt)P à 298 et 77 K. La phosphorescence de H₂P est bien visible comme le montrent les agrandissements dans la région 750-850 nm. Deux bandes situées respectivement à 794 et 824 nm, sont ainsi attribuées à la phosphorescence de H₂P, une transition rarement aussi bien observée.³⁹

Les spectres d'excitation de (Pt)H₂DPX (A) et (Pt)H₂DPB (B) (Figure 57, page 97) ont été mesurés à deux longueurs d'onde d'émission afin de mieux caractériser la phosphorescence du chromophore H₂P.

Ainsi les spectres d'excitation à 650 nm sont caractéristiques du chromophore (Pt)P. Les spectres d'excitation à 800 nm correspondent à un mélange des chromophores (Pt)P (bande intense vers 510 et 540 nm) et H₂P (bande vers 570 nm). Les deux premières bandes du chromophore H₂P sont masquées par l'absorption du chromophores (Pt)P, la quatrième bande Q étant située au delà de 600 nm.

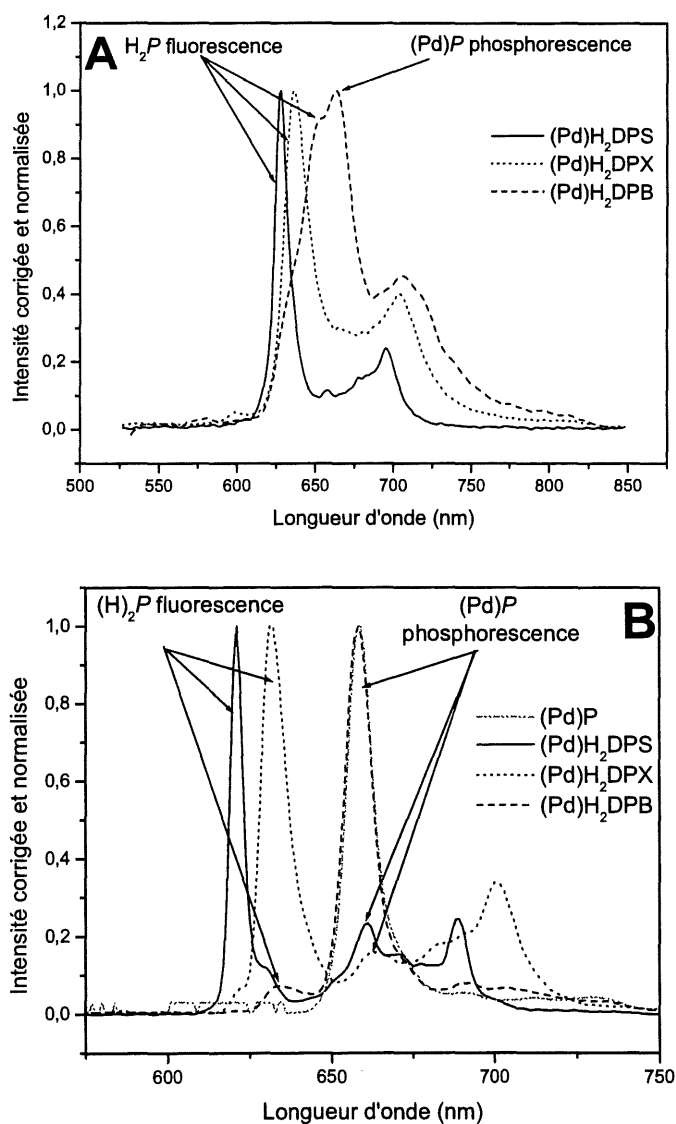


Figure 55 : Spectres d'émission de (Pd)H₂DPS, (Pd)H₂DPX et de (Pd)H₂DPB à 298 K (A) et 77 K (B) (2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm).

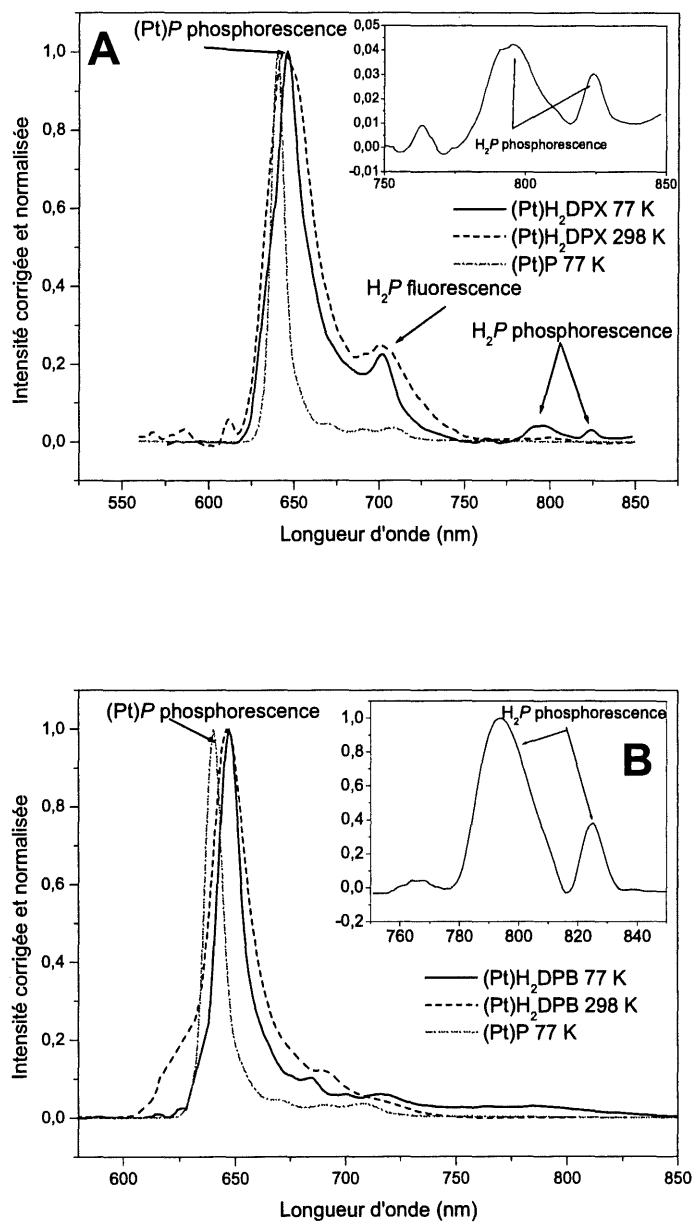


Figure 56 : Spectres d'émission de (Pt)H₂DPX (A) et (Pt)H₂DPX (B) à 77 et 298 K comparés au spectre de (Pt)P à 77 K ; agrandissement des spectres de (Pt)H₂DPX (A) et (Pt)H₂DPX (B) à 77 K (2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520 \text{ nm}$).

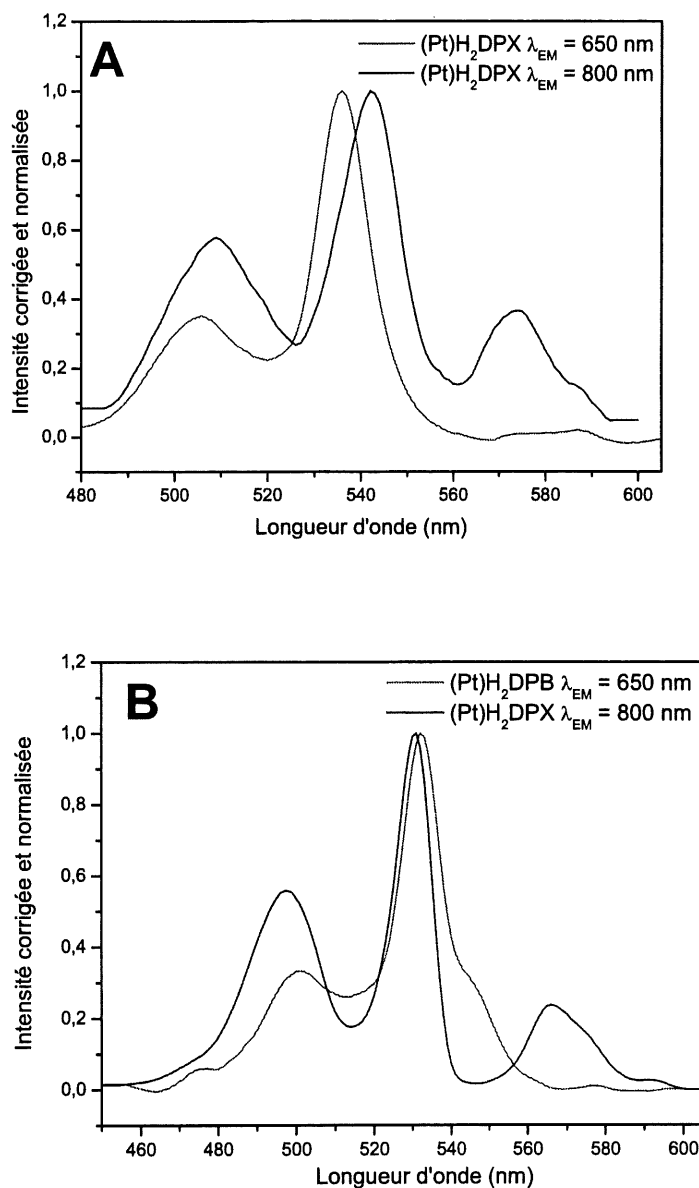


Figure 57 : Spectres d'excitation de (Pt)H₂DPX (A) et (Pt)H₂DPB (B)

($\lambda_{\text{émission}} = 650$ et 800 nm, 77 K, 2-MeTHF).

Les deux chromophores émettent donc à 794 et 824 nm. Cette observation indique que la phosphorescence particulièrement intense de H₂P dans les bisporphyrines Pt/H₂ peut être attribuée à deux phénomènes : le transfert d'énergie de (Pt)P vers H₂P, identifié par la participation de (Pt)P à

l'absorption, et l'effet d'atome lourd, qui désactive la fluorescence de H_2P et augmente la population de son niveau triplet.

4.2.4.3 Rendements quantiques

Les caractéristiques photophysiques des bisporphyrines monométallées au palladium et au platine, Pd/ H_2 et Pt/ H_2 , figurant dans le Tableau 15 indiquent que la luminescence (fluorescence de H_2P et phosphorescence de (M) P) est moyenne (Φ_E de 1 à 10 %). Les rendements quantiques ont été déterminés à partir des spectres d'émission et de la relation R12 (avec Φ_E à la place de Φ_P dans la relation R12).

Les valeurs répertoriées dans le Tableau 15 sont pourtant données à titre indicatif. En effet, il n'est pas possible de séparer la contribution des chromophores (Pt) P ou (Pd) P de celle de H_2P , aussi bien dans les spectres d'émission que d'absorption. Les rendements quantiques de luminescence correspondent donc aux contributions des deux chromophores. Ces contributions varient en fonction de la longueur d'onde où est excité le chromophore du composé étudié. La mesure des durées de vie d'émission est alors indispensable car elle permet d'isoler chaque chromophore.

Tableau 15 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines M/ H_2 avec M = Pd ou Pt.^a

Composé		λ_{\max} (nm) ^b		Rendement quantique ^c	
Espaceur	Métal ou H	298 K	77 K	298 K	77 K
DPS	Pd, 2H	628, 696	621, 661, 689	0,0809	0,1370
DPX	Pd, 2H	636, 703	632, 665, 700	0,0035	0,0101
	Pt, 2H	645, 703	645, 701, 794, 824	0,0014	0,0030
DPB	Pd, 2H	640 (épaulement), 663, 708	633, 658	0,0140	0,0346
	Pt, 2H	647	648, 794, 824	0,0233	0,0075

a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm

b) L'incertitude sur λ_{\max} est de ± 1 nm.

c) L'incertitude sur le rendement quantique est de ± 10 %.⁷

4.2.4.4 Durées de vie d'émission

Les valeurs des durées de vie des bisporphyrines monométallées, Pd/H₂ et Pt/H₂, sont données dans le Tableau 16, une valeur de τ_F ou τ_P étant associée à chaque chromophore. Si la durée de vie de fluorescence de H₂P dans les complexes du type Pd/H₂ est facile à mesurer, elle est difficile à déterminer pour (Pt)H₂DPX et non mesurable pour (Pt)H₂DPB, le signal étant alors trop faible. La faible fluorescence de H₂P dans les complexes de platine peut être attribuée à un effet d'atome lourd plus important avec le platine qu'avec le palladium.

Tableau 16 : Durées de vie des complexes M/H₂ avec M = Pd ou Pt à 298 et 77 K.^a

Espaceur	Composé		298 K ^b		77 K ^b	
	Métal ou H	Chromophore	τ_F (ns)	τ_P (μ s)	τ_F (ns)	τ_P (μ s)
DPS	Pd, 2H	H ₂ P	17,6	-	23,6	-
		(Pd)P	-	98	-	1921
DPX	Pd, 2H	H ₂ P	12,0	-	15,2	-
		(Pd)P	-	568	c	1441
	Pt, 2H	H ₂ P	12	-	-	559
		(Pt)P	-	40,6	-	126
DPB	Pd, 2H	H ₂ P	11,5	-	13,2	-
		(Pd)P	-	368	-	1687
	Pt, 2H	H ₂ P	c	-	-	224
		(Pt)P	-	24	-	122

a) dans le 2-MeTHF, $\tau_F(\text{H}_2\text{P})_{298\text{K}} = 17,3$ ns, $\tau_F(\text{H}_2\text{P})_{77\text{K}} = 23,3$ ns ; $\tau_P((\text{Pd})\text{P})_{298\text{K}} = 25$ μ s, $\tau_P((\text{Pd})\text{P})_{77\text{K}} = 1872$ μ s ; $\tau_P((\text{Pt})\text{P})_{298\text{K}} = 18$ μ s, $\tau_P((\text{Pt})\text{P})_{77\text{K}} = 128$ μ s.

b) L'incertitude sur la durée de vie de luminescence est de ± 10 %.

c) Le signal est trop faible pour être mesuré.

4.2.5 Etude photophysique des complexes Pd/Zn, Pd/Ru et Pt/Ru

Les complexes hétérobimétalliques (PdZn)DPS, (PdZn)DPX, (PdRuCO)DPX, (PtRuCO)DPX, (PdRuCO)DPB et (PtRuCO)DPB ont également fait l'objet d'une étude photophysique.

4.2.5.1 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes (PdZn)DPS et (PdZn)DPX sont reproduits dans la Figure 58. Un déplacement hypsochrome est observé pour la bande de Soret de (PdZn)DPS à (PdZn)DPX et bathochrome pour les bandes Q, moins bien résolues pour l'espaceur DPX. Les maxima d'absorption ont un comportement identique pour les dérivés Pd/RuCO (A) et Pt/RuCO (B) (Figure 59) : de DPX à DPB, déplacement hypsochrome et diminution de l'intensité de la bande de Soret, déplacement bathochrome des bandes Q.

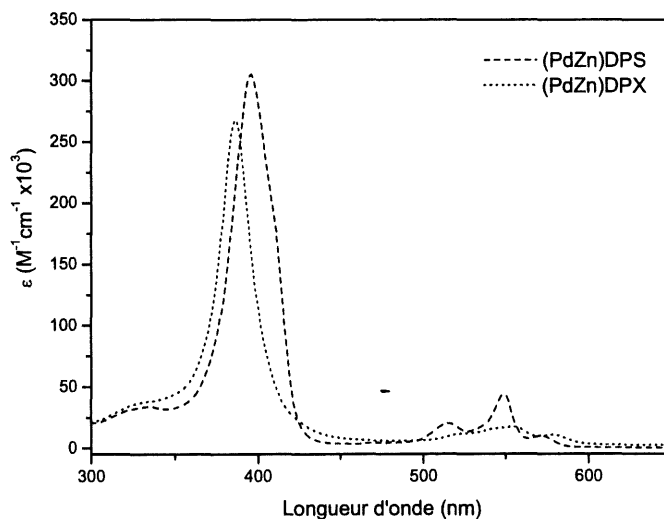


Figure 58 : Spectres d'absorption de (PdZn)DPS et (PdZn)DPX (298 K, CH₂Cl₂).

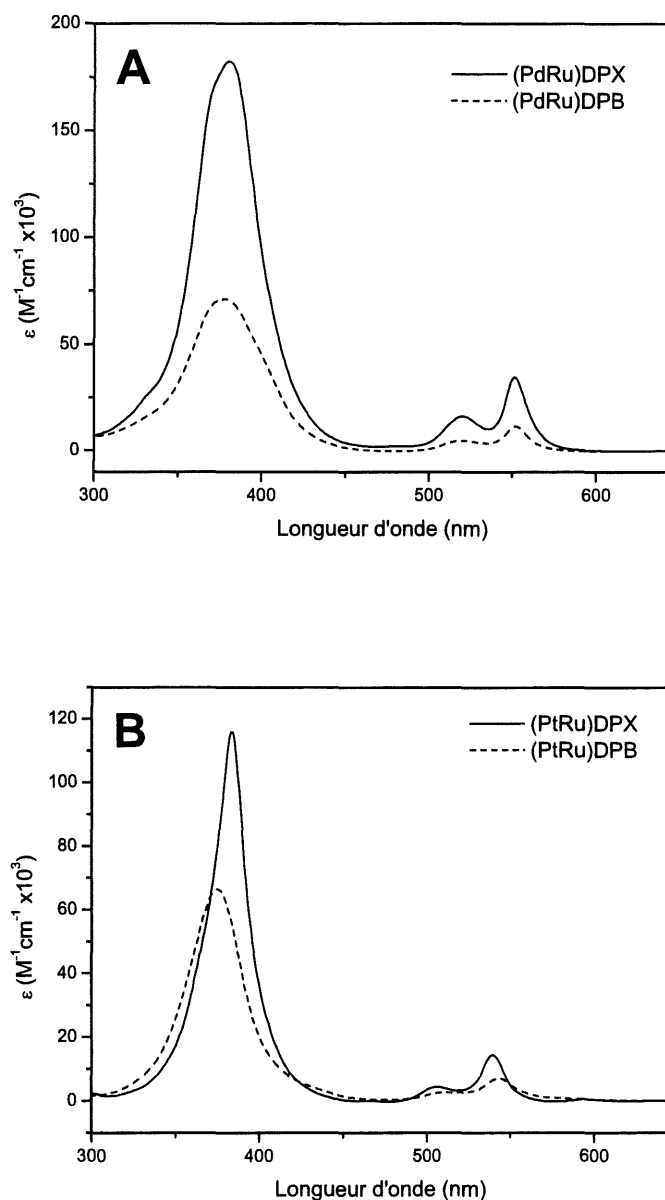


Figure 59 : Spectres d'absorption des complexes Pd/RuCO (A) et Pt/RuCO (B) des systèmes DPX et DPB (298 K, CH_2Cl_2).

Les caractéristiques d'absorption mesurées pour l'ensemble des bisporphyrines hétérobimétalliques Pd/Zn, Pd/RuCO et Pt/RuCO sont rassemblées dans le Tableau 17. Les bandes Q des différents chromophores ne sont pas résolues. Il est impossible de les attribuer à l'un des deux chromophores : chaque bande correspond à la superposition de l'absorption de chaque chromophore. De plus, comme

nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre précédent (partie 3.2.2), les bandes ne sont pas formées par l'addition mathématique des contributions de chaque chromophore isolé puisqu'elles prennent aussi en compte l'interaction entre les deux chromophores.

Tableau 17 : Caractéristiques UV-Vis des bisporphyrines hétérobimétalliques (298 K, CH₂Cl₂).

Composé	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	Bande de Soret	Bandes Q		
(PdZn)DPS	395 (304,7)	515 (20,2)	549 (39,9)	573 (9,2)
(PdZn)DPX	387 (266,6)	526 (9,9)	556 (11,1)	579 (4,7)
(PdRuCO)DPX	380 (181,8)	520 (16,3)	551 (34,8)	
(PtRuCO)DPX	384 (116)	507 (4,3)	539 (14,6)	
(PdRuCO)DPB	377 (71,2)	519 (4,8)	552 (11,7)	
(PtRuCO)DPB	375 (66,5)	511 (2,7)	543 (7)	

4.2.5.2 Spectres d'émission

Le spectre d'émission de chaque bisporphyrine hétérobimétallique a été comparé aux spectres des deux monoporphyries métallées correspondantes à 77 K dans le 2-MeTHF ($\lambda_{\text{excitation}} = 520 \text{ nm}$). Ainsi dans la Figure 60A par exemple, le spectre de (PdZn)DPS est comparé à (Pd)P et (Zn)P. Les spectres des quatre métalloporphyrines permettent d'identifier dans le spectre d'émission de la bisporphyrine hétérobimétallée la contribution de chaque chromophore. (Zn)P est le seul complexe fluorescent de la série, alors que (Pd)P, (Pt)P et (RuCO)P sont phosphorescents (partie 4.2.3.2).

Les bisporphyrines (PdZn)DPS et (PdZn)DPX sont caractérisées à 77 K par des spectres d'émission différents (Figure 60). En effet, si la fluorescence de (Zn)P et la phosphorescence de (Pd)P sont superposés dans (PdZn)DPS comme le montre la Figure 60, le spectre d'émission de (PdZn)DPX apparaît beaucoup plus complexe : la bande de fluorescence de (Zn)P ($\lambda_{\max} = 565 \text{ nm}$) est superposée à celle de phosphorescence de (Pd)P ($\lambda_{\max} \sim 660 \text{ nm}$) ; une bande intense vers 740-820 nm correspond à la phosphorescence de (Zn)P. Si la phosphorescence d'une porphyrine de zinc est bien connue,^{3,37,147} celle-ci est généralement de très faible intensité et souvent à la limite de détection de l'appareillage. Dans notre cas, son intensité inhabituelle s'explique par le transfert d'une partie de l'énergie du niveau triplet de (Pd)P vers le niveau triplet de (Zn)P.

Les spectres d'émission à 77 K des bisporphyrines (PdRuCO)DPX et (PdRuCO)DPB reproduits sur la Figure 61 sont pratiquement identiques au spectre de la monoporpyrine de palladium, (Pd)P. Le chromophore (RuCO)P n'est pas assez phosphorescent, même avec le phénomène de transfert d'énergie, pour être visible. Sa luminescence est masquée par la forte phosphorescence de (Pd)P.

La Figure 62 compare les spectres d'émission des complexes Pt/RuCO aux spectres de (Pt)P et (RuCO)P. La phosphorescence des chromophores de platine, (Pt)P, masque la faible phosphorescence des chromophores de ruthénium, (RuCO)P.

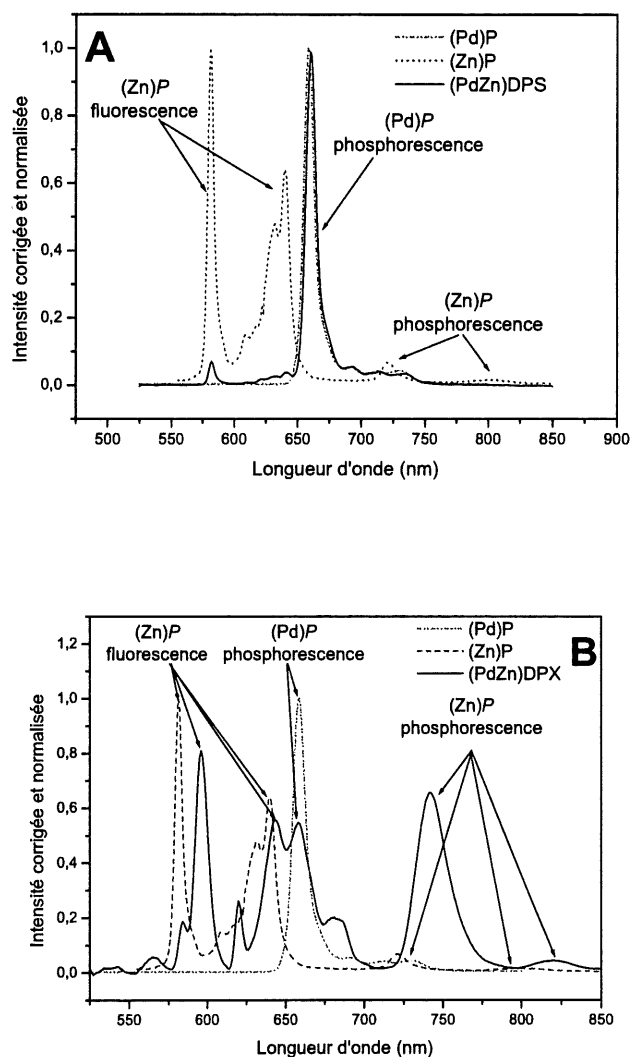


Figure 60 : Spectres d'émission de (PdZn)DPS (A) et (PdZn)DPX (B) comparés à (Pd)P et (Zn)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520 \text{ nm}$).

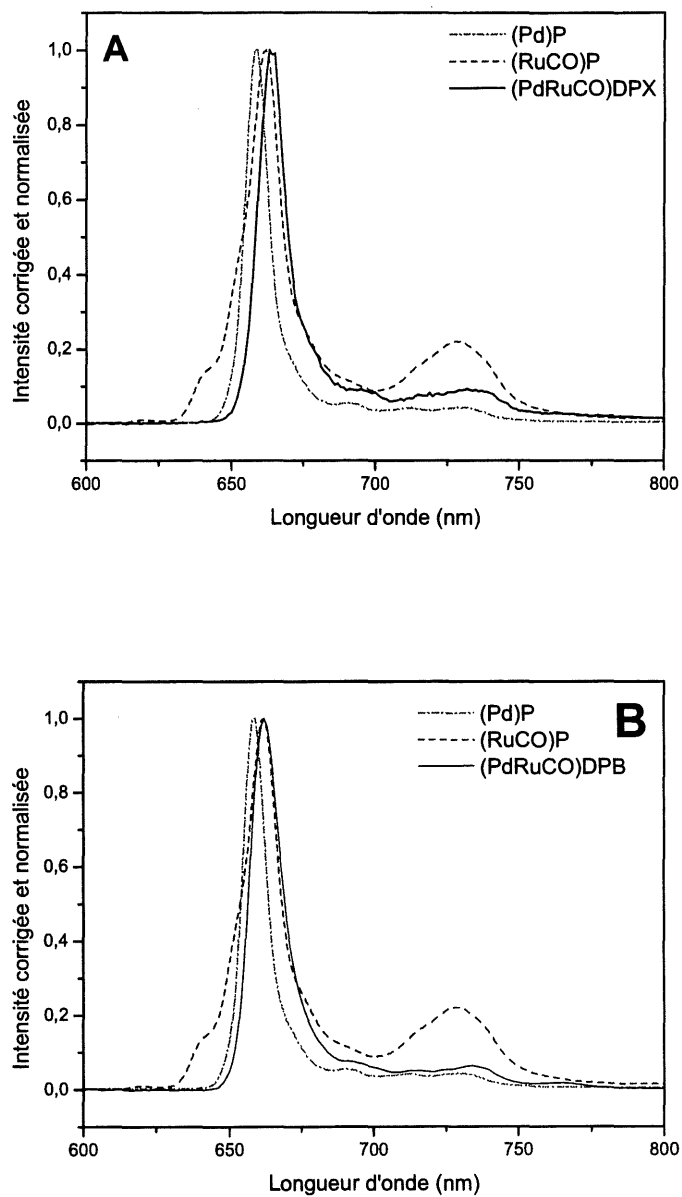


Figure 61 : Spectres de phosphorescence de (PdRuCO)DPX (A) et (PdRuCO)DPB (B) comparés à (Pd)P et (RuCO)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520 \text{ nm}$).

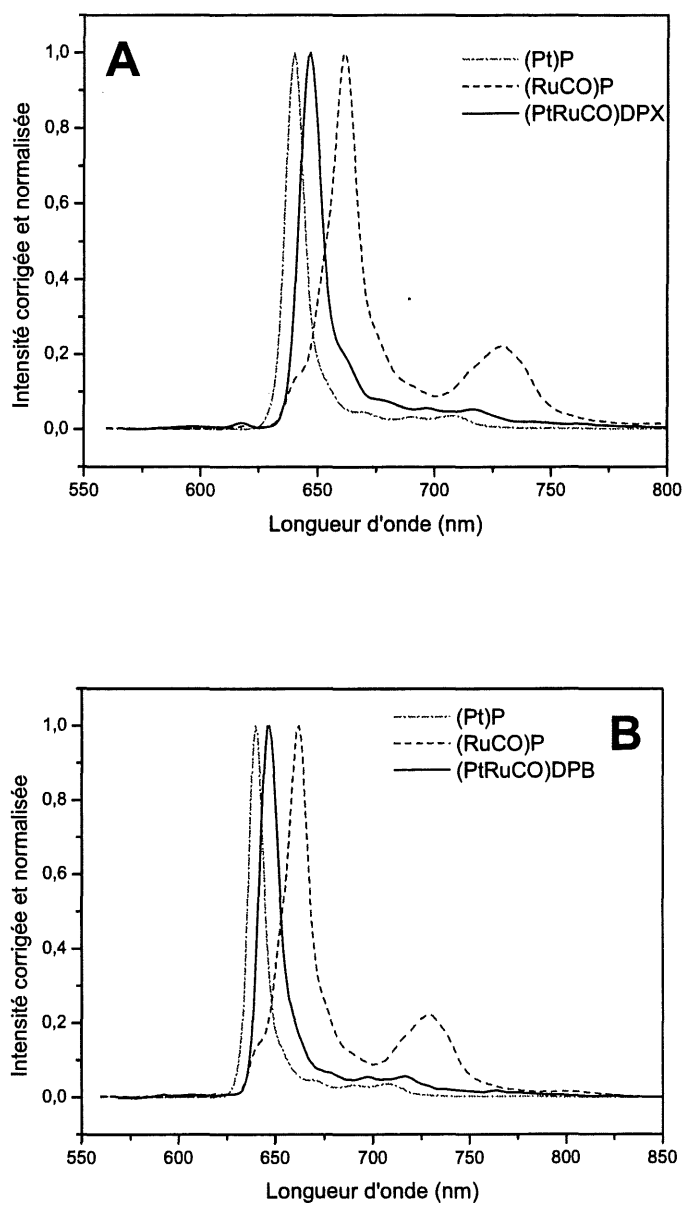


Figure 62 : Spectres de phosphorescence de (PtRuCO)DPX (A) et (PtRuCO)DPB (B) comparés à (Pt)P et (RuCO)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm).

4.2.5.3 Rendements quantiques

Les caractéristiques photophysiques des bisporphyrines hétérobimétalliques Pd/Zn, Pt/Zn et Pd/RuCO sont données dans le Tableau 18.

Les rendements quantiques sont répertoriés à titre indicatif pour les mêmes raisons que celles détaillées précédemment pour les systèmes Pd/H₂ et Pt/H₂. La contribution de chaque chromophore est impossible à isoler à partir des spectres d'absorption ou d'émission. Les valeurs données dans le Tableau 18 ont donc été déterminées à 520 nm par la relation R12 (en remplaçant Φ_P par Φ_E) sans différencier les deux chromophores. Les rendements quantiques de luminescence correspondent donc aux contributions variables des deux chromophores pour chaque espaceur étudié.

Quelques observations découlent cependant de ces données. Ainsi, l'émission des bisporphyrines Pd/RuCO et Pt/RuCO est presque entièrement attribuable au chromophore (M)P (M = Pd, Pt). La comparaison des rendements quantiques avec les valeurs des bisporphyrines homobimétallées au palladium ou au platine à 77 K montre une diminution importante de la luminescence du chromophore donneur dans ces systèmes : $\Phi_P = 0,38$ (Pd)₂DPX > 0,03 (PdRuCO)DPX ; 0,15 (Pt)₂DPX > 0,02 (PtRuCO)DPX ; 0,19 (Pd)₂DPB > 0,02 (PdRuCO)DPB ; 0,09 (Pt)₂DPB > 0,02 (PtRuCO)DPB. La contribution du chromophore (RuCO)P est négligée : il y a plus d'un ordre de grandeur entre son rendement quantique dans les systèmes de référence et ceux de (M)P (M = Pt ou Pd) correspondants. Une faible luminescence du chromophore donneur dans les bisporphyrines hétérobimétalliques est liée à deux phénomènes : 1) il y a transfert d'énergie triplet-triplet de (M)P vers (RuCO)P (M = Pd, Pt), 2) le chromophore accepteur (RuCO)P absorbe une partie du rayonnement et est très peu luminescent : il se désactive majoritairement de façon non radiative. En conclusion, le transfert d'énergie provoque une baisse de la phosphorescence du chromophore donneur (M)P et l'énergie transférée n'est pas forcément émise sous la forme d'une radiation par le chromophore (RuCO)P. Ces remarques sont valables également à 298 K.

Tableau 18 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines hétérobimétalliques.^a

Composé		λ_{\max} (nm) ^b		Rendement quantique ^c	
Espaceur	Métaux	298 K	77 K	298 K	77 K
DPS	Pd, Zn	580, 634, 668	582, 660, 694, 714, 735	0,0681	0,2736
DPX	Pd, Zn	591, 643, 670	566, 595, 643, 658, 683, 742, 820	0,0691	0,0182
	Pd, RuCO	670	664, 735	0,0026	0,0273
	Pt, RuCO	651	646	0,0090	0,0213
DPB	Pd, RuCO	670	663, 735	0,0002	0,01913
	Pt, RuCO	652	646	0,0058	0,0156

a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{excitation}} = 520$ nm

b) L'incertitude sur λ_{\max} est de ± 1 nm.

c) L'incertitude sur le rendement quantique est de ± 10 %.⁷

4.2.5.4 Durées de vie d'émission

Les durées de vie de luminescence des bisporphyrines hétérobimétalliques Pd/Zn, Pt/Zn et Pd/RuCO sont données dans le Tableau 19. En raison de leur trop faible émission, les durées de vie des chromophores (RuCO)*P* dans les complexes (PtRuCO) n'ont pas pu être déterminées.

Les durées de vie de fluorescence τ_F de (Zn)*P* dans les bisporphyrines Pd/Zn sont voisines de celles des complexes biszinc. L'influence du palladium est donc relativement faible dans ce cas. Le zinc ayant déjà un effet d'atome lourd, (Zn)*P* est moins perturbé par l'atome de palladium que ne l'est la base libre dans les bisporphyrines Zn/H₂. L'effet d'atome lourd semble donc limité à des chromophores non déjà perturbés. Cette remarque est importante car elle nous permet d'éliminer la contribution de l'effet d'atome lourd sur les durées de vie de phosphorescence τ_P des complexes Pd/Zn, Pd/RuCO ou Pt/RuCO et des bisporphyrines homobimétalliques de référence, Pd/Pd, Pt/Pt, Zn/Zn et RuCO/RuCO.

Tableau 19 : Durée de vie des complexes hétérobimétalliques.

Espaceur	Composé		Durée de vie 298 K ^b		Durée de vie 77 K ^b	
	Métaux	Chromophore	τ_F (ns)	τ_P (μ s)	τ_F (ns)	τ_P (μ s)
DPS	Pd, Zn	(Pd) <i>P</i>	c	98	c	1921
		(Zn) <i>P</i>	2,0	c	1,75	c
DPX	Pd, Zn	(Pd) <i>P</i>	c	548	c	1674
		(Zn) <i>P</i>	1,9	c	2,09	5761
	Pd, RuCO	(Pd) <i>P</i>	-	50	-	1074
		(RuCO) <i>P</i>	-	17	-	308
	Pt, RuCO	(Pt) <i>P</i>	-	27	-	135
		(RuCO) <i>P</i>	-	-	-	-
DPB	Pd, RuCO	(Pd) <i>P</i>	-	29	-	1210
		(RuCO) <i>P</i>	-	9	-	221
	Pt, RuCO	(Pt) <i>P</i>	-	27	-	130
		(RuCO) <i>P</i>	-	-	-	-

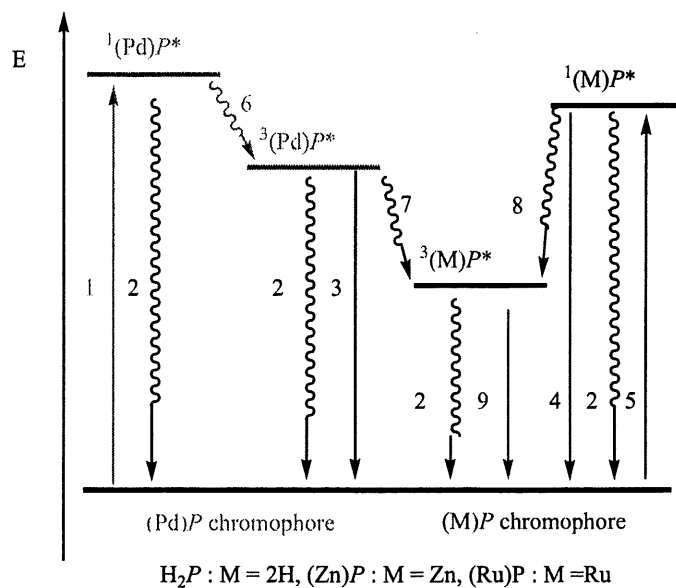
a) dans le 2-MeTHF

b) L'incertitude sur la durée de vie de luminescence est de ± 10 %.

c) Le signal est trop faible pour être mesuré.

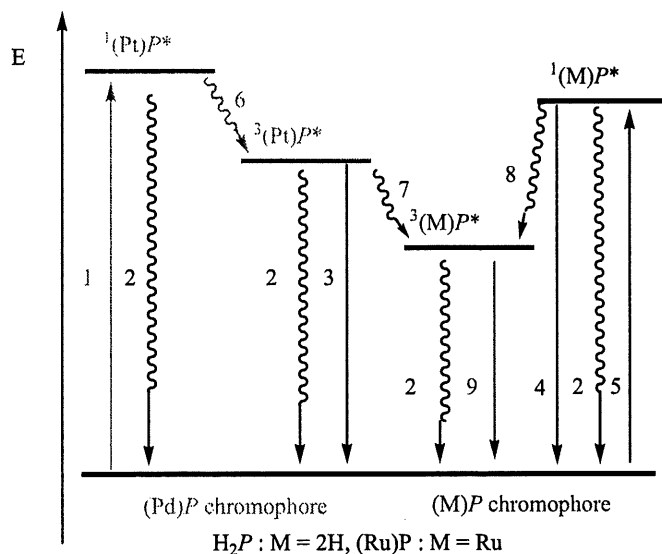
4.2.6 Diagrammes d'énergie

Le diagramme d'énergie qualitatif de la Figure 63 résume les différentes transitions observées dans les bisporphyrines Pd/M (M = 2H, Zn, RuCO), (Pd)*P* étant le chromophore donneur. La Figure 64 fait de même pour les bisporphyrines Pt/M (M = 2H, RuCO). Ces diagrammes ont été établis à partir de l'ensemble des données photophysiques et viennent conclure l'étude spectrale.



- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1, 5 : Absorption S_0-S_1 . | 4 : M = 2H, Zn; fluorescence de (M)P. |
| 2 : Désactivation non radiative (NR). | 6, 8 : Croisement intersystème (ISC). |
| 3 : Phosphorescence de (Pd)P. | 9 : M = Zn, Ru; phosphorescence de (M)P. |
| | 7 : Transfert d'énergie triplet-triplet. |

Figure 63 : Diagramme d'énergie des bisporphyrines Pd/M (M = 2H, Zn, RuCO).



- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1, 5 : Absorption S_0-S_1 . | 4 : M = 2H; fluorescence de H_2P . |
| 2 : Désactivation non radiative (NR). | 6, 8 : Croisement intersystème (ISC). |
| 3 : Phosphorescence de (Pd)P. | 9 : M = 2H ou Ru; phosphorescence de (M)P. |
| | 7 : Transfert d'énergie triplet-triplet. |

Figure 64 : Diagramme d'énergie des bisporphyrines Pt/M (M = 2H, RuCO).

Les deux diagrammes sont très similaires. Quelques différences sont toutefois observées :

- a. Le chromophore (Zn)*P* est fluorescent dans le diagramme Figure 63 mais n'a pas été étudié pour les systèmes Pt/M (M = 2H, RuCO).
- b. Le chromophore H₂*P* est phosphorescent pour les systèmes Pt/H₂, il ne l'est pas pour les systèmes Pd/H₂.

Il est aussi possible de remarquer l'absence de fluorescence des deux chromophores donneurs utilisés, (Pd)*P* et (Pt)*P*, ainsi que du chromophore accepteur (RuCO)*P*.

4.3 Effet d'atome lourd

L'influence de l'espaceur, c'est à dire de la distance entre les deux chromophores, sur la luminescence (ici τ_F) de la base libre dans les systèmes Zn/H₂ a été étudiée. Les résultats apparaissent sur la Figure 65 à 298 et 77 K.

La durée de vie et l'intensité de la fluorescence du chromophore accepteur H₂*P* diminuent lorsque les deux macrocycles se rapprochent. Cette baisse est plus prononcée pour les bisporphyrines Pd/H₂ que pour les bases libres H₂/H₂.

La différence entre les courbes en trait plein et en pointillés permet de mesurer la désactivation à attribuer à l'effet d'atome lourd du palladium sur le chromophore base libre.⁷ Pour l'espaceur DPS, l'influence du palladium sur la luminescence de H₂*P* est négligeable, les deux macrocycles étant alors suffisamment éloignés. Pour les espaceurs DPB et DPX, si cet effet est responsable de la diminution de τ_F de H₂*P*, il agit en augmentant le croisement intersystème $^1(\text{Pd})P^* \rightarrow ^3(\text{Pd})P^*$.

En conclusion, la présence d'un atome de palladium peut perturber la luminescence du macrocycle situé en face lorsque la distance entre les deux macrocycles est inférieure à celle du système DPS, c'est à dire pour une distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$ inférieure à 6,3 Å.

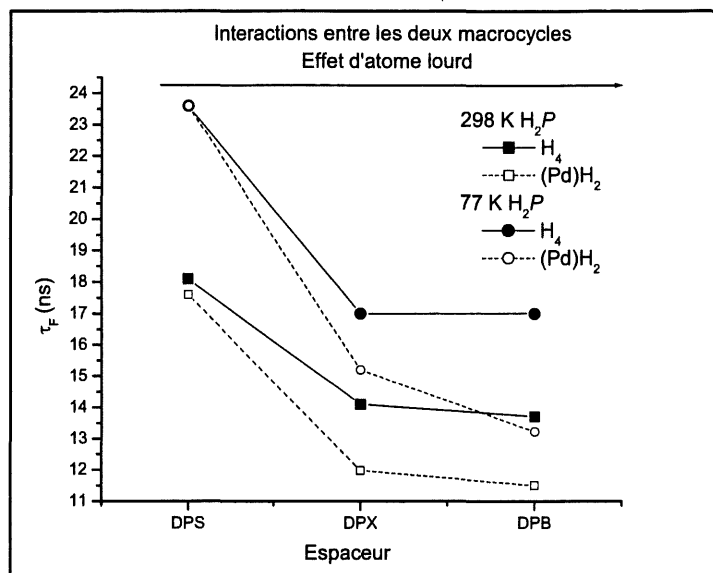


Figure 65 : Effets d'atome lourd intramoléculaires pour (Pd)H₂DPS, (Pd)H₂DPX et (Pd)H₂DPB.

4.4 Transfert d'énergie triplet-triplet

La phosphorescence du chromophore (Pd)P a été comparée dans la série suivante : (Pd)P, (Pd)₂DPS, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPB. Notre objectif est de mettre en évidence l'influence de la distance entre les deux chromophores (distance C_{méso}-C_{méso}) et de mieux comprendre les différences observées au niveau des durées de vie. Nous chercherons également à évaluer la distance limite à partir de laquelle le mécanisme de transfert d'énergie triplet-triplet n'opère plus dans les systèmes face à face. Enfin nos résultats seront comparés à ceux des bisporphyrines Pd/Zn, Pd/RuCO et Pt/RuCO.

4.4.1 Etude de la phosphorescence en fonction de la distance C_{méso}-C_{méso}

La durée de vie du chromophore (Pd)P de la monoporphyrine (Pd)P est comparée à celles des bisporphyrines Pd/Pd et Pd/H₂ à 298 K de la Figure 66. Ainsi τ_p augmente selon la séquence (Pd)P < (Pd)₂DPS < (Pd)₂DPX puis diminue pour (Pd)₂DPB. Cette tendance se retrouve pour l'ensemble des complexes Pd/Zn, Pd/RuCO et Pt/RuCO étudiés.

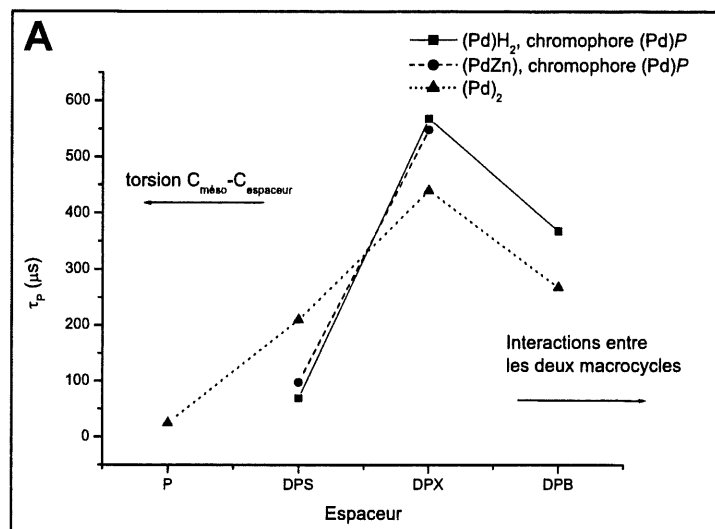


Figure 66 : Durées de vie de phosphorescence du chromophore (Pd)P (298 K, 2-MeTHF).

Les tendances observées pour les durées de vie de phosphorescence sont liées à l'efficacité de la désactivation non radiative de l'état $^3(\text{Pd})\text{P}$ (Figure 63, transition 2).¹⁴⁸ Deux phénomènes opposés permettent de l'expliquer.

L'équipe du Professeur Nocera⁵⁹ a ainsi constaté l'augmentation de τ_p selon : τ_p (μs) = 1,14 (Pd)P(BrPhEtio) < 18,2 (Pd)₂DPO < 102 (Pd)₂DPX. L'interprétation est faite à partir de calculs DFT : une baisse significative en énergie du niveau T₁ a lieu lorsqu'une importante déformation (torsion) autour de la liaison C_{méso(porphyrine)}-C_{phényl(espacement)} est accompagnée d'une déformation du macrocycle. Ainsi, plus cette déformation est importante, plus le niveau T₁ est bas en énergie et plus les désactivations non radiatives sont importantes. Pour la monoporphyrine de palladium (Pd)P par exemple, la désactivation est presque totale et la phosphorescence pratiquement inexistante. Les calculs DFT réalisés à partir de la bis(5,15-diaryloctaalkylporphyrine) de zinc ou de la base libre par l'équipe du Professeur Albinsson¹⁴⁹ aboutissent aux mêmes résultats : des distorsions le long de la liaison C_{méso(porphyrine)}-C_{phényl(espacement)} perturbent le niveau d'énergie T₁.

Dans les bisporphyrines face à face, plus les contraintes exercées par un macrocycle sur l'autre sont importantes, plus la rotation le long de l'axe $C_{\text{mésoporphyrine}}-C_{\text{phényl(espaceur)}}$ est difficile. Il y a alors augmentation de τ_P telle que : $(\text{Pd})P < (\text{Pd})_2\text{DPS} < (\text{Pd})_2\text{DPX}$.

Le second phénomène est lié aux interactions qui interviennent entre les deux macrocycles, les chocs par exemple, et entraînent une désactivation non radiative supplémentaire. Il a été mis en évidence par notre groupe lors de l'étude de la fluorescence de la série H_2DPS , H_2DPO , H_2DPA , H_2DPX et H_2DPB .⁷⁰ Ainsi, lorsque les deux porphyrines se rapprochent, les bandes des spectres d'absorption et d'émission s'élargissent. Ce comportement est une signature de l'augmentation des interactions entre les macrocycles. La conséquence est la diminution importante de τ_P lorsque les macrocycles sont très proches comme dans le cas de $(\text{Pd})_2\text{DPB}$.

En conclusion, dans le cas des bisporphyrines face à face, plus la distance $C_{\text{mésoporphyrine}}-C_{\text{mésoporphyrine}}$ est courte, plus la déformation des macrocycles est limitée (augmentation de τ_P), et plus les interactions désactivantes sont importantes (diminution de τ_P). Dans notre série, $(\text{Pd})_2\text{DPX}$ constitue un bon compromis entre ces deux phénomènes.

Pour limiter les perturbations causées par l'effet de torsion, nous n'utiliserons pour le calcul de k_{TET} , la constante de vitesse du transfert d'énergie triplet-triplet, que les données obtenues à 77 K, température pour laquelle les contacts et les mouvements des macrocycles sont limités. A 298 K, un trop grand nombre de facteurs ont un impact significatif sur la phosphorescence de $(\text{Pd})P$ pour pouvoir exploiter les valeurs de τ_P lors de calculs de k_{TET} .

4.4.2 Détermination de la distance limite de fonctionnement du transfert triplet-triplet

Les durées de vie de phosphorescence τ_P du chromophore $(\text{Pd})P$ dans $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPS}$, $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPX}$ et $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPB}$ sont comparées à 77 K à la valeur trouvée pour la monoporphyrique $(\text{Pd})P$ (Figure 67). Ces comparaisons permettent de visualiser l'influence du chromophore H_2P sur la phosphorescence de $(\text{Pd})P$.

H_2P n'influence pas la durée de vie de phosphorescence de $(\text{Pd})P$ dans $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPS}$. Pour les espaceurs DPX et DPB, la présence de H_2P conduit à la désactivation du chromophore $(\text{Pd})P$. Les

bisporphyrines Pd/H₂ sont caractérisées par une diminution de τ_P selon la séquence : (Pd)H₂DPX < (Pd)₂DPX et (Pd)H₂DPB < (Pd)₂DPB. Ces diminutions prouvent l'existence d'un transfert d'énergie triplet-triplet du type $^3(\text{Pd})P \rightarrow ^3\text{H}_2P$.

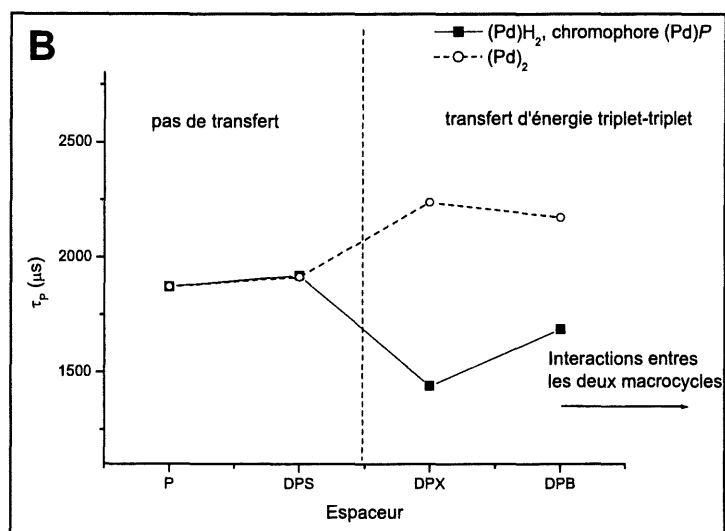


Figure 67 : Durées de vie de phosphorescence du chromophore (Pd)P (77 K, 2-MeTHF).

Le Tableau 20 regroupe les valeurs de la constante de transfert d'énergie triplet-triplet k_{TET} des bisporphyrines Pd/H₂ calculées à partir de la durée de vie de phosphorescence τ_P du chromophore donneur (Pd)P et la durée de vie τ_P° de la bisporphyrine homobimétallique de référence (relation R24).

$$\mathbf{R24} \quad k_{\text{TET}} = \left(\frac{1}{\tau_P} - \frac{1}{\tau_P^\circ} \right)$$

τ_P représente le temps de vie du chromophore donneur, τ_P° le temps de vie d'un composé homobimétallique de référence. Le choix des complexes de référence est très important : le second macrocycle influence considérablement les durées de vie de phosphorescence, même dans le cas des dimères homobimétalliques. Il n'est pas possible dans ce cas d'utiliser une simple monoporphyryne comme référence pour le calcul de k_{TET} .

(Pd)H₂DPS ne présente aucun transfert contrairement à (Pd)H₂DPX et (Pd)H₂DPB dont l'efficacité du transfert d'énergie triplet-triplet est de 36 et 22 %, respectivement (pour R17 τ_F et τ_F° sont remplacées par τ_P et τ_P°). La variation de k_{TET} est contraire à celle attendue : DPB < DPX. En effet, plus la distance entre les macrocycles est faible, plus le transfert d'énergie triplet-triplet devrait être important. Il est possible que cette diminution des valeurs de k_{TET} pour le système DPB soit liée aux interactions entre les macrocycles.

La distance limite au delà de laquelle le transfert d'énergie triplet-triplet n'intervient plus est comprise entre 5-6 Å. Nous retrouvons par cette méthode la même valeur limite que celle déterminée lors de l'étude du transfert d'énergie singulet-singulet.

Tableau 20 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pd/H₂ (77 K, 2-MeTHF).

Espaceur	Durée de vie (μ s) de (Pd)P à 77 K ^b		k_{TET} (s ⁻¹)	Efficacité (%)
	Pd/Pd	Pd/H ₂		
DPS	1915	1921	0	0
DPX	2240	1441	250	36
DPB	2174	1687	133	22

a) dans le 2-MeTHF

b) L'incertitude sur la durée de vie de luminescence est de ± 10 %.

Les valeurs des constantes de transfert d'énergie k_{TET} des bisporphyrines Pt/H₂ sont données dans le Tableau 21. Elles ont été calculées selon la même méthode que celle utilisée pour les dérivés au palladium (relation R24). (Pt)H₂DPX et (Pt)H₂DPB sont caractérisés par un transfert d'énergie triplet-triplet dont l'efficacité est plus faible que celle observée pour les dérivés monopalladium Pd/H₂ correspondants avec une variation similaire de k_{TET} .

Pour les bisporphyrines Pd/Pd et Pt/Pt, les composés de référence de cette étude, la valeur de τ_P du chromophore (Pd)P ou (Pt)P peut être plus faible que dans les complexes idéaux Pd/H₂ et Pt/H₂ sans transfert. En effet, le chromophore métallé (Pd)P ou (Pt)P plus rigide, peut avoir une influence désactivante plus forte sur (Pd)P ou (Pt)P que la base libre face à face (4.3). La valeur de $\tau_P((Pd)P)$ utilisé est donc plus faible que celle des système idéaux Pd/H₂ et Pt/H₂ sans transfert. Cette sous-évaluation, surtout vraie pour le système DPB, entraîne une valeur de k_{TET} plus faible qu'elle ne l'est

en réalité. La question du choix des complexes de référence est donc un problème important auquel il est difficile d'apporter une réponse satisfaisante.

Tableau 21 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pt/H₂ (77 K, 2-MeTHF).

Espaceur	Durée de vie (μs) de (Pt)P à 77 K ^a		k_{TET} (s ⁻¹)	Efficacité (%)
	Pt/Pt	Pt/H ₂		
DPX	175	126	2220	28
DPB	136	122	840	10

a) L'incertitude sur la durée de vie de luminescence est de $\pm 10\%$.

4.4.3 Etude des complexes M/M' (M = Pd ou Pt ; M' = Zn ou RuCO)

Les constantes et les efficacités du transfert d'énergie triplet-triplet k_{TET} des complexes (PdZn)DPS, (PdZn)DPX, (PdRuCO)DPX, (PtRuCO)DPX, (PdRuCO)DPB et (PtRuCO)DPB sont regroupées dans le Tableau 22. Les valeurs de k_{TET} sont calculées à partir de la relation R24, les bisporphyrines donneur/donneur étant choisies comme références.

Tableau 22 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pd/Zn, Pd/RuCO et Pt/RuCO (77 K, 2-MeTHF).

Espaceur	Composé		Durée de vie (μs) de (M)P à 77 K ^a		k_{TET} (s ⁻¹)	Efficacité (%)
	M	M'	M/M	M/M'		
DPS	Pd	Zn	1915	1921	0	0
	Pd	Zn	2240	1674	150	25
DPX	Pd	RuCO	2240	1074	480	52
	Pt	RuCO	175	135	1690	23
DPB	Pd	RuCO	2174	1210	370	44
	Pt	RuCO	136	130	340	4

a) L'incertitude sur la durée de vie de luminescence est de $\pm 10\%$.

Pour (PdZn)DPS, le résultat est en accord avec la section 4.4.2 précédente : il n'y a pas de transfert d'énergie triplet-triplet lorsque les deux porphyrines sont séparées de plus de 5-6 Å. Pour les espaceurs DPX et DPB, le transfert d'énergie triplet-triplet est observé dans tous les cas. Il est plus efficace pour des complexes Pd/RuCO (efficacité ~ 50 %) que pour des complexes Pt/RuCO (efficacité < 25 %). Les valeurs de k_{TET} sont plus faibles pour le système DPB que pour le système DPX dans le cas des complexes Pd/RuCO et Pt/RuCO. Cette même observation a été faite dans la section précédente (4.4.2) pour les complexes Pd/H₂ et Pt/H₂.

4.5 Conclusion

L'étude des bisporphyrines homo- et hétérobimétalliques étudiées lors du transfert d'énergie triplet-triplet (Figure 46) nous permet de faire les observations suivantes :

- L'émission des différents chromophores, caractérisée par le rendement quantique Φ_E et la durée de vie τ_E , est très influencée par la présence du second macrocycle. Par exemple, pour les chromophores H₂P et (Zn)P, l'atome lourd présent dans le macrocycle face à face désactive la fluorescence au profit de la phosphorescence. La phosphorescence d'un chromophore est aussi perturbée par la nature de son voisin. Dans ces conditions, le choix d'un système de référence pour le calcul de k_{TET} est un problème auquel il est difficile de répondre.
- Pour rendre la phosphorescence efficace à température ambiante, les deux chromophores doivent être suffisamment proches pour éviter que le système n'ait trop de liberté de mouvement. En contrepartie, les interactions entre les deux macrocycles ne doivent pas être trop favorisées. Dans les bisporphyrines face à face, chaque macrocycle agit sur son voisin. Ainsi, plus la distance $C_{més0}-C_{més0}$ est courte, plus la déformation des systèmes est limitée (augmentation de τ_P), et plus les interactions désactivantes sont importantes (diminution de τ_P). L'espaceur DPX semble par conséquent être un bon compromis, cette série de composés étant caractérisée par les chromophores les plus performants en terme de durée de vie ($\tau_P((Pd)P)$ dans (Pd)₂DPX = 440 μs à 298 K par exemple) et de rendement quantique ($\Phi_P((Pt)P)$ dans (Pt)₂DPX = 0,074 à 298 K par exemple).
- La phosphorescence des chromophores accepteurs tels que (Zn)P peut être augmentée par un transfert d'énergie triplet-triplet. Ils présenteront alors une luminescence intense de grande durée de vie. Le phénomène est moins marqué pour les autres accepteurs, (RuCO)P et H₂P.

- Les valeurs de k_{TET} déterminées sont relativement modestes comparées à celles de la littérature (tableau de l'annexe 8.8)¹³² même si cette comparaison est peu objective au regard de la diversité des molécules et des métaux utilisés.

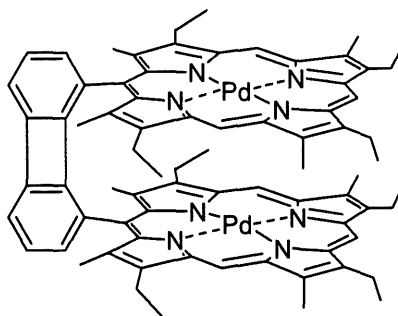
Nous avons également retrouvé les résultats déjà observés pour le transfert singulet-singulet : le mécanisme du transfert d'énergie singulet-singulet des dérivés DPS est de type Förster contrairement aux dérivés DPX et DPB qui ont un comportement de type Dexter. Le transfert triplet-triplet, seulement possible selon le processus décrit par Dexter, n'est présent que dans les dérivés du type DPX et DPB. Pour DPS, il n'y a pas de transfert triplet-triplet.

Des études ayant trait aux dimères de porphyrines Cu/H₂ méso-substituées⁸⁰ permettent d'envisager une suite à nos travaux et notamment la synthèse de bisporphyrines méso-substituées face à face Cu/H₂. En effet, l'influence des substituants des porphyrines pourrait être mise en évidence et la présence d'un électron célibataire sur le cuivre permettrait de coupler des études RPE aux caractérisations photophysiques.

4.6 Partie expérimentale

Réactifs. H_4DPB ,⁵⁴ H_4DPS ,^(partie 3.6) H_4DPX ,⁵⁵ et leurs complexes métalliques, $(Zn)H_2DPB$,⁷² $(Zn)H_2DPS$,^(partie 3.6) $(Zn)H_2DPX$,^(partie 3.6) $(Zn)_2DPS$,³¹ $(Zn)_2DPX$,⁵⁵ $(Pd)_2DPS$,³¹ $(Pd)_2DPX$,⁵⁹ et $(RuCO)_2DPB$,¹⁴⁴ sont synthétisés par des méthodes décrites dans la littérature.⁶³⁻⁶⁵ Les solvants et réactifs sont utilisés sans purification sauf indication contraire. Le 2-MeTHF utilisé lors des analyses est obtenue chez Aldrich (99+%, anhydre et sous gaz inerte). Le 2-méthoxyéthanol est distillé avant son utilisation et conservé sous atmosphère d'argon.

Les sels de platine et de palladium, $PtCl_2$ et $PdCl_2$, ont été obtenues respectivement chez Johnson Matthey Chemical (Pt 73,3 %) et Janssen Chimica (Pd 59 %). $Ru_3(CO)_{12}$ a été obtenue chez Janssen Chimica. Les colonnes de chromatographie sont réalisées avec de l'alumine neutre (Merck; Brockmann Grade III, i.e., désactivé par 6 % d'eau) et du gel de silice (Merck; 70-120 mm). Elles sont suivies par chromatographie sur couche mince (Merck 60 F254, 0,2 mm d'épaisseur) et spectroscopie UV-Vis.

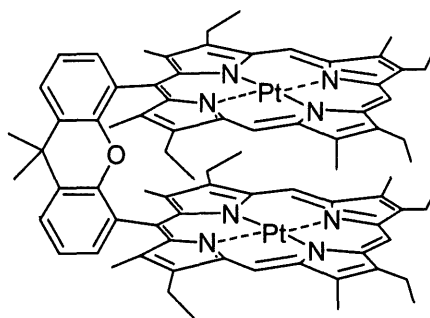
(Pd)₂DPB.

H₄DPB (300 mg ; 0,27 mmol) est ajouté à une solution de PdCl₂ (200 mg ; 1 mmol) dans le benzonitrile (40 mL) sous argon. Après 1h de reflux, le solvant est évaporé sous vide. CH₂Cl₂ (20 mL) est ajouté au résidu solide et la solution vigoureusement agitée pendant 5 minutes. Déposé sur une colonne de silice, le mélange est élué avec un mélange CH₂Cl₂/heptane (5:8). Le complexe bispalladium est isolé dans la première fraction d'éluion. Puis, après évaporation du solvant, le solide est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH pour obtenir (Pd)₂DPB sous la forme d'une poudre violette avec un rendement de 66 % (235 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 8,93 (s, 2H) ; 8,53 (s, 4H) ; 7,18 (d, 2H) ; 6,99 (t, 2H) ; 6,88 (d, 2H) ; 4,16 (m, 4H) ; 3,84 (m, 8H) ; 3,57 (m, 4H) ; 3,35 (m, 12H) ; 2,99 (m, 12H) ; 1,67 (m, 12H) ; 1,41 (m, 12H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₆N₈Pd₂ C, 69,45 % ; H, 5,83 % ; N, 8,53 % ; trouvé: C, 68,99 % ; H, 6,53 % ; N, 8,23 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1312 ; calculé : C₇₆H₇₆N₈Pd₂ 1312 g.mol⁻¹.

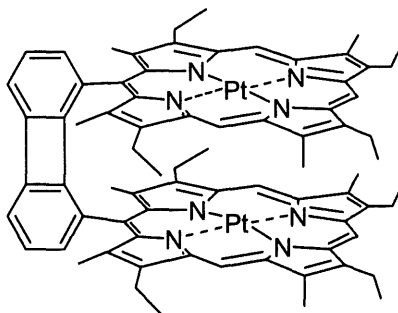
(Pt)₂DPX.

(Pt)₂DPX a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (Pd)₂DPB à partir de 198 mg (0,74 mmol) de PtCl₂ et 200 mg (0,17 mmol) de H₄DPX. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 67 % (179 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,01 (s, 2H) ; 8,42 (s, 4H) ; 7,85 (d, J = 8,8 Hz, 2H) ; 7,23 (t, J = 7,9 Hz, 2H) ; 7,02 (d, J = 7,9 Hz, 2H) ; 4,11 (m, 4H) ; 3,81 (m, 4H) ; 3,56 (m, 4H) ; 3,32 (m, 4H) ; 3,23 (s, 12H) ; 2,26 (s, 12H) ; 2,19 (s, 6H) ; 1,70 (t, J = 7,7 Hz, 12H) ; 1,40 (t, J = 7,6 Hz, 12H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₉H₈₂N₈OPt₂ C, 61,23 % ; H, 5,33 % ; N, 7,23 % ; trouvé : C, 61,37 % ; H, 5,40 % ; N, 7,16 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1549 (M⁺) ; calculé : C₇₉H₈₂N₈OPt₂ 1550 g.mol⁻¹.

(Pt)₂DPB.

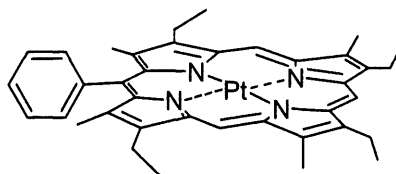
(Pt)₂DPB a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (Pd)₂DPB à partir de 35 mg (0,13 mmol) de PtCl₂ et 32 mg (0,03 mmol) de H₄DPB. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 72 % (31 mg).

RMN ¹H (d₆-DMSO, 340 K) : δ (ppm) 8,91 (s, 2H) ; 8,54 (s, 4H) ; 7,31 (d, J = 6,8 Hz, 2H) ; 7,08 (t, J = 7,3 Hz, 2H) ; 6,86 (d, J = 7,7 Hz, 2H) ; 4,07 (m, 4H) ; 3,82 (m, 4H) ; 3,55 (m, 4H) ; 3,26 (s, 12H) ; 3,15 (m, 12H) ; 1,65 (t, J = 7,8 Hz, 12H) ; 1,39 (t, J = 7,6 Hz, 12H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₆N₈Pt₂ C, 61,20 % ; H, 5,14 % ; N, 7,51 % ; trouvé : C, 61,01 % ; H, 5,30 % ; N, 7,29 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1493 (M⁺) ; calculé : C₇₆H₇₆N₈Pt₂ 1492 g.mol⁻¹.

(Pt)P.

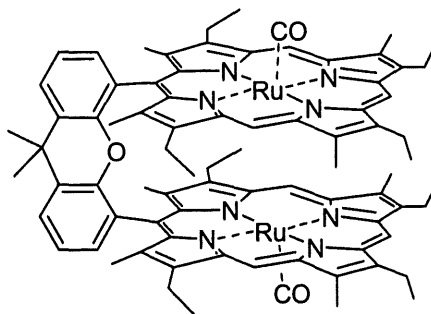


La monoporphyrine de platine a été synthétisée suivant le même mode opératoire que (Pd)₂DPB à partir de 42 mg (0,16 mmol) de PtCl₂ et 50 mg (0,09 mmol) de H₂P. Elle est isolée sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 75 % (68 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 10,00 (s, 2H) ; 9,97 (s, 1H) ; 8,03 (d, J = 6,8 Hz, 2H) ; 7,77 (t, J = 7,7 Hz, 1H) ; 7,71 (t, J = 7,0 Hz, 2H) ; 4,00 (q, J = 7,6 Hz, 4H) ; 3,90 (q, J = 7,8 Hz, 4H) ; 3,56 (s, 6H) ; 2,38 (s, 6H) ; 1,87 (t, J = 8,0 Hz, 6H) ; 1,73 (t, J = 7,7 Hz, 6H).

Analyse élémentaire : calculé : C₃₈H₄₀N₄Pt·2CH₂Cl₂·2C₇H₁₆ C, 58,01 % ; H, 6,85 % ; N, 5,01 % ; trouvé : C, 58,33 % ; H, 6,90 % ; N, 5,38 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 747 (M⁺) ; calculé : C₃₈H₄₀N₄Pt 747 g.mol⁻¹.

(RuCO)₂DPX.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (300 mg ; 0,47 mmol) est ajouté à une solution de H_4DPX (152 mg ; 0,13 mmol) dans le 2-méthoxyéthanol (50 mL). La solution est portée au reflux sous argon durant la nuit. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /heptane (1:1) comme éluant. La première fraction est évaporée et le solide recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane. Le complexe bisruthénium est isolé sous la forme d'une poudre rouge claire avec un rendement de 57 % (105 mg).

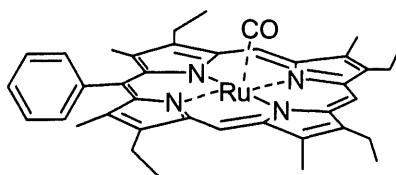
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,11 (s, 2H) ; 8,97 (s, 4H) ; 7,94 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H) ; 7,29 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H) ; 7,03 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H) ; 3,90 (m, 4H) ; 3,74 (m, 4H) ; 3,59 (m, 4H) ; 3,29 (s, 8H) ; 2,42 (s, 6H) ; 2,29 (s, 6H) ; 1,67 (t, $J = 7,5$ Hz, 12H) ; 1,42 (t, $J = 7,4$ Hz, 12H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1932 cm^{-1} .

Analyse élémentaire : calculé : $\text{C}_{81}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_3\text{Ru}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ C, 67,28 % ; H, 6,12 % ; N, 7,56 % ; trouvé : C, 66,96 % ; H, 6,17 % ; N, 7,41 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1363 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO} - 2 \text{MeOH}$) ; calculé : $\text{C}_{79}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{ORu}_2$ 1362 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(RuCO)P.



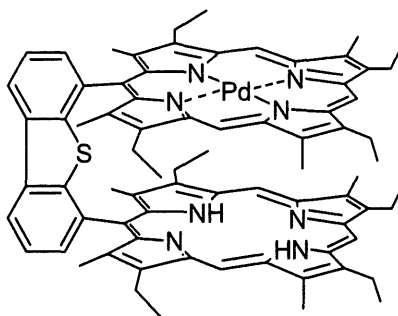
La monoporphyryne de ruthénium a été synthétisée suivant le même mode opératoire que (RuCO)₂DPX à partir de 88 mg (0,14 mmol) de Ru₃(CO)₁₂ et 50 mg (0,09 mmol) de H₂P. Elle est isolée sous la forme d'une poudre rouge claire avec un rendement de 74 % (44 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,92 (s, 2H) ; 9,89 (s, 1H) ; 8,05 (d, J = 5,6 Hz, 2H) ; 7,77 (t, J = 7,7 Hz, 1H) ; 7,71 (t, J = 7,5 Hz, 2H) ; 4,04 (q, J = 6,8 Hz, 4H) ; 3,92 (q, J = 7,0 Hz, 4H) ; 3,58 (s, 6H) ; 2,39 (s, 6H) ; 1,90 (t, J = 7,5 Hz, 6H) ; 1,77 (t, J = 7,8 Hz, 6H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1931 cm⁻¹.

Analyse élémentaire : calculé : C₃₉H₄₀N₄ORu·CH₂Cl₂·MeOH C, 61,65 % ; H, 5,80 % ; N, 7,01 % ; trouvé : C, 61,65 % ; H, 6,13 % ; N, 6,78 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 654 (M⁺ - CO) ; calculé : C₃₈H₄₀N₄Ru 654 g.mol⁻¹.

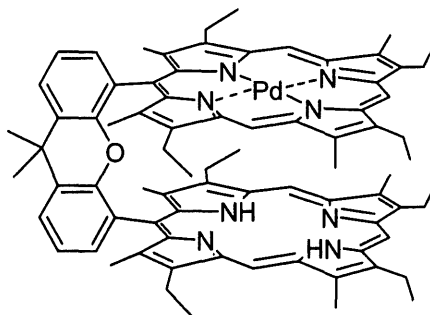
(Pd)H₂DPS.

100 mg (0,083 mmol) de (Zn)H₂DPS sont ajoutés à 20 mL d'une solution de PdCl₂ (22 mg ; 0,12 mmol) dans le benzonitrile sous argon. Le mélange est porté au reflux 1,5h puis le solvant est évaporé sous vide. Le solide est repris dans 20 mL de CH₂Cl₂. Le produit est purifié sur colonne de silice (CH₂Cl₂/heptane 1:1). (Pd)₂DPS est isolé au sein de la première fraction violette. L'éluion est poursuivie avec un mélange CH₂Cl₂/MeOH (en augmentant la quantité de MeOH de 0 % à 5 %) pour recueillir le complexe monopalladium. Le solide est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH. (Pd)H₂DPS est isolé sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 37 % (40 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,83 (m, 2H) ; 9,76 (m, 2H) ; 9,69 (m, 2H) ; 9,64 (m, 2H) ; 8,83 (m, 2H) ; 7,96 (m, 2H) ; 3,81 (m, 16H) ; 3,39 (s, 6H) ; 3,33 (s, 6H) ; 3,32 (s, 6H) ; 3,30 (s, 6H) ; 1,65 (m, 24H) ; -3,70 (2s, 2H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₈N₈PdS•0.6C₇H₁₆: C, 73,98 % ; H, 6,78 % ; N, 8,61 % ; S, 2,46 % ; trouvé : C, 74,33 % ; H, 6,42 % ; N, 8,92 % ; S, 2,44 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1241, **(LSIMS) m/z** : 1243 ; calculé : C₇₆H₇₈N₈PdS 1242 g.mol⁻¹.

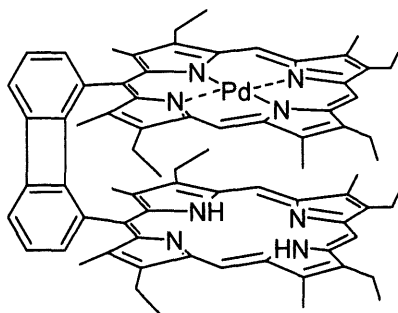
(Pd)H₂DPX.

(Pd)H₂DPX a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (Pd)H₂DPS à partir de 28 mg (0,16 mmol) de PdCl₂ et 95 mg (0,080 mmol) de (Zn)H₂DPX. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 43 % (43 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,24 (m, 1H) ; 9,14 (s, 1H) ; 8,44 (m, 2H) ; 8,32 (m, 2H) ; 7,93 (m, 2H) ; 7,25 (m, 2H) ; 7,07 (m, 2H) ; 4,16 (m, 4H) ; 3,79 (m, 4H) ; 3,39 (m, 4H) ; 3,30 (m, 4H) ; 3,18 (s, 6H) ; 3,09 (s, 6H) ; 2,30 (m, 18H) ; 1,74 (m, 12H) ; 1,40 (m, 12H) ; -6,62 (2s, 2H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₉H₈₄N₈Pd•MeOH: C, 73,91 % ; H, 6,82 % ; N, 8,62 % ; trouvé: C, 73,87 % ; H, 6,76 % ; N, 8,45 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1266 ; calculé : C₇₉H₈₄N₈Pd 1266 g.mol⁻¹.

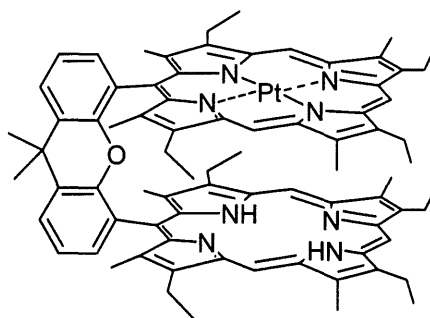
(Pd)H₂DPB.

(Pd)H₂DPB a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (Pd)H₂DPS à partir de 50 mg (0,28 mmol) de PdCl₂ et 220 mg (0,19 mmol) de (Zn)H₂DPB. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 53 % (120 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,11 (s, 1H) ; 8,77 (s, 1H) ; 8,44 (m, 4H) ; 7,20 (d, J = 7,4 Hz, 2H) ; 6,95 (t, J = 7,4 Hz, 2H) ; 6,77 (d, J = 6,4 Hz, 2H) ; 4,16 (qd, 2H) ; 4,03 (qd, 2H) ; 3,88 (qd, 2H) ; 3,72 (m, 6H) ; 3,52 (m, 4H) ; 3,26 (s, 6H) ; 3,13 (s, 6H) ; 2,95 (s, 6H) ; 2,85 (s, 6H) ; 1,77 (t, 6H) ; 1,61 (t, 6H) ; 1,40 (t, 6H) ; 1,35 (t, 6H) ; -7,27 (s, 1H) ; -7,70 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₈N₈Pd C, 75,44 % ; H, 6,50 % ; N, 9,26 % ; trouvé : C, 75,63 % ; H, 6,77 % ; N, 9,00 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1209 ; calculé : C₇₆H₇₈N₈Pd 1208 g.mol⁻¹.

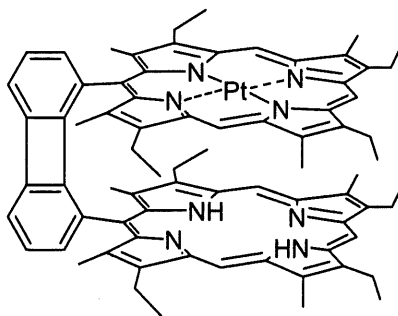
(Pt)H₂DPX.

(Zn)H₂DPX (340 mg ; 0,28 mmol) est dissous dans 50 mL de benzonitrile. 77 mg de PtCl₂ (0,29 mmol) sont ensuite ajoutés et la solution est portée au reflux 2h sous argon. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/heptane (3:7). La seconde fraction est collectée et le solvant évaporé sous vide. Le produit est recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/heptane pour obtenir le dérivé monoplatine sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 66 % (250 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,52 (m, 1H) ; 8,90 (m, 1H) ; 8,38 (s, 2H) ; 8,12 (d, J = 7,5 Hz, 2H) ; 7,99 (d, J = 8,6 Hz, 2H) ; 7,40 (m, 2H) ; 7,16 (m, 2H) ; 4,25 (m, 4H) ; 3,76 (m, 4H) ; 3,40 (m, 4H) ; 3,33 (m, 4H) ; 3,15 (m, 6H) ; 2,42 (m, 6H) ; 2,26 (m, 12H) ; 1,73 (m, 6H) ; 1,51 (m, 12H) ; 1,38 (m, 6H) ; -6,51 (br, 2H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₉H₈₄N₈OPt·6CH₂Cl₂ C, 54,70 % ; H, 5,18 % ; N, 6,00 % ; trouvé : C, 54,52 % ; H, 4,79 % ; N, 6,62 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1356 (M⁺) ; calculé : C₇₉H₈₄N₈OPt 1357 g.mol⁻¹.

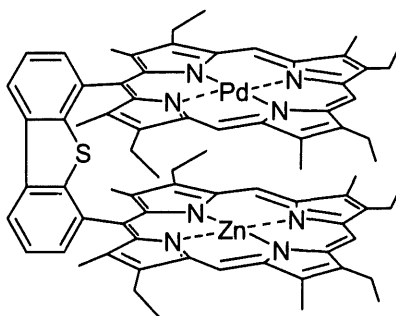
(Pt)H₂DPB.

(Pt)H₂DPB a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (Pt)H₂DPX à partir de 45 mg (0,17 mmol) de PdCl₂ et 140 mg (0,12 mmol) de (Zn)H₂DPB. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 61 % (94 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,14 (s, 1H) ; 8,68 (s, 1H) ; 8,51 (s, 2H) ; 8,37 (s, 2H) ; 7,20 (m, 2H) ; 6,98 (m, 3H) ; 6,77 (d, J = 8,1 Hz, 1H) ; 4,37 (m, 4H) ; 3,90 (m, 4H) ; 3,78 (m, 4H) ; 3,56 (m, 4H) ; 3,31 (s, 6H) ; 3,11 (s, 6H) ; 2,93 (s, 6H) ; 2,87 (s, 6H) ; 1,77 (t, J = 7,7 Hz) ; 1,60 (t, J = 7,9 Hz, 6H) ; 1,39 (m, 12H) ; -7,28 (s, 1H) ; -7,78 (s, 1H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₈N₈Pt·2CH₂Cl₂ C, 63,24 % ; H, 5,78 % ; N, 7,47 % ; trouvé : C, 62,79 % ; H, 5,56 % ; N, 7,56 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1299 (M⁺) ; calculé : C₇₆H₇₈N₈Pt 1299 g.mol⁻¹.

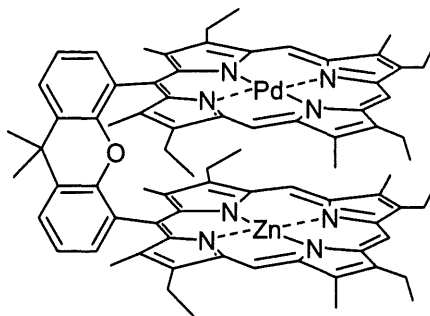
(PdZn)DPS.

2 mL d'une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à une solution de $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPS}$ (50 mg ; 0,040 mmol) dans 10 mL de CH_2Cl_2 et 1 mL de NEt_3 . Le mélange est porté au reflux et la réaction suivie par spectroscopie UV-Vis et chromatographie sur couche mince. Le chauffage est stoppé lorsque la totalité de $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPS}$ a été consommé (~ 10 min). Après avoir évaporé le solvant sous vide, le solide est purifié par chromatographie sur colonne de silice (CH_2Cl_2 /heptane 1:1). Après évaporation, une recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /MeOH permet d'isoler $(\text{PdZn})\text{DPS}$ sous la forme d'une poudre violette avec un rendement de 76 % (40 mg).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 9,88 (s, 2H) ; 9,79 (s, 2H) ; 9,75 (m, 2H) ; 9,71 (m, 2H) ; 8,85 (m, 2H) ; 7,97 (m, 2H) ; 3,78 (m, 16H) ; 3,42 (s, 6H) ; 3,37 (s, 6H) ; 3,35 (m, 6H) ; 3,31 (s, 6H) ; 1,64 (m, 24H).

Analyse élémentaire : calculé : $\text{C}_{76}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Pd}_2\text{S}$ C, 69,93 % ; H, 5,87 % ; N, 8,58 % ; S, 2,46 % ; trouvé : C, 69,90 % ; H, 5,78 % ; N, 8,95 % ; S, 2,46 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1302 ; calculé : $\text{C}_{76}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Pd}_2\text{S}$ 1302 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

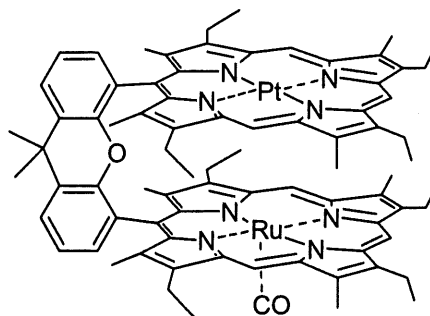
(PdZn)DPX.

(PdZn)DPX a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (PdZn)DPS à partir de 30 mg (0,024 mmol) de (Pd)H₂DPX. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 76 % (24 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,06 (m, 2H) ; 8,60 (m, 2H) ; 8,42 (m, 2H) ; 7,83 (m, 2H) ; 7,18 (m, 2H) ; 6,85 (m, 2H) ; 4,17 (m, 4H) ; 3,89 (m, 4H) ; 3,57 (m, 4H) ; 3,43 (m, 4H) ; 3,25 (m, 12H) ; 2,27 (m, 18H) ; 1,71 (m, 12H) ; 1,45 (m, 12H).

Analyse élémentaire : calculé : C₇₉H₈₂N₈PdZn C, 71,27 % ; H, 6,21 % ; N, 8,42 % ; trouvé : C, 71,67 % ; H, 6,48 % ; N, 8,42 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1329, **(LSIMS) m/z :** 1333 ; calculé : C₇₉H₈₂N₈PdZn 1328 g.mol⁻¹.

(PtRuCO)DPX.

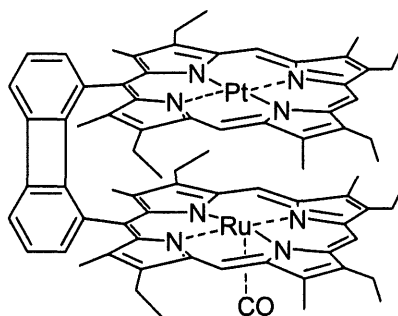
(PtRuCO)DPX a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (RuCO)₂DPX à partir de 90 mg (0,14 mmol) de Ru₃(CO)₁₂ et 190 mg (0,14 mmol) de (Pt)H₂DPX. Il est isolé sous forme d'une poudre rouge claire avec un rendement de 35 % (72 mg).

RMN ¹H (d₆-DMSO, 340K) : δ (ppm) 10,05 (s, 1H) ; 9,81 (s, 1H) ; 9,51 (m, 2H) ; 9,06 (m, 2H) ; 8,57 (m, 2H) ; 7,40 (m, 2H) ; 7,21 (m, 2H) ; 4,50 (m, 8H) ; 4,17 (m, 8H) ; 3,60 (m, 12H) ; 2,75 (s, 6H) ; 2,69 (s, 6H) ; 2,59 (s, 6H) ; 1,88 (m, 12H) ; 1,63 (m, 12H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1921 cm⁻¹.

Analyse élémentaire : calculé : C₈₀H₈₂N₈O₂PtRu·3CH₂Cl₂ C, 57,34 % ; H, 5,10 % ; N, 6,45 % ; trouvé : C, 57,20 % ; H, 5,60 % ; N, 5,73 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1455 (M⁺ - CO) ; calculé : C₇₉H₈₂N₈OPtRu 1456 g.mol⁻¹.

(PtRuCO)DPB.

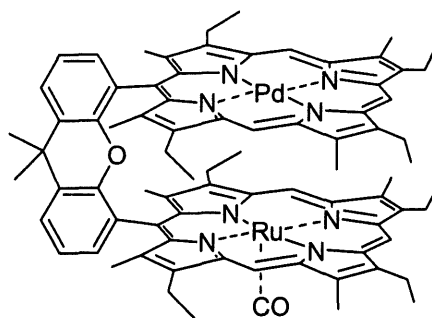
(PtRuCO)DPB a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (RuCO)₂DPX à partir de 61 mg (0,1 mmol) de Ru₃(CO)₁₂ et 59 mg (0,05 mmol) de (Pt)H₂DPB. Le composé est purifié sur une colonne de silice en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/MeOH (99:1). Un solide rouge est isolé avec un rendement de 63 % (41 mg).

RMN ¹H (d₆-DMSO, 340K) : δ (ppm) 9,55 (m, 2H) ; 9,47 (m, 1H) ; 9,01 (m, 2H) ; 8,96 (m, 1H) ; 7,46 (m, 2H) ; 7,18 (m, 2H) ; 6,41 (m, 2H) ; 4,35 (m, 8H) ; 3,98 (m, 8H) ; 3,37 (m, 12H) ; 2,91 (m, 12H) ; 1,80 (m, 12H) ; 1,69 (m, 12H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1931 cm⁻¹.

Analyse élémentaire : calculé : C₇₆H₇₆N₈PtRu C, 64,87 % ; H, 5,37 % ; N, 7,86 % ; trouvé : C, 64,62 % ; H, 5,05 % ; N, 7,80 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1397 (M⁺ - CO) ; calculé : C₇₆H₇₆N₈PtRu 1398 g/mol.

(PdRuCO)DPX.

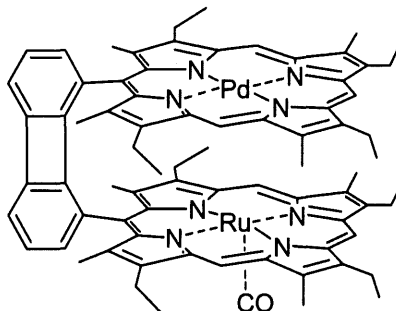
(PdRuCO)DPX a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (RuCO)₂DPX à partir de 113 mg (0,17 mmol) de Ru₃(CO)₁₂ et 193 mg (0,15 mmol) de (Pd)H₂DPX. La bisporphyrine est isolée sous la forme d'une poudre rouge claire avec un rendement de 69 % (146 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 9,11 (s, 1H) ; 9,07 (s, 1H) ; 8,57 (s, 2H) ; 8,43 (s, 2H) ; 7,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H) ; 7,29 (t, J = 7,8 Hz, 1H) ; 7,21 (t, J = 7,8 Hz, 1H) ; 7,11 (d, J = 7,5 Hz, 1H) ; 6,88 (d, J = 7,6 Hz, 1H) ; 4,16 (m, 4H) ; 3,88 (m, 4H) ; 3,61 (m, 4H) ; 3,36 (m, 4H) ; 3,27 (s, 12H) ; 2,37 (s, 6H) ; 2,27 (s, 6H) ; 2,22 (s, 6H) ; 1,78 (t, J = 7,6 Hz, 6H) ; 1,68 (t, J = 7,7 Hz, 6H) ; 1,48 (t, J = 7,7 Hz, 6H) ; 1,38 (t, J = 7,8 Hz, 6H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1924 cm⁻¹.

Analyse élémentaire : calculé : C₇₉H₈₂N₈OPdRu C, 68,88 % ; H, 5,92 % ; N, 8,03 % ; trouvé : C, 68,84 % ; H, 6,06 % ; N, 7,98 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1368 (M⁺ - CO) ; calculé : C₇₉H₈₂N₈OPdRu 1367 g.mol⁻¹.

(PdRuCO)DPB.

(PdRuCO)DPB a été synthétisé suivant le même mode opératoire que (RuCO)₂DPX à partir de 40 mg (0,06 mmol) de Ru₃(CO)₁₂ et 60 mg (0,05 mmol) de (Pd)H₂DPB. La bisporphyrine est isolée sous la forme d'une poudre rouge claire avec un rendement de 65 % (43 mg).

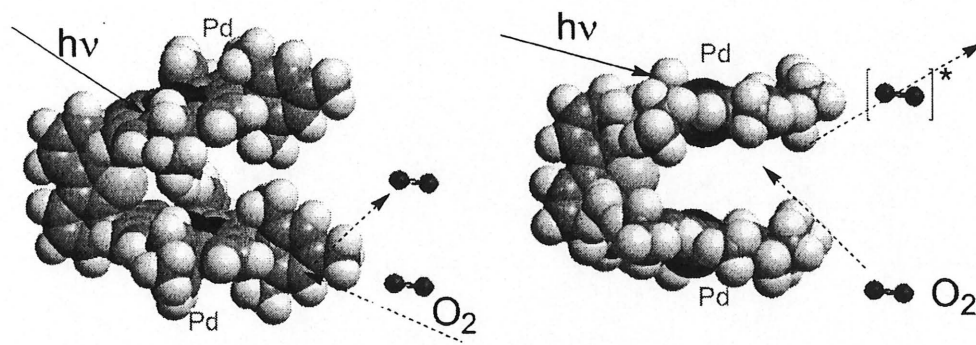
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 8,96 (s, 1H) ; 8,90 (s, 1H) ; 8,56 (m, 4H) ; 7,18 (m, 2 H) ; 7,02 (t, J = 7,4 Hz, 1H) ; 6,96 (t, J = 7,6 Hz, 1H) ; 6,92 (d, J = 8,1 Hz, 1H) ; 6,76 (d, J = 7,8 Hz, 1H) ; 4,16 (m, 4 H) ; 3,87 (m, 8 H) ; 3,59 (m, 4H) ; 3,34 (s, 12 H) ; 2,97 (m, 12H) ; 1,72 (t, J = 7,9 Hz, 6H) ; 1,64 (t, J = 8,0 Hz, 6H) ; 1,48 (t, J = 7,6 Hz, 6H) ; 1,37 (t, J = 7,9 Hz, 6H).

IR (ATR) : ν_{CO} 1926 cm⁻¹.

Analyse élémentaire : calculé : C₇₇H₇₆N₈OPdRu·CH₂Cl₂ C, 65,89 % ; H, 5,53 % ; N, 7,88 % ; trouvé : C, 65,96 % ; H, 5,49 % ; N, 7,59 %.

SM (MALDI-TOF) m/z : 1307 (M⁺ - CO) ; calculé : C₇₆H₇₆N₈PdRu 1308 g.mol⁻¹.

5 Désactivation de l'état triplet par le dioxygène



Sensibles à leur environnement, beaucoup de chromophores luminescents peuvent être utilisés comme sondes à cations (H^+ , Li^+ , Na^+ , ...), à anions (halogénures, phosphates, ...), de molécules neutres (sucres, ...), de gaz (O_2 , CO_2 , NO , ...).^{7,30,32} En particulier, des applications en biochimie et biophysique basées sur les propriétés luminescentes des porphyrines n'ont cessé de se développer.^{33,150} Nous retiendrons ainsi leur emploi depuis une vingtaine d'années pour l'analyse environnementale,¹⁵¹ la recherche clinique,^{152,153} le séquençage de l'ADN,¹⁵⁴ l'imagerie cellulaire...^{32,155} Ce succès est justifié par la très grande sensibilité et sélectivité de la luminescence.

Le fonctionnement caractéristique d'une sonde luminescente est basé sur la perturbation de la luminescence d'une molécule M par un composé Q. La présence de l'espèce Q modifie alors la durée de vie d'émission de M ou l'intensité de sa luminescence, deux paramètres qui peuvent être utilisés pour quantifier la quantité de Q présente dans le milieu.

Ces systèmes s'appuient sur les processus suivants :

- Absorption de photons	$M + h\nu \rightarrow M^*$
- Luminescence	$M^* \rightarrow M + h\nu$
- Désactivation non radiative	$M^* \rightarrow M + \Delta$
- Piégeage dynamique	$M^* + Q \rightarrow M + Q^*$
- Piégeage statique	$M^* + Q \rightarrow [M-Q]^*$

Dans notre étude, Q est le dioxygène : c'est un désactivant de la luminescence particulièrement efficace qui agit aussi bien sur la fluorescence¹⁵⁶⁻¹⁵⁹ que la phosphorescence^{41,42} des chromophores.³² M est une molécule ayant une durée de vie longue comme des complexes de ruthénium^{155,160-163} ou d'osmium.¹⁶⁴

La luminescence des porphyrines est aussi exploitée depuis de nombreuses années pour détecter le dioxygène.^{7,30,32,33,150,165,166} Le plus souvent, il s'agit de porphyrines phosphorescentes, souvent complexées au platine ou au palladium.^{42,155,167,168} Une durée de vie de phosphorescence de quelques microsecondes à quelques centaines de microsecondes fait de ces systèmes des cibles de choix dans la mise au point de telles sondes. En effet, plus un chromophore est capable de rester longtemps dans son état excité, meilleures seront ses chances d'être désactivé par collision avec le dioxygène.

L'analyse du dioxygène est importante dans les analyses environnementales, dans le domaine médical (par exemple, le niveau d'oxygène dans le sang d'un patient va être un paramètre important pour juger de son état de santé),^{169,170} et en biologie (telle la mesure de la pression en O₂ dans des cellules vivantes, les tissus ou les tumeurs).^{150,171,172} L'aéronautique fait également appel à la luminescence : en aérodynamique, des peintures « sensibles » permettent l'étude de l'écoulement de l'air en soufflerie.^{150,173-176}

Les travaux publiés dans la littérature portent généralement aussi sur l'étude de l'influence du support^{162-164,177} plutôt que sur le chromophore proprement dit : différents supports sont alors testés pour un même chromophore. A l'inverse, nous avons choisi d'orienter nos recherches vers l'étude de divers chromophores dans deux milieux différents : en solution et dans un film de silicone.

Les résultats de l'étude de l'influence du dioxygène sur la luminescence d'une monoporphyrine et diverses bisporphyrines de palladium seront détaillés. Ainsi, une première partie sera consacrée à la théorie de la désactivation de la luminescence par le dioxygène. Nous aborderons ensuite la synthèse de nouveaux chromophores pour poursuivre avec l'étude en solution et en milieu supporté de porphyrines de palladium en présence de dioxygène. Pour finir, nous conclurons et donnerons quelques perspectives à ce travail.

5.1 La désactivation de la luminescence par l'oxygène : introduction

Le dioxygène est une espèce capable de désactiver l'intensité de la luminescence d'un chromophore. Si le mode d'action du dioxygène sur le phénomène de fluorescence demeure sujet à débat, la situation est plus simple au niveau de la phosphorescence qui est désactivée par transfert d'énergie triplet-triplet.³²

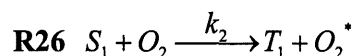
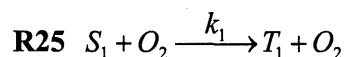
Deux mécanismes peuvent expliquer la désactivation de l'état excité d'un chromophore par le dioxygène : la désactivation dynamique et la désactivation statique.^{30,32,155,178}

5.1.1 La désactivation dynamique

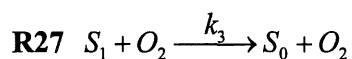
5.1.1.1 La désactivation de la fluorescence

Trois processus différents peuvent rendre compte des interactions qui ont lieu lors de la désactivation de la fluorescence par le dioxygène :

1. Le dioxygène paramagnétique perturbe le chromophore excité en augmentant le croisement intersystème (Diagramme de Jablonski, Figure 4). Le niveau S_1 est alors dépeuplé en faveur du niveau T_1 (relations R25 et R26) : l'intensité de la fluorescence du chromophore diminue donc en présence d'un désactivant. L'existence du mécanisme de la relation R26 n'est pas prouvée : la relation R25 est le processus dominant de désactivation par l'augmentation du croisement intersystème.¹⁷⁹



2. La désactivation directe du niveau S_1 du chromophore par le dioxygène est aussi possible (relation R27). Le phénomène de conversion interne, une transition non radiative $S_1 \rightarrow S_0$, est alors privilégié (Diagramme de Jablonski, Figure 4).



La constante de désactivation k_S^Q peut alors s'écrire sous la forme de la somme des trois constantes définies dans les relations R25, R26 et R27 telle que :

$$\text{R28 } k_S^Q = k_1 + k_2 + k_3$$

D'autres mécanismes plus complexes sont également proposés.¹⁵⁹

5.1.1.2 La désactivation de la phosphorescence

Pour la phosphorescence, il y a désactivation par transfert d'énergie. Le mécanisme de désactivation dynamique, représenté dans la Figure 68, procède par collisions entre le chromophore excité noté C^* et le dioxygène. Il est limité par la diffusion du dioxygène et la probabilité de collisions entre les deux espèces.

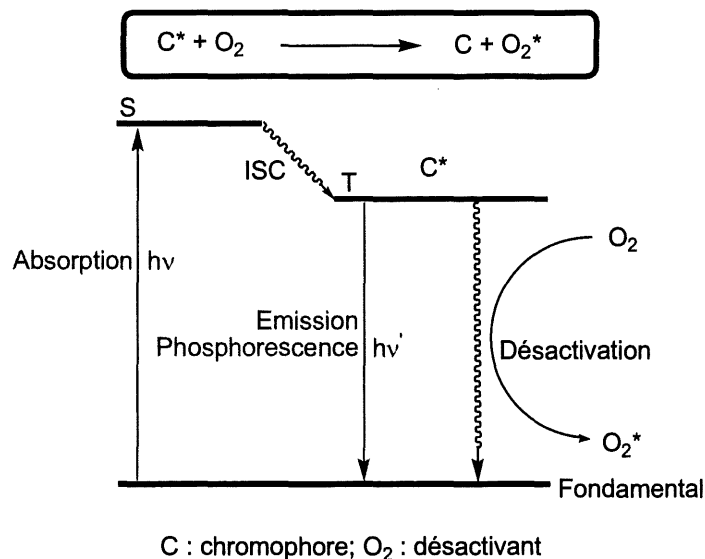


Figure 68 : Mécanisme de désactivation par collisions.

Lors de la collision, un transfert d'énergie triplet-triplet du chromophore vers le dioxygène intervient. En théorie, ce mécanisme est décrit par la relation de Stern-Volmer telle que :

$$\mathbf{R29} \quad \frac{F_0}{F} = 1 + k_Q \tau_0 [O_2] = 1 + k_{SV} [O_2]$$

F est le signal mesuré en présence de désactivant et F_0 le signal mesuré en absence de désactivant. F peut être l'intensité du signal, le rendement quantique ou encore le temps de vie de phosphorescence. τ_0 correspond au temps de vie du chromophore en absence de dioxygène, k_Q à la constante de désactivation et k_{SV} à la constante de Stern-Volmer.

Une représentation graphique de la relation de Stern-Volmer apparaît dans la Figure 69. Le résultat est une droite qui coupe l'axe des ordonnées à 1 et dont la pente est égale à k_{SV} . Elle permet de visualiser la désactivation par le dioxygène. Ainsi un diagramme de Stern-Volmer linéaire indique en général la présence d'une seule catégorie de chromophores ainsi que l'égale accessibilité des différents chromophores au dioxygène.

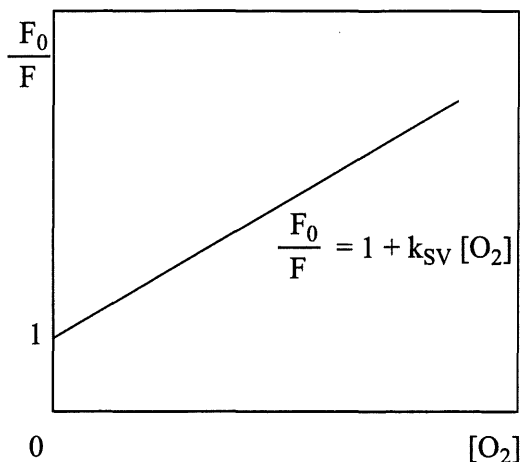


Figure 69 : Diagramme de Stern-Volmer.

Pour mesurer l'accessibilité des chromophores au désactivant, il est possible d'utiliser la constante d'efficacité de désactivation f_Q définie telle que :³²

$$\mathbf{R30} \quad f_Q = \frac{k_Q}{k_0}$$

où f_Q exprime la proportion de chocs efficaces, c'est à dire les chocs où la luminescence du chromophore est désactivée après collision avec le dioxygène. Ainsi, 50 % des collisions sont efficaces si f_Q est égal à 0,5. Généralement, les valeurs de f_Q sont faibles pour des chromophores difficilement accessibles, par exemple contenus dans une protéine.³² k_Q est la constante de désactivation et k_0 la constante de désactivation liée à la diffusion qui peut être exprimée en utilisant l'équation modifiée de Smoluchowski⁶ :

$$\mathbf{R31} \quad k_0 = 4\pi N_a R_p (D_{O_2} + D_p)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro, R_p la somme des rayons moléculaires du chromophore et du dioxygène, D_{O_2} le coefficient de diffusion du dioxygène et D_p le coefficient de diffusion du bismacrocycle.

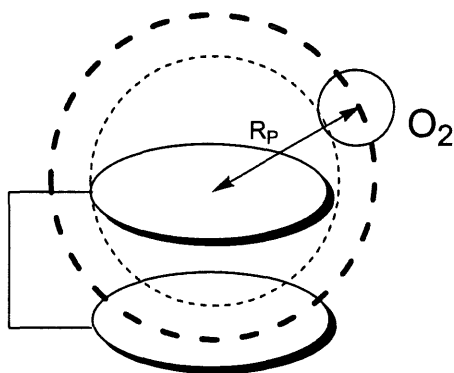
Les coefficients de diffusion peuvent être calculés en utilisant la relation de Stokes-Einstein :⁶

$$\text{R32 } D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité ($0,575 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, 293 K, 2-MeTHF),⁶ et r le rayon moléculaire de la molécule solvatée (Figure 70).

La Figure 70 montre la définition des différents rayons, R_p (relation R31) et r (relation R32) respectivement (voir le chapitre « Avant propos » pour la méthode de calcul). Le rayon de Van der Waals du 2-MeTHF a été estimé à 2,89 Å par modélisation. Les rayons r_p et r_{O_2} , respectivement le rayon de la porphyrine et du dioxygène, sont calculés à partir de la mesure de l'aire de Connolly¹² pour la molécule solvatée dans le 2-MeTHF. Le rayon est alors celui de la sphère de même aire. Pour le dioxygène, le rayon r_{O_2} , calculé selon la même méthode que r_p , est de 1,6 Å et le coefficient de diffusion D_{O_2} est égal à $2,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (293 K). Pour comparaison, D_{O_2} dans l'eau calculé à 298 K est égal à $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ alors que sa valeur mesurée (détermination expérimentale)¹⁸⁰ est de $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (298 K).³² La sous estimation de D par R32 est habituelle : elle est importante avec de petites molécules comme le dioxygène.³² Lorsque la molécule est de plus grande taille, l'erreur diminue.³²

Aire de Connolly pour la détermination du rayon R_p



Aire de Connolly pour la détermination de r
(Aire de contact avec le solvant)

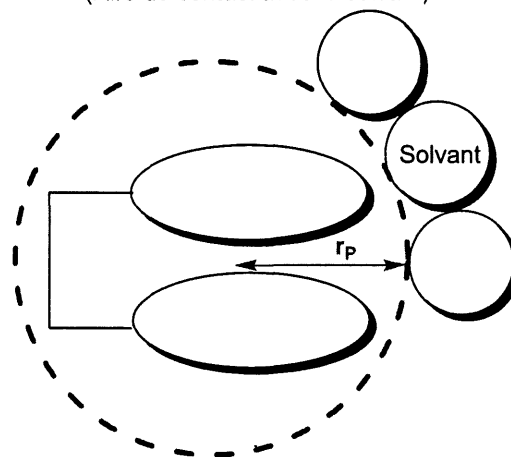


Figure 70 : Définition des rayons R_p et r .

5.1.2 La désactivation statique

Lors d'un mécanisme par désactivation statique, le chromophore va réagir, ou simplement interagir, avec le dioxygène. Lors d'une réaction chimique, le produit formé peut ne plus être luminescent. Lors d'une interaction, l'espèce formée peut associer le chromophore au dioxygène grâce à des liaisons faibles et former ainsi un complexe oxygéné non fluorescent C-O₂. La désactivation de la luminescence est alors fonction de l'équilibre entre la forme libre et la forme oxygénée C-O₂ du chromophore.

La constante d'équilibre k_s de formation du complexe C-O₂ est définie par :

$$\text{R33 } k_s = \frac{[C-O_2]}{[C][O_2]}$$

[C-O₂] est la concentration en produit oxygéné, [C] la concentration en chromophore non oxygéné, [O₂] la concentration en dioxygène.

La Figure 71 détaille le mécanisme de désactivation statique qui permet de former un complexe oxygéné non fluorescent C-O₂ :

- 1) Absorption d'énergie lumineuse par le chromophore.
- 2) Population de son niveau triplet par le croisement intersystème.
- 3) Interactions entre le complexe excité et l'oxygène, formation d'un exciplexe.
- 4) Désactivation non radiative du complexe [C-O₂]*.

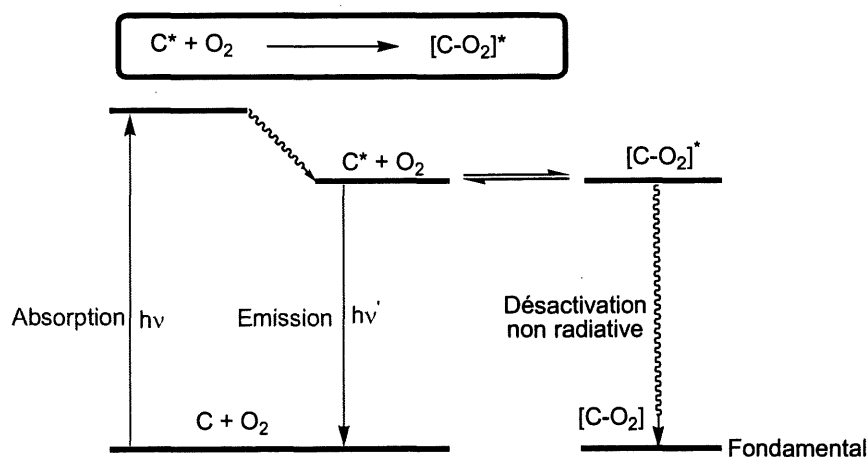


Figure 71 : Mécanisme de désactivation statique.

En théorie, ce mécanisme est également décrit par la relation R29 de Stern-Volmer. Ainsi, en combinant les relations R29 et R33, le mécanisme de désactivation statique par interaction peut être défini comme le rapport entre le signal mesuré en absence (F_0) et en présence (F) de désactivant :

$$\text{R34} \quad \frac{F_0}{F} = 1 + k_s [O_2]$$

Comme précédemment, la variation du rapport F_0/F est linéaire en fonction de la concentration en dioxygène, $[O_2]$. k_s correspond à la constante de formation du complexe C-O₂ (R33). La relation R34 est valable pour un complexe [C-O₂] non luminescent. F peut correspondre à un rendement quantique ou une intensité, cependant il ne peut être représenté par un temps de vie. En effet la présence de désactivant n'a aucune influence sur le temps de vie de luminescence du chromophore dans ce type de mécanisme.

Avec le dioxygène, la désactivation statique s'accompagne souvent de désactivation dynamique. Pour distinguer les deux, il convient d'analyser les caractéristiques d'absorption. En effet la désactivation dynamique observée lors de collisions ne modifie que l'émission alors que la formation d'une espèce [C-O₂] apporte des changements au niveau du spectre d'absorption. **Dans notre cas, le seul mécanisme observé est la désactivation dynamique.**

5.1.3 Instrumentation

Pour mesurer la constante de désactivation k_Q (relation R29), il est nécessaire de pouvoir contrôler la concentration en dioxygène. Deux méthodes ont été utilisées : en solution, la concentration en O₂ est déterminée grâce à un standard, alors que le mélange de gaz est préparé de façon contrôlée en phase gazeuse.

5.1.3.1 Mesures en solution

Les molécules étudiées sont très sensibles à la présence de dioxygène dissous. Pour faire évoluer cette concentration, il est possible de faire varier la quantité de dioxygène dans la phase gazeuse au

dessus de la solution. La concentration en dioxygène dissous dans le 2-MeTHF à 295 K est alors calculée à partir des données suivantes : $[O_2]_{\text{dissous}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sous $P_{O_2} = 0,21 \text{ Atm}$.⁶

La préparation de mélanges de gaz à des concentrations en dioxygène de quelques ppm n'a pas été possible à l'Université de Sherbrooke. Une méthode a donc été mise au point : nous avons « étalonné » un septum semi-perméable (un septum classique de cellules UV-Vis, PTFE/silicone) au dioxygène en utilisant la tétraphénylporphyrine de palladium, (Pd)TPP, comme référence ($\Phi_P^0/\Phi_P^{\text{air}} = 4850$).¹⁴² Après avoir vérifié la reproductibilité des mesures à partir de plusieurs expériences, nous avons utilisé cette méthode d'étalonnage pour déterminer les concentrations en O_2 dissous dans la solution en fonction du temps.

Ainsi la constante de Stern-Volmer $k_{SV}^{(Pd)TPP}$ associée à Pd(TPP) a été calculée à 295 K dans le 2-MeTHF à partir de la relation R35. Elle est égale à $2,31 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$.

$$\text{R35} \quad \frac{\Phi_P^0}{\Phi_{\text{air}}} = 4850 = 1 + k_{SV}^{(Pd)TPP} \times 2,1 \times 10^{-3}$$

Cette étude a également mis en évidence que la concentration en dioxygène varie peu de part et d'autre de la membrane et que la diffusion à travers le septum de la cellule de mesure est constante pendant toute la durée de l'expérience. La concentration en dioxygène dans la solution est alors directement proportionnelle au temps et nous permet d'écrire la relation R36.

$$\text{R36} \quad \frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + kt = 1 + k_{SV} [O_2] \quad \text{et} \quad \frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k^{(Pd)TPP} t = 1 + k_{SV}^{(Pd)TPP} [O_2]$$

Les relations R36 et R37 permettent le calcul des constantes de Stern-Volmer des bisporphyrines de palladium étudiées.

$$\text{R37} \quad k_{SV} = k \left(\frac{k_{SV}^{(Pd)TPP}}{k^{(Pd)TPP}} \right)$$

k correspond à la pente des droites obtenues pour les différents systèmes étudiés sur le diagramme Figure 81 (partie 5.3) qui donne le rapport $\frac{\Phi_P^0}{\Phi_P}$ en fonction du temps. $k^{(Pd)TPP}$ représente la pente de la droite de la référence, (Pd)TPP, dans ce même diagramme.

5.1.3.2 Mesures en phase gazeuse

Pour déterminer les constantes de désactivation des films de silicone dopés avec des porphyrines, nous avons préparé des mélanges de gaz. Le domaine de concentrations accessible avec le matériel dont nous disposons est de 500 à 10000 ppm en dioxygène. Ces concentrations sont suffisantes pour notre étude, les chromophores étant environ 10 fois moins sensibles dans les films qu'en solution.

Le montage utilisé pour préparer les cellules de mesure est détaillé dans la Figure 72. Il permet de préparer des mélanges de gaz avec une bonne précision, la concentration en dioxygène étant ajustée en introduisant de l'air dans de l'argon, le gaz vecteur. Une ligne de purge est utilisée pour vider le débitmètre d'air et faire des mesures uniquement sous argon. La partie intermédiaire, (appelée P = 1-10 PSI sur la Figure 72) est maintenue en légère surpression pour éviter toute entrée d'air dans le montage. De même, la ligne de fuite est protégée contre le retour d'air au moyen d'un bulleur à huile de paraffine. Les mesures sont réalisées sous courant de gaz à pression atmosphérique.

Une mesure sous argon est effectuée avant et après chaque expérience, le montage étant purgé avant chaque mesure durant 30 minutes.

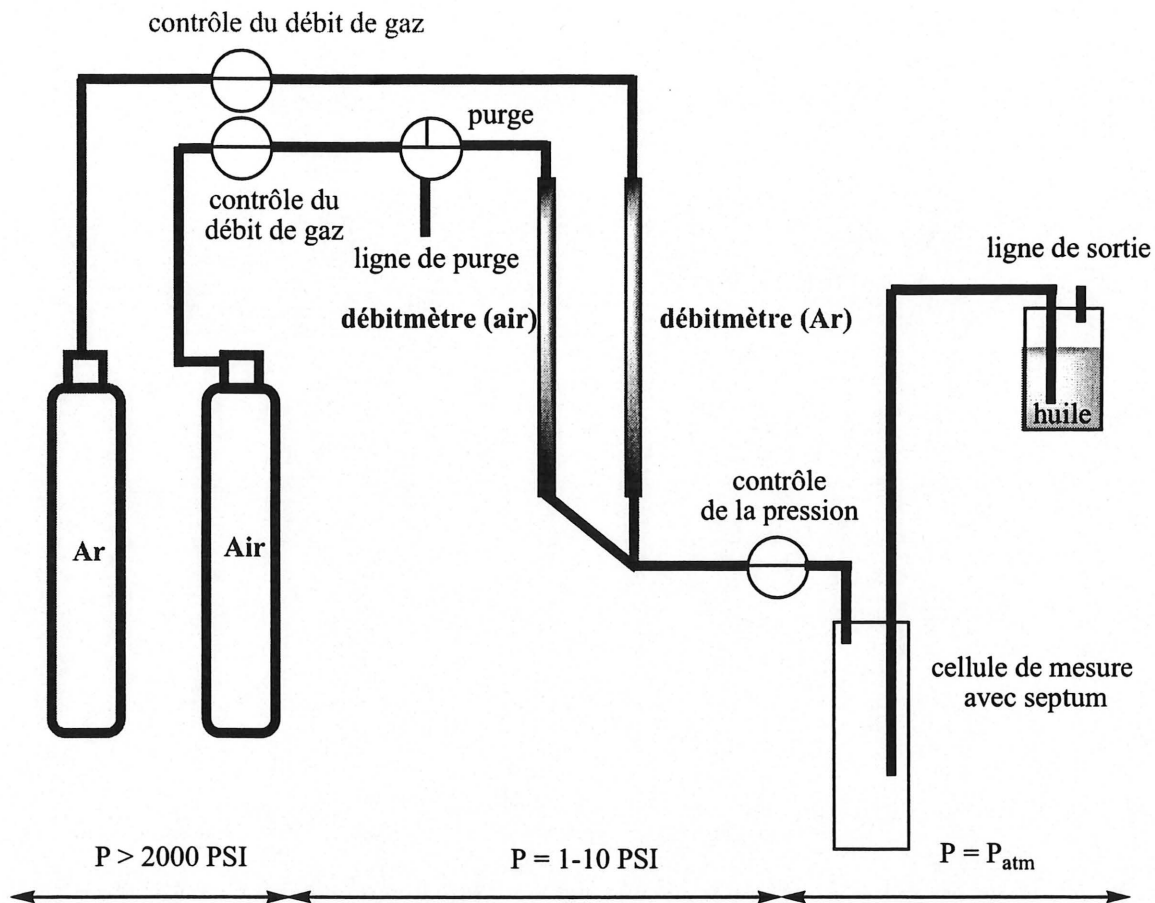


Figure 72 : Schéma du dispositif de mesure.

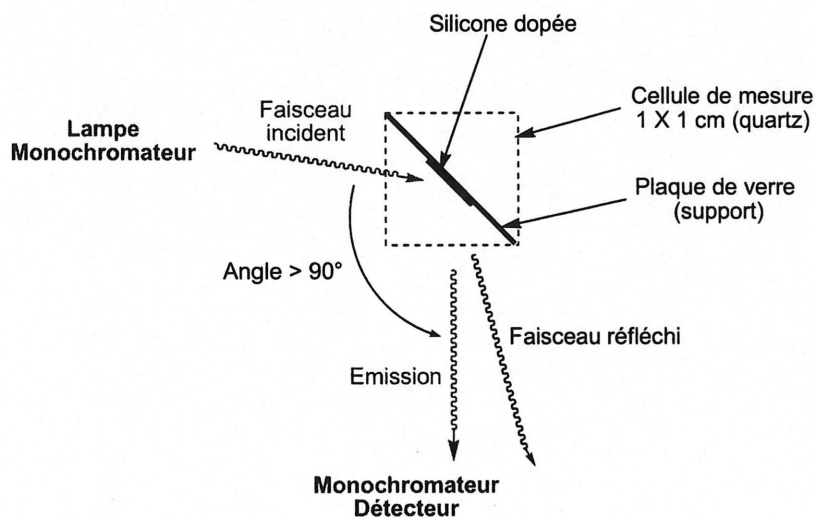


Figure 73 : Cellule de mesure.

La cellule de mesure est détaillée dans la Figure 73. Le film est maintenu dans une cellule de quartz de 1 cm par une plaquette de verre placée en diagonale. La cellule est close par deux septums et un Parafilm. L'entrée et la sortie de gaz sont réalisées au moyen de deux aiguilles.

Le faisceau incident est dirigé avec un léger angle sur le film. L'angle formé entre le faisceau incident et la direction de mesure permet d'éviter que les rayons soient directement réfléchis par la plaque de verre. En effet ce phénomène pourrait perturber la mesure et endommager le détecteur même si aucune mesure n'est généralement faite à la longueur d'onde d'excitation.

5.2 Vers la synthèse de nouveaux chromophores

La désactivation de la luminescence des porphyrines par le dioxygène est généralement étudié par rapport à différents supports.^{162-164,177} Nous avons choisi de concentrer nos recherches sur les chromophores porphyriniques dans deux milieux différents, c'est à dire en solution et dans un film de silicone. Les modifications envisagées lors de cette étude sont les suivantes :

- a) variation de la distance entre les deux porphyrines : deux porphyrines sont maintenues face à face par divers espaceurs rigides,
- b) variation des substituants du macrocycle porphyrinique : synthèse de bisporphyrines substituées en position β ou en position méso.

Si la synthèse de bisporphyrines face à face substituées en position β est connue (Figure 20 partie 3.2.1), quelques nouvelles bisporphyrines méso-substituées liées par des espaceurs très divers sont également décrites. Des exemples sont donnés dans la Figure 74.

Ainsi, une première approche de la synthèse de bisporphyrines méso-substituées face à face consiste à protéger l'une des deux fonctions aldéhyde d'un espaceur dialdéhyde par un diol ou un thiol.^{61,181,182} L'addition de pyrrole et d'un aldéhyde aromatique au niveau de l'aldéhyde libre dans les conditions de Lindsey¹⁸³ permet alors de former une monoporphyrique.¹⁸⁴ La déprotection est réalisée, par exemple en présence d'acide trifluoroacétique, et le second macrocycle porphyrinique est synthétisé dans les conditions de Lindsey.¹⁸³ Cette méthode a été utilisée par l'équipe du professeur Collman⁶¹ (Figure 74, composé **8**) ainsi que d'autres équipes^{181,182} (Figure 74, composé **10**). L'inconvénient de la méthode réside dans l'introduction de deux étapes de protection/déprotection ainsi que des difficultés de purification de l'intermédiaire monoporphyrique/monoaldéhyde.

Plus récemment, les équipes de Therien^{83,185} et Kobuke¹⁸⁶ ont développé une autre approche. Dans un premier temps, ils réalisent la synthèse de bisporphyrines linéaires lors de réactions de couplage entre deux monoporphyries. L'arrangement face-à-face est obtenu en rigidifiant l'espaceur : a) lors d'une réaction qui permet de former la structure benzénique de l'espaceur (Figure 74, composé **6**),^{83,185} b) par formation d'un complexe palladium/espaceur (Figure 74, composé **7**). Cette méthode très élégante reste limitée à des espaceurs très spécifiques.

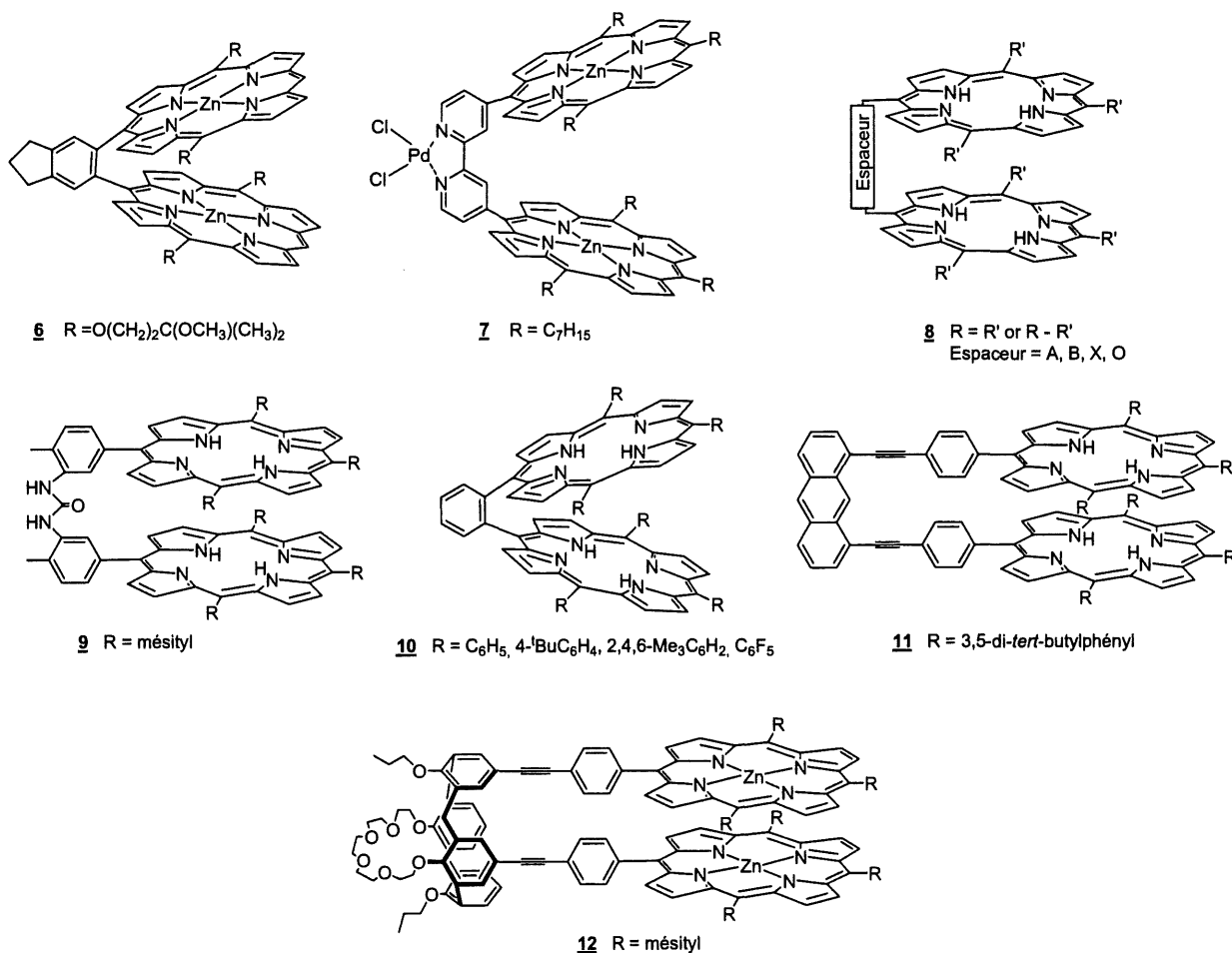


Figure 74. Exemples de bisporphyrines méso-substituées.

Selon une autre méthode, l'espaceur est lié à deux monoporphyries lors de réactions de couplage, par exemple entre un alcyne et un halogène en présence de palladium (Figure 74, composés **11** et **12**).^{88,187} Nocera⁶⁰ et collaborateurs ont utilisé le couplage de Suzuki de deux monoporphyries et d'un

espaceur dibromé (Figure 74, composé **8**). La difficulté de cette méthode est due à la synthèse délicate des monoporphyrines monosubstituées.

Notons enfin l'existence de plusieurs dimères non strictement cofaciaux, dont les porphyrines sont liées à l'espaceur par un groupe flexible, une fonction urée par exemple (Figure 74, composé **9**), et les bisporphyrines calix[4]arène reportées par Lhotak et collaborateurs.^{87,188}

Pour notre part, nous nous sommes attachés à mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de bisporphyrines méso-substituées présentant une liaison directe C_{espaceur}-C_{porphyrine}.

5.2.1 Synthèse de H₄DPSN et de ses complexes de zinc, cuivre et palladium

Même si la plupart des synthèses décrites précédemment sont originales, nous avons développé deux nouvelles méthodes pour former le 4,6-bis(10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl)-dibenzothiophène (H₄DPSN, **18**).

Ainsi, la condensation catalysée par un acide de Lewis (BF₃•OEt₂) d'un excès de pyrrole avec l'espaceur dibenzothiophène diformyl **14** permet d'isoler le bisdipyrrométhane **15** (Figure 75).¹⁸⁹⁻¹⁹¹ Ce composé, très stable contrairement à la majorité des dipyrrométhanes,^{190,191} est obtenu avec de bons rendements (~ 90 %) et en grande quantité (16 g). Sa purification par chromatographie n'est pas nécessaire si le précurseur dialdéhyde **14** est suffisamment pur. Cette pureté est obtenue après recristallisation dans le toluène, une modification apportée à la synthèse décrite dans la littérature.¹⁹²

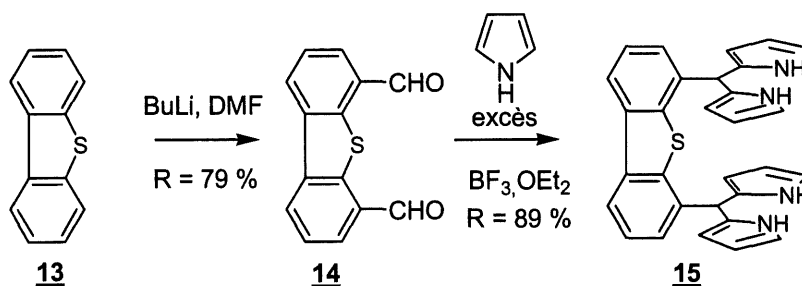


Figure 75 : Synthèse du bisdipyrrométhane **15**.

Deux séries de réaction ont alors été réalisées à partir du dérivé bisdipyrrométhane **15** pour former la bisporphyrine dibenzothiophène, H₄DPSN **18** (

Figure 76).

Dans une première méthode, le bisdipyrrométhane **15** est déprotonné en présence d'un organomagnésien, puis acylé après réaction avec un chlorure d'acide (

Figure 76, voie A).¹⁹³⁻¹⁹⁵ L'intermédiaire tétraacylé **17** ainsi formé ne peut être isolé. Il est alors directement réduit en carbinol avant d'être condensé avec le mésityl-dipyrrométhane **19** pour former H₄DPSN.^{193,194} La formation du tétracarbinol, espèce très peu stable, est suivie par spectroscopie infrarouge (disparition de la bande de vibration des groupes carbonyle). Cette première méthode ne permet pas d'isoler les intermédiaires et offre peu de contrôle sur la réaction. Elle permet néanmoins de synthétiser la bisporphyrine H₄DPSN **18** à partir du bisdipyrrométhane **15** et du dipyrrométhane **19** avec un rendement de l'ordre de 3 à 4 %, soit un rendement global à partir des réactifs commerciaux d'environ 1,4 %.

La seconde méthode dite **B** a été mise en place afin de mieux maîtriser le déroulement de la synthèse, et notamment la réaction de cyclisation (

Figure 76, voie B). Ainsi, l'acylation du bisdipyrrométhane **15** a été réalisée suivant la méthode décrite par Barbero et collaborateurs.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ L'intermédiaire tétraacylé **17** est ainsi obtenu au départ de **15** par action de benzoxathiol puis d'oxyde de mercure (II) en présence de HBF₄. Il est alors réduit en carbinol par NaBH₄ avant d'être condensé avec le mésityl-dipyrrométhane **19** pour former H₄DPSN. La méthode **B** aboutit globalement au même rendement que la méthode **A** (3-4 % à partir de **15**), l'augmentation du rendement de cyclisation étant compensée par la perte de produits lors des deux étapes d'acylation.

Si les deux voies de synthèse proposées conduisent au bismacrocycle **18** souhaité en 5 étapes avec seulement 1,5 % de rendement à partir des réactifs commerciaux, il faut comparer ce résultat au rendement de 0,4 % obtenu lors de la synthèse en 14 étapes de H₄DPS. La synthèse totale est détaillée dans l'annexe 8.4 (Figure 91 et Figure 92).

D'autres essais de synthèse d'une bisporphyrine méso-substituée (DPSN) n'ont abouti à aucun résultat :

- La synthèse directe par condensation de l'espaceur dialdéhyde **14**, de benzaldéhyde et de pyrrole en proportion stœchiométrique n'a pas permis d'isoler de bisporphyrines.⁶¹ Cependant une grande quantité de monoporphyrine (H₂TPP) est formée parallèlement à des traces de monoporphyrine/aldéhyde.
- La condensation du bisdipyrrométhane **15** avec un dipyrrométhane dialdéhyde n'a pas permis d'isoler la bisporphyrine **17** malgré les nombreuses conditions expérimentales testées.^{190,199-201}
- Au regard des récents travaux utilisant un dérivé acylé lors de la synthèse de porphyrines,^{19,184,193,202-209} nous avons diacylé le dipyrrométhane **19**. Sa réaction avec **15** n'a donné aucun résultat.²¹⁰

La faible réactivité des atomes d'hydrogène en α des N-H pyrroliques du bisdipyrrométhane **15** est probablement responsable de la plupart de ces échecs.

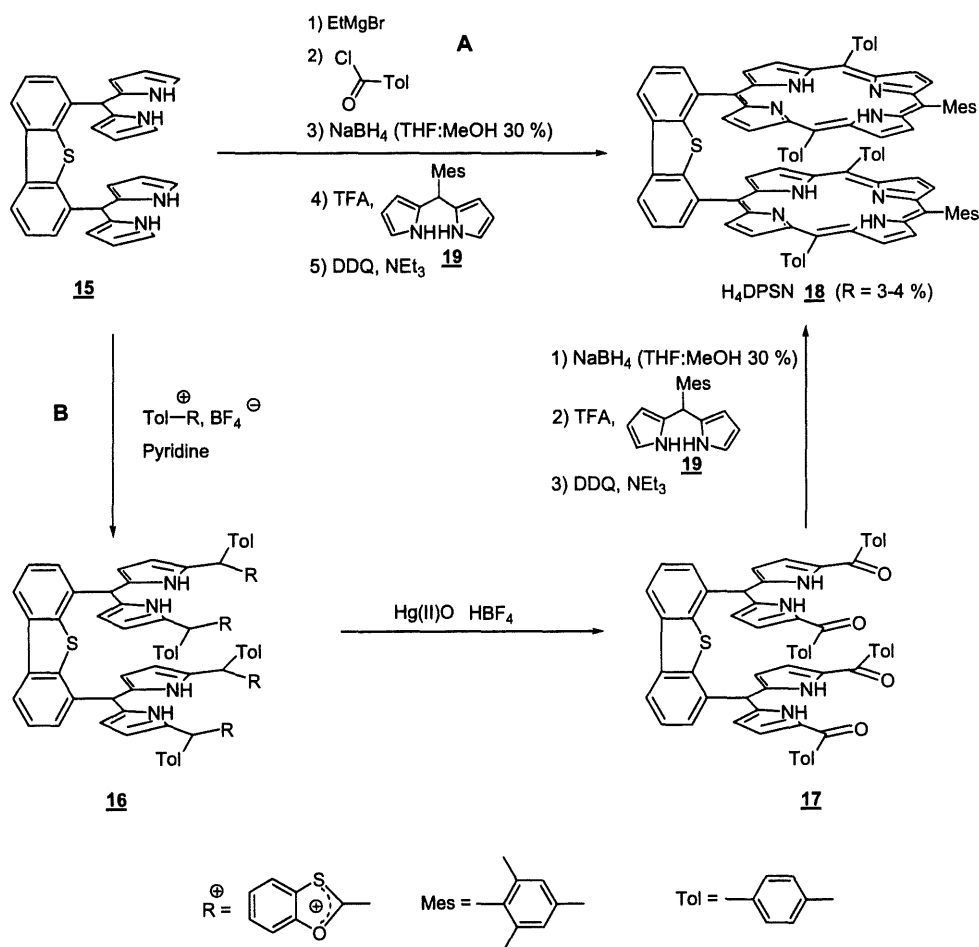


Figure 76 : Synthèse de H₄DPSN selon les méthodes, A et B.

Sur le plan stéréochimique, la position en RMN ^1H du déplacement chimique des atomes d'hydrogène portés par les atomes d'azote des pyrroles est caractéristique d'une bisporphyrine très ouverte : le Tableau 23 donne quelques exemples de déplacements chimiques observés pour des bisporphyrines bases libres ainsi que les distances $\text{C}_{\text{més0}}-\text{C}_{\text{més0}}$ pour divers espaces.

Les bisporphyrines H_4DPXN (4,5-bis[5-(10,15,20-trimésitylporphyrinyl)]-2,7-di-*tert*butyl-9,9-diméthylxanthène) et H_4DPON (4,6-bis[5-(10,15,20-trimésitylporphyrinyl)]dibenzofuranne) synthétisées par Nocera et collaborateurs⁶⁰ sont les systèmes les plus proches de notre étude (Figure 74, composés **8**, $\text{R} = \text{R}' = \text{groupe mésityl}$). Leurs déplacements chimiques sont néanmoins à considérer avec précaution. En effet les groupes mésityl en position méso, de par leur encombrement, « forcent » probablement l'ouverture des macrocycles. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée à l'état solide puisqu'aucune donnée cristallographique n'est disponible pour le moment.

Tableau 23 : Distances $\text{C}_{\text{més0}}-\text{C}_{\text{més0}}$ et déplacements chimiques^a des N-H en RMN ^1H des bisporphyrines bases libres.

Composé	H_4DPB	H_4DPX	H_4DPA	H_4DPO	H_4DPS	$\text{H}_4\text{DPXN}^{\text{b}}$	H_4DPSN	$\text{H}_4\text{DPON}^{\text{c}}$
Distance (Å) $\text{C}_{\text{més0}}-\text{C}_{\text{més0}}$	3,80 ³¹	4,63 ⁵¹	4,94 ³¹	5,53 ^{31,51}	6,3 ²¹¹	-	-	-
δ (ppm) ^c	-7,6 ⁵⁴	-6,42 -6,80 ⁵⁵	-4,98 ⁵³	-3,85 -3,91 ⁵⁶	-3,68 -3,75	- 3,30 ⁶⁰	3,11	-3,07 ⁶⁰

a) CDCl_3 , 298 K

b) DPON : 4,6-bis[5-(10,15,20-trimésitylporphyrinyl)]dibenzofuranne

c) DPXN : 4,5-bis[5-(10,15,20-trimésitylporphyrinyl)]-2,7-di-*tert*butyl-9,9-diméthylxanthène

Les synthèses des bisporphyrines homobimétalliques $(\text{Zn})_2\text{DPSN}$, $(\text{Pd})_2\text{DPSN}$ et $(\text{Cu})_2\text{DPSN}$ sont représentées dans la Figure 77. Ainsi les réactions de métallation par le diacétate de zinc, le dichlorure de palladium et le diacétate de cuivre ont permis d'isoler les trois complexes avec de bons rendements.

Aucun essai de mesure par diffraction des rayons-X du complexe biszinc n'a abouti à ce jour, les cristaux étant trop petits ou ne diffractant pas. L'analyse RPE de $(\text{Cu})_2\text{DPSN}$ n'a pas permis de

mesurer la distance Cu-Cu. En effet, les deux atomes de cuivre sont suffisamment éloignés pour que le couplage de leur électron célibataire ne soit pas observé ($> 6-7 \text{ \AA}$).

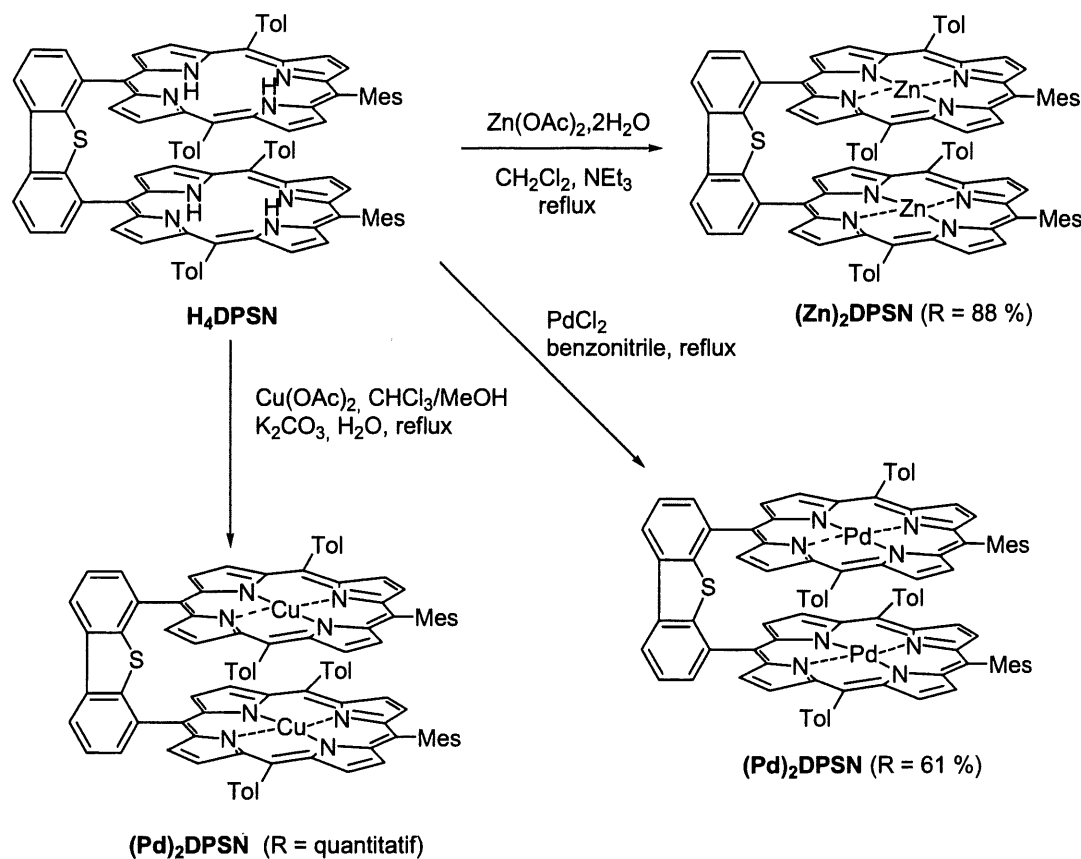


Figure 77 : Synthèses de $(Zn)_2DPSN$, $(Pd)_2DPSN$ et $(Cu)_2DPSN$.

5.2.2 Caractérisation photophysique

5.2.2.1 Les spectres d'absorption

Les spectres d'absorption de H_4DPSN , $(Zn)_2DPSN$, $(Pd)_2DPSN$ et $(Cu)_2DPSN$ sont représentés sur la Figure 78 et la Figure 79. La bande de Soret de la bisporphyrine base libre est fine, avec un λ_{max} vers 416 nm. Elle est caractéristique d'un système méso-substitué avec peu ou pas d'interaction. Les spectres des complexes sont similaires à ceux des monoporphyries (M)TPP correspondantes (M = Zn, Pd et Cu).

Le Tableau 24 compare les caractéristiques UV-Vis des bisporphyrines DPSN à celles de la tétraphénylporphyrine H_2TPP , de ses complexes, $(Zn)TPP$, $(Pd)TPP$ et $(Cu)TPP$, et des bisporphyrines β -substituées H_4DPS , $(Zn)_2DPS$ et $(Pd)_2DPS$. Un léger déplacement vers le rouge de la bande de Soret

pour les bisporphyrines méso-substituées est observé par rapport aux monoporphyrines méso-substituées correspondantes.

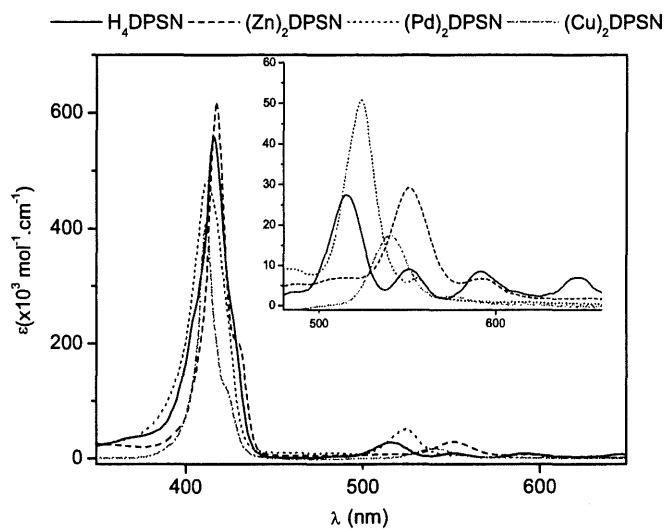


Figure 78 : Spectres d'absorption de H_4DPSN , $(Zn)_2DPSN$, $(Pd)_2DPSN$ et $(Cu)_2DPSN$ (CH_2Cl_2 , 298 K).

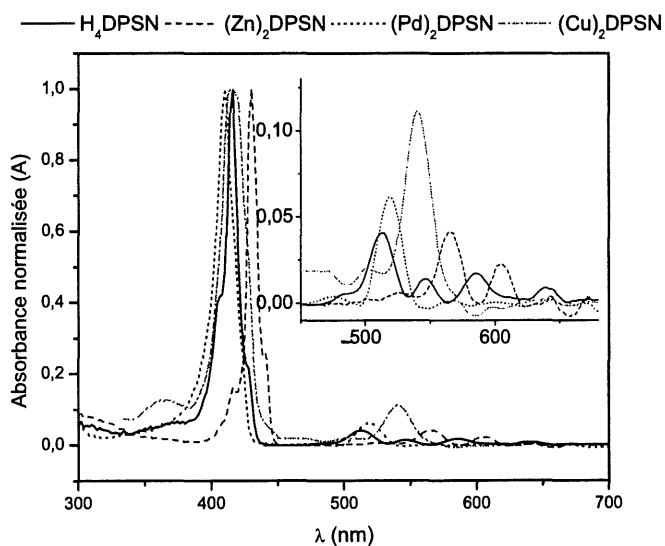


Figure 79 : Spectres d'absorption de H_4DPSN , $(Zn)_2DPSN$, $(Pd)_2DPSN$ et $(Cu)_2DPSN$ (2-MeTHF, 77 K).

Tableau 24 : Comparaison des données d'absorption de (M)₂DPSN (M = H₂, Zn, Pd, Cu), (M')₂DPS (M' = H₂, Zn, Pd) à celles des monoporphyrines (M)TPP correspondantes.

Composé	λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				
	Bande de Soret	Bandes Q			
H ₄ DPSN ^a	416 (556)	513 (28)	551 (9)	591 (9)	646 (7)
(Zn) ₂ DPSN ^a	417 (619)	552 (29)	-	594 (6)	-
(Pd) ₂ DPSN ^a	412 (482)	524 (50)	-	555 (7)	-
(Cu) ₂ DPSN ^a	411 (408)	-	-	540 (17)	-
H ₂ TPP ^{4,b}	414	515 (19,8)	546	594	652
(Zn)TPP ^{3,b}	425	550 (23,3)	-	589	-
(Pd)TPP ^{3,b}	418	524	-	554	-
(Cu)TPP ^{3,b}	416	539	-	578	-
H ₄ DPS	398 (309.9)	502 (29.6)	536 (15.0)	570 (14.2)	622 (6.8)
(Zn) ₂ DPS	402 (473.6)	536 (32)	-	-	572 (29)
(Pd) ₂ DPS ³¹	394 (256.9)	516 (23.5)	548 (44.7)	-	610 (0.29)

a) CH₂Cl₂, 298 K

b) dans le benzène

5.2.2.2 Les spectres d'émission

Les spectres d'émission et les données relatives aux temps de vie et rendements quantiques sont donnés respectivement dans la Figure 80 et le Tableau 26. H₄DPSN et (Zn)₂DPSN sont fluorescents alors que (Pd)₂DPSN est phosphorescent tant à 298 qu'à 77 K. (Cu)₂DPSN n'est pas luminescent à 298 K et présente une faible phosphorescence à 77 K. Les deux phénomènes mesurés (fluorescence et phosphorescence) sont caractérisés par des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde pour la fluorescence et de la microseconde pour la phosphorescence (en italique dans le Tableau 26).

Les rendements quantiques de fluorescence sont plus faibles pour les bisporphyrines H₄DPSN et (Zn)₂DPSN à 298 K que pour les monoporphyrines correspondantes. Cette tendance peut s'expliquer

par l'augmentation des interactions désactivantes dans les bisporphyrines (chocs intermoléculaires entre les macrocycles par exemple) à 298 K.

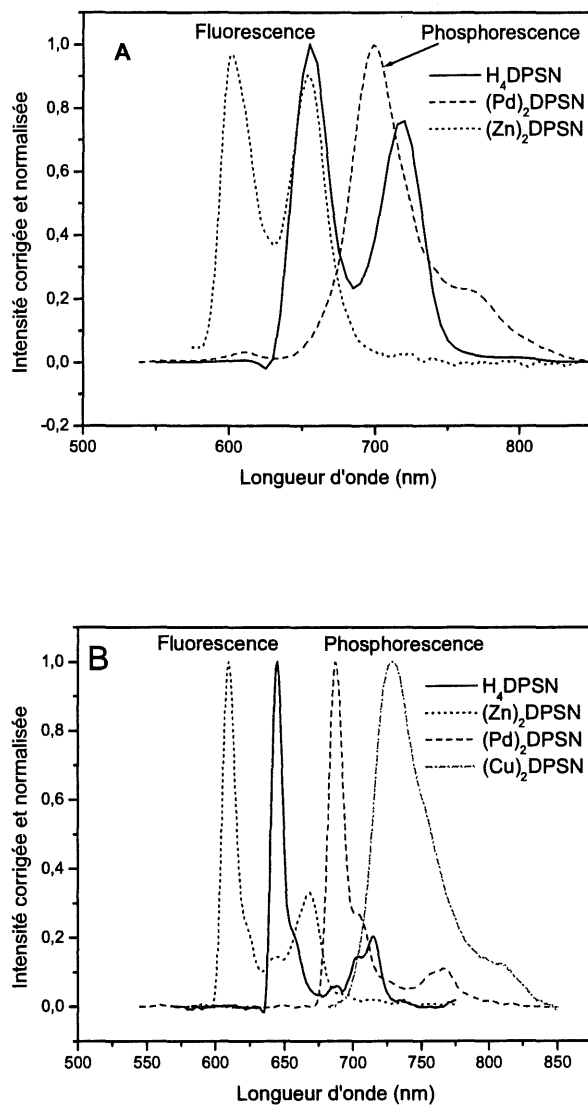
Le rendement quantique de phosphorescence de (Pd)₂DPSN est plus élevé à 298 K que celui de (Pd)TPP. Cet effet peut être attribué aux contraintes exercées par l'un des macrocycles sur l'autre (partie 4.4.1).

Par comparaison avec les systèmes β -substitués, les caractéristiques photophysiques (Φ_E , λ_{\max} d'émission et τ_E) de H₂TTP vs H₄DPSN et de (Zn)TPP vs (Zn)₂DPSN varient plus que celles de H₂P vs H₄DPS et de (Zn)P vs (Zn)₂DPS (298 K, Tableau 25). Les interactions entre les macrocycles doivent donc être plus importantes pour les systèmes DPSN que pour ceux de type DPS. Pour les espèces phosphorescentes, d'autres phénomènes complexes (partie 4.4.1) interviennent et ne permettent pas la comparaison entre (Pd)TPP vs (Pd)₂DPSN ou (Cu)TPP vs (Cu)₂DPSN et les systèmes β -substitués correspondants.

Tableau 25 : $\Delta\Phi_E$, $\Delta\lambda_{\max}$ d'émission et $\Delta\tau_E$ de (M)₂DPSN par référence à (M)TPP et (M)DPS comparé à (M)P (M = H₂, Zn, Pd).^a

Métal ou H	Grandeurs	méso-substitués	β -substitués
		(M) ₂ DPSN \leftrightarrow (M)TPP	(M) ₂ DPS \leftrightarrow (M)P
H ₂	$\Delta\Phi_E$	0,044	0,001
	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	4	1
	$\Delta\tau_E$ (ns)	3,57	0,5
Zn	$\Delta\Phi_E$	0,005	0
	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	-	1
	$\Delta\tau_E$ (ns)	0,65	0,01
Pd	$\Delta\Phi_E$	0,035	0,062
	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	2	11
	$\Delta\tau_E$ (μ s)	247	185

a) $\Delta\Phi_E = |\Phi_E(\text{bisporphyrine}) - \Phi_E(\text{monoporphyrine})|$, $\Delta\lambda_{\max} = |\lambda_{\max}(\text{bisporphyrine}) - \lambda_{\max}(\text{monoporphyrine})|$, et $\Delta\tau_E = |\tau_E(\text{bisporphyrine}) - \tau_E(\text{monoporphyrine})|$; 298 K, 2-MeTHF (sources : Tableau 3, Tableau 5, Tableau 12, Tableau 13 et Tableau 26).



^a Dans le 2-MeTHF.

^b Fluorescence.

^c Phosphorescence.

^d Phosphorescence à 77 K, (Cu)₂DPSN n'émet pas à 298 K.

Figure 80 : Spectres d'émission de H₄DPSN^b, (Zn)₂DPSN^b, (Pd)₂DPSN^c et (Cu)₂DPSN^d
(A : 298 K et B : 77 K).^a

Tableau 26 : Caractéristiques photophysiques de (M)₂DPSN (M = H₂, Zn, Pd, Cu) et (M')₂DPS (M' = H₂, Zn, Pd) par référence aux monoporphyrines (M)TPP correspondantes.^a

Composé	λ_{\max} d'émission (nm) ^e		Rendement quantique ^b		Temps de vie ^f	
					τ_F (ns), τ_P (μ s)	
	298 K	77 K	298 K	77 K	298 K	77 K
H ₄ DPSN	655, 719	655, 715	0,06860	0,1310	12,43	13,34
(Zn) ₂ DPSN	602, 654	611, 670	0,02843	0,0574	2,46	1,45
(Pd) ₂ DPSN	699	688	<i>0,03705</i>	<i>0,1551</i>	<i>506,00</i>	<i>1388,00</i>
(Cu) ₂ DPSN	-	729	-	<i>< 0,0001</i>	-	45,5
H ₂ TPP	651, 717	646, 712	0,11	0,1140	16 ^{4,d}	
(Zn)TPP	600, 655 ^{4,d}		0,033		1,816 ^{4,d}	
(Pd)TPP	696, 772	680, 755	<i>0,02</i>	<i>0,17</i>	<i>258,67</i>	<i>1320</i>
(Cu)TPP	-	747 ^{40,c}	-	<i>0,0007^{40,c}</i>	-	44 ^{40,c}
H ₄ DPS	629, 697	623, 689	0,0887	0,0838	18,0	23,6 ³¹
Zn) ₂ DPS	581, 636	583, 643, 720	0,0203	0,0226	1,95	1,85
(Pd) ₂ DPS	669	660, 694, 713, 735	<i>0,0623</i>	<i>0,3811</i>	210	1915

- a) dans le 2-MeTHF, $\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm pour H₄DPSN, (Pd)₂DPSN et (Pd)TPP, $\lambda_{\text{exc}} = 540$ nm pour les porphyrines de cuivre et zinc.
- b) En italique les données relatives à la phosphorescence des complexes. Les incertitudes sur les rendements quantiques sont de ± 10 %.
- c) dans le méthylcyclohexane (MCH)
- d) dans le benzène
- e) Les incertitudes sur λ_{max} sont de ± 1 nm.
- f) τ_F en ns, τ_P en italique et en μ s. Les incertitudes sur le temps de vie sont de ± 10 %.

Pour conclure, (Pd)₂DPSN a une durée de vie de phosphorescence de 506 μ s à 298 K. Cette valeur particulièrement élevée fait de cette molécule une excellente cible pour la mesure du dioxygène. En effet, plus la durée de vie de phosphorescence est longue, plus la probabilité de chocs désactivant avec

le dioxygène est importante. De plus, les molécules possédant une durée de vie aussi longue à 298 K sont rares.³⁰

5.3 Etude comparative de porphyrines de palladium en solution

Les diagrammes de Stern-Volmer de cinq porphyrines de palladium, (Pd)TPP, (Pd)₂DPX, (Pd)₂DPSN, (Pd)₂DPS et (Pd)₂DPB, sont donnés dans la Figure 81. Le rapport des rendements quantiques est représenté en fonction du temps ainsi que de la concentration en dioxygène (relation R38). En effet, une méthode d'étalonnage qui utilise (Pd)TPP comme référence ($\Phi_P^0/\Phi_P^{\text{air}} = 4850$) a été mise au point afin de déterminer les concentrations en O₂ dissous dans la solution en fonction du temps (Chapitre 5.1.3.1, page 145).

$$\text{R38 } \frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_{SV} [O_2]$$

Φ et Φ_0 sont les rendements quantiques mesurés en présence et en absence de dioxygène. k_{SV} correspond à la pente de la droite lorsque le rapport Φ_0/Φ est décrit en fonction de la concentration en dioxygène.

Nous pouvons remarquer des différences de pente notable entre les différents macrocycles étudiés. Malgré un processus dynamique, la nature du chromophore a une influence sur sa capacité à être désactivé. La constante de Stern-Volmer la plus élevée (la pente la plus forte, Figure 69) est calculée pour (Pd)₂DPX. A l'opposé (Pd)₂DPB est caractérisé par la constante k_{SV} la plus faible. Les différences observées seront détaillées ci-dessous lors de l'étude de différents paramètres influençant k_{SV} (Tableau 28). Il convient enfin de souligner que le phénomène de désactivation est linéaire en fonction de la concentration en dioxygène : l'accessibilité au dioxygène est la même pour chaque chromophore d'un même produit.

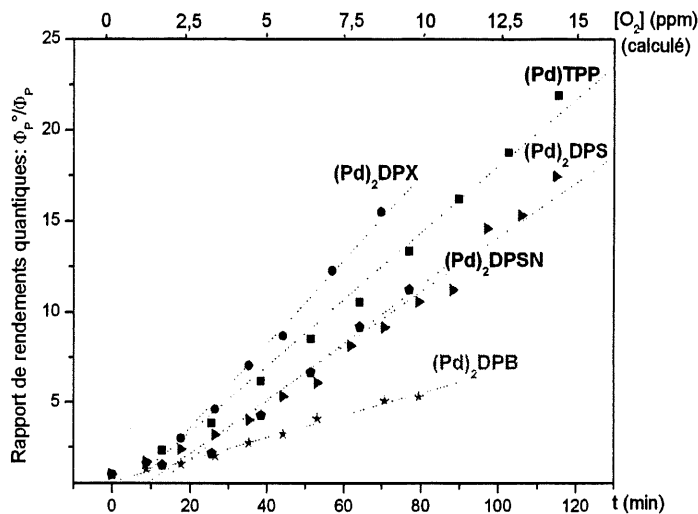


Figure 81 : Diagramme de Stern-Volmer de (Pd)TPP, (Pd)₂DPX, (Pd)₂DPSN, (Pd)₂DPS et (Pd)₂DPB.

En raison de la méthode d'étalonnage mise au point, le rapport Φ_0/Φ est donné en fonction du temps (Chapitre 5.1.3.1, page 145). Aussi les premiers points obtenus ne sont pas représentatifs du phénomène de désactivation. En effet, ces mesures ne doivent pas être prises en considération car ils reflètent les problèmes liés à la diffusion. Il faut donc laisser au dioxygène le temps de diffuser afin que le phénomène de diffusion laisse la place au phénomène de désactivation.

Les différentes constantes de désactivation k_Q calculées des complexes de palladium étudiés sont rassemblées dans le Tableau 27 (relation R29). Les constantes k_{SV} , calculées à partir des constantes k (Figure 81 et relation R37), sont données par ordre décroissant : plus la constante de Stern-Volmer est grande, plus la molécule est performante en terme de détection. La dernière colonne du tableau indique également des limites de détection. Ces limites sont calculées en considérant qu'il est possible de mesurer avec précision une variation de 5 % du signal avec l'appareil. Il est ainsi par exemple possible de mesurer avec (Pd)₂DPX une concentration en dioxygène de 0,58 ppm (2-MeTHF, 298 K).

Les constantes de désactivation k_Q , calculées à partir de k_{SV} et de la durée de vie de phosphorescence τ_P (relation R29) sont représentatives de la désactivation liée à la diffusion. Par

exemple, le plus grand nombre de chocs désactivant est observé pour (Pd)TPP et (Pd)₂DPS ($k_Q = 8,95 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 298 K dans le 2-MeTHF). Ces deux composés sont donc plus sensibles au dioxygène que (Pd)₂DPX par exemple. Cependant, comme elles ont des durées de vie τ_P plus courtes que (Pd)₂DPX, un nombre moins important de molécules seront désactivées.

Tableau 27 : Constantes expérimentales de désactivation par le dioxygène (2-MeTHF, 298 K).

Composé	τ_P^a (μs)	k_Q^b ($10^9 \cdot \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	k_{SV}^c ($10^6 \cdot \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Limite de détection ^d (ppm)
(Pd) ₂ DPX	440	6,94	2,91	0,58
(Pd)TPP	258	8,95	2,31	0,73
(Pd) ₂ DPSN	506	3,99	2,02	0,83
(Pd) ₂ DPS	210	8,95	1,88	0,90
(Pd) ₂ DPB	258	2,98	0,77	2,2

a) τ_P ou temps de vie de phosphorescence sous argon

b) k_Q , la constante de désactivation

c) k_{SV} , la constante de Stern-Volmer

d) Limite de détection à 5 % : $I = 0,95 \times I_0$.

Nous avons enfin estimé l'efficacité de la désactivation notée f_Q , c'est à dire la proportion de chocs efficaces, définie comme le rapport k_Q/k_0 (relation R30), k_0 étant la constante de désactivation liée à la diffusion (relation R31). Les valeurs calculées figurent dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Constantes théoriques de la vitesse de désactivation et de son efficacité
(2-MeTHF, 298 K).

Composé	r_p^a (Å)	D_p^b ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	R_p^c (Å)	k_0^d ($10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_Q ($10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	f_Q (%)
(Pd) ₂ DPX	8,1	0,45	7,4	15,6	6,94	44
(Pd)TPP	6,6	0,56	8,8	19,4	8,95	46
(Pd) ₂ DPSN	9,5	0,39	8,6	17,7	3,99	22
(Pd) ₂ DPS	9,0	0,43	8,0	16,8	8,95	53
(Pd) ₂ DPB	7,9	0,46	7,3	15,4	2,98	19

a) r_p : rayon de la porphyrine calculé à partir de l'aire de Connolly (Figure 70)

b) D_p : coefficient de diffusion du bismacrocycle

c) R_p : somme des rayons moléculaires du chromophore et du dioxygène

d) k_0 : constante de désactivation théorique liée à la diffusion

e) k_Q : constante de désactivation

f) f_Q : efficacité de la désactivation

Les rayons r_p des différentes porphyrines de palladium étudiées ont été calculés à partir de la mesure de l'aire de Connolly (Figure 70). Les valeurs, données dans le Tableau 28, sont en accord avec la géométrie des molécules : le rayon r_p le plus faible (7,9 Å) est observé pour (Pd)₂DPB, la molécule la plus compacte dans la série de bisporphyrines étudiées. Pour (Pd)₂DPSN, le rayon est maximal avec une valeur de $r_p = 9,5$ Å. Ce résultat est cohérent avec la présence de groupements encombrants mésityl et tolyl sur les position méso du macrocycle porphyrinique.

Les coefficients de diffusion D_p varient dans le même sens (Tableau 28) : plus le rayon r_p est grand, plus la surface de contact entre la molécule et le solvant est importante et donc la constante de diffusion faible. Les coefficients de diffusion des porphyrines sont également beaucoup plus faibles que ceux du dioxygène ($D_{O_2} = 2,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 293 K, 2-MeTHF) en raison de la taille beaucoup plus importante des porphyrines.

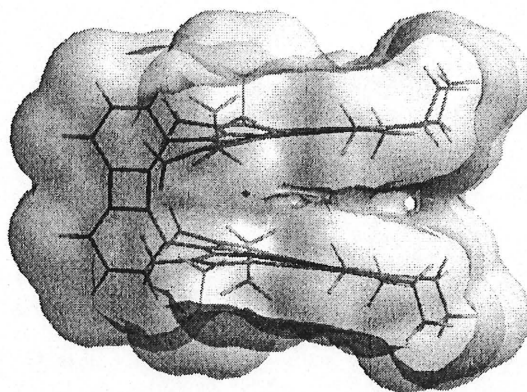
R_p , la somme des rayons moléculaires du chromophore et du dioxygène, a également été estimé à partir de l'aire de Connolly (Figure 70).³²

Les valeurs des constantes de désactivation f_Q de (Pd)TPP, (Pd)₂DPS et (Pd)₂DPX sont du même ordre de grandeur : les deux faces et les côtés de chaque porphyrine sont accessibles au dioxygène, les bisporphyrines étant suffisamment ouvertes pour permettre les chocs à l'intérieur de la cavité formée par l'espaceur et les deux porphyrines (Figure 82). Cependant, dans le cas de l'espaceur DPX, la distance entre les deux macrocycles ne favorise pas l'accès à la cavité : f_Q (%) = 44 (Pd)₂DPX < 53 (Pd)₂DPS. (Pd)₂DPSN et (Pd)₂DPB ; les deux bisporphyrines dont les cavités sont les plus difficiles d'accès, sont caractérisées par les valeurs de f_Q les plus faibles, 22 et 19 % respectivement. Pour (Pd)₂DPB, la faible distance entre les deux macrocycles empêche l'entrée du dioxygène alors que, dans le cas de (Pd)₂DPSN, la perturbation est à attribuer à l'encombrement stérique des groupes tolyle et mésityle.

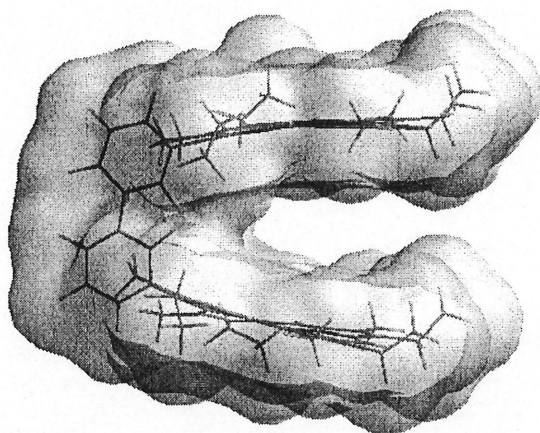
En conclusion, même si (Pd)₂DPSN possède la plus grande durée de vie de phosphorescence (Tableau 27), le complexe présente une efficacité f_Q de désactivation très faible (Tableau 28). Pour augmenter son efficacité, il faut réduire l'encombrement des substituants en position méso de la porphyrine. La difficulté sera de trouver des substituants qui stabilisent, comme c'est le cas des groupes mésityle, la liaison C_{méso}-pyrrole et évitent sa rupture lors de la réaction de cyclisation en milieu acide (

Figure 76).²⁰⁰ Pour les bisporphyrines β -substituées, (Pd)₂DPX est la plus performante et seule une augmentation de la durée de vie de phosphorescence par l'introduction d'autres métaux ou de deux métaux différents peut améliorer k_{SV} pour cette série de molécules.

A



B



C

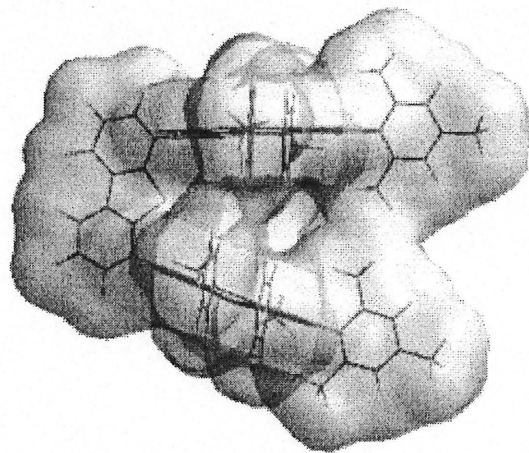


Figure 82 : Exemple de surfaces de Connolly calculées pour $(\text{Pd})_2\text{DPB}$ (A), $(\text{Pd})_2\text{DPS}$ (B) et $(\text{Pd})_2\text{DPSN}$ (C).

La Figure 83 permet de visualiser l'ensemble de ces conclusions, les cinq porphyrines de palladium étant classées par ordre d'efficacité (k_{SV}) décroissant.

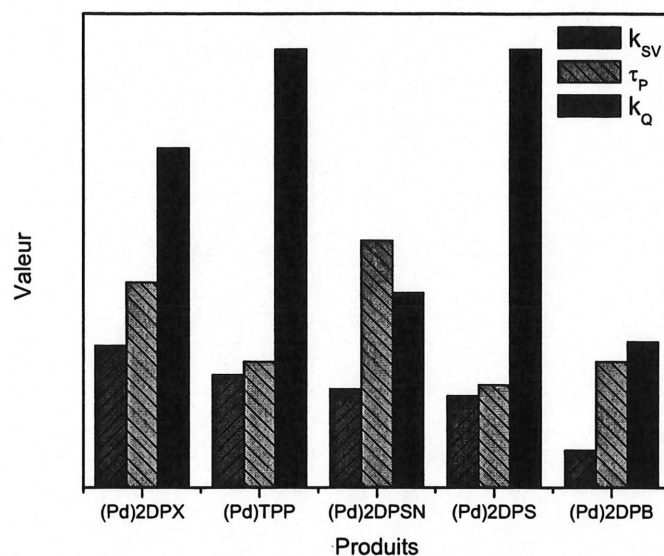


Figure 83 : Comparaison de k_{SV} , τ_P et k_Q pour les cinq bisporphyrines étudiées.

5.4 Etude comparative de la désactivation par le dioxygène de porphyrines de palladium immobilisées dans un film de silicone

Si les bisporphyrines de palladium, (Pd)TPP, (Pd)₂DPB, (Pd)₂DPS, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN, sont sensibles à la présence de dioxygène en solution, plusieurs études doivent encore être effectuées. Ainsi la sélectivité³² de nos systèmes doit par exemple être étudiée vis à vis de molécules susceptibles d'influencer la mesure (des halogènes, NO...). Les systèmes doivent ensuite être intégrés dans un support qui permet un meilleur contrôle de la sélectivité et de la diffusion du désactivant.

Pour répondre à ces deux problèmes, de nombreux groupes de recherche se sont attachés à modifier les supports qui intègrent les chromophores. Ils utilisent ainsi un milieu capable de filtrer le dioxygène et de piéger les chromophores. Il s'agit de polymères organiques tels que le polychlorure de vinyle, le poly(méthyl-méthacrylate), le polyéthylène glycol, ou la silicone.^{160,177,212-218} Il existe également des

travaux sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques obtenus par voie sol-gel,²¹⁹⁻²²¹ des films minces déposés selon diverses techniques...^{222,223}

Lors de notre étude, nous avons choisi la silicone, le support le plus simple à mettre en œuvre. Ce polymère possède un bon caractère hydrophobe : il va faire barrière à toutes les espèces ioniques dissoutes. De plus, il est très perméable à certains gaz désactivant de la phosphorescence comme le dioxygène ou NO. Ce support permet d'effectuer les mesures en milieu gazeux et en milieu aqueux, ouvrant ainsi de bonnes perspectives pour une utilisation en biologie. Néanmoins, il ne peut être utilisé dans les solvants organiques.

L'objectif de notre étude est de déterminer l'impact de la structure du chromophore sur sa capacité à détecter le dioxygène lorsqu'il est piégé dans une silicone commerciale (Silicone II General Electric).

5.4.1 Préparation des films de silicone dopés avec des porphyrines de palladium

La Figure 84 présente la méthode utilisée pour préparer les films de silicone dopés avec des porphyrines de palladium.¹⁶⁰ Elle s'inspire de la méthode simple à mettre en œuvre décrite par Bacon et Demas.¹⁶⁰

La silicone est placée entre deux plaques de plexiglas écartées de 0,1 et 0,5 mm à l'aide de cales. La silicone ayant peu d'adhérence sur ce support, il est facile de décoller le film obtenu après deux à trois jours de séchage à température ambiante (1). Après avoir découpé le film en six (2), chaque échantillon est trempé 10 minutes dans une solution du chromophore à incorporer (3). La silicone, insoluble dans le dichlorométhane, gonfle sous son action : le film double environ de taille. Le solvant pénètre alors avec le chromophore dans le film. Pour éviter la présence de chromophore à la surface de la silicone dopée, le film est lavé deux fois dans le dichlorométhane (4). Un séchage lent dans un bécher saturé en vapeur de solvant permet d'éviter le retour du chromophore vers la surface du film (5).

Cette méthode reste difficile à mettre en œuvre surtout au niveau du séchage : les contacts entre le film et le bécher lors du séchage entraîne des zones non homogènes au niveau de la concentration en

chromophore. Lors de la préparation des films dopés, un des 6 films est gardé sans chromophore pour servir de référence lors de la mesure des spectres UV-Vis.

Pour le dopage de chaque film, une solution mère a été préparée. En général, sur les 6 films disponibles pour un même lot de silicone, l'un est utilisé comme référence, les autres sont plongés dans 5 solutions mères différentes, 3 ou 4 étant sélectionnés après séchage en fonction de leur concentration et de leur homogénéité. Cette méthode permet d'obtenir les films les plus homogènes possibles pour un même chromophore en ne variant que la concentration de la solution mère.

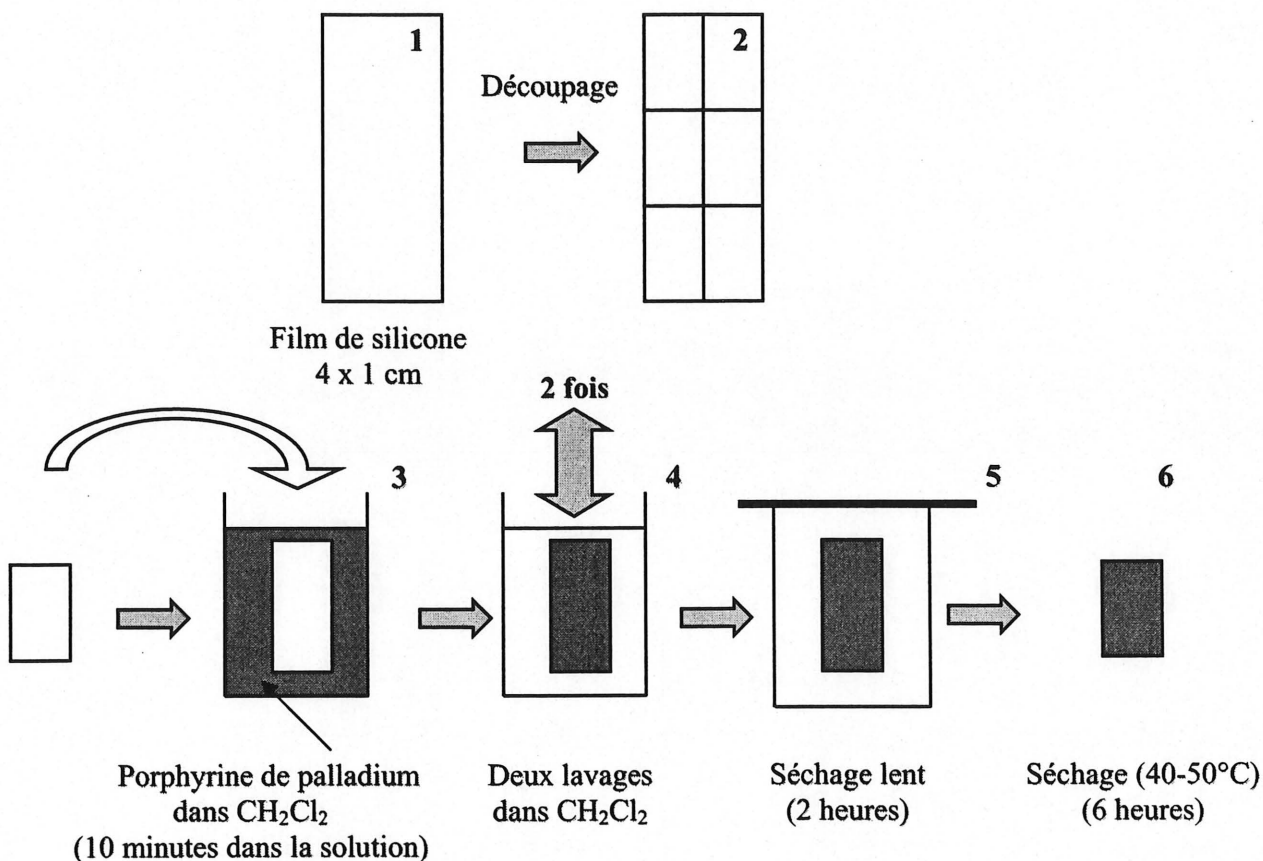


Figure 84 : Préparation de films de silicone dopés par des porphyrines de palladium.

Le Tableau 29 donne la nomenclature utilisée pour nommer les différents films de silicone étudiés lors de cette étude c'est à dire des films dopés avec une monoporphyrique, (Pd)TPP, ou deux

bisporphyrines de palladium, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN. Ces trois molécules ont donné les meilleurs résultats lors de l'étude réalisée en solution. Les films P11 et P12 ont été les premiers obtenus : chaque film est issu d'un lot de silicone différent. Ils ont ainsi permis la mise en place de l'équipement de mesure et la vérification de la reproductibilité des mesures.

Tableau 29 : Numérotation des films.

Epaisseur du film	Composé		
	(Pd) ₂ DPX	(Pd)TPP	(Pd) ₂ DPSN
0,1 mm	P1, P2, P3, P4, P11	P5, P6, P7	P8, P9, P10
0,5 mm	P12		

5.4.2 Etude spectroscopique

5.4.2.1 Spectres d'absorption

Les films préparés par la méthode décrite précédemment ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission.

La concentration en chromophore dans chaque film a été déterminée à partir des spectres d'absorption. En effet, les films sont transparents et peuvent donc être étudiés par transmission à l'aide d'un spectromètre classique. Les valeurs calculées sont comparées dans le Tableau 30 aux concentrations de la solution mère, c'est à dire la solution dans laquelle le film a été trempé. La dernière colonne montre l'efficacité du dopage définie par la relation R39.

$$\text{R39 } \textit{Eff} \% = \frac{[C]_{\text{Polymère}}}{[C]_{\text{Solution mère}}} \times 100$$

Les films de silicone dopés avec (Pd)₂DPX, une bisporphyrine β-substituée, sont caractérisés par des concentrations en chromophore plus élevées (efficacités de 5-10 %) que pour les systèmes méso-substitués, (Pd)TPP et (Pd)₂DPSN (efficacités de 1-2 %). Pour un même chromophore, les efficacités sont du même ordre de grandeur. A ce jour, les données dont nous disposons ne permettent pas de tirer

de conclusions. Il est tout de même surprenant d'observer que (Pd)TPP, la plus petite molécule dans la série étudiée, semble avoir plus de difficultés à pénétrer dans le film que (Pd)₂DPX.

Tableau 30 : « Concentration » en chromophore dans les films de 0,1 mm d'épaisseur.

Composé	Film	[C] _{film} ^a (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	[C] _{solution} ^b (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	Efficacité (%)
(Pd) ₂ DPX	P1	0,947	17,5	5,4
	P2	0,200	3,50	5,7
	P3	3,38	53,9	6,3
	P4	1,07	10,8	9,9
(Pd)TPP	P5	0,159	15,0	1,1
	P6	0,191	30,0	0,6
	P7	0,075	6,01	1,3
(Pd) ₂ DPSN	P8	0,131	12,5	1,0
	P9	0,112	4,98	2,2
	P10	0,038	2,49	1,5

a) concentration du chromophore dans le film

b) concentration du chromophore dans la solution mère

5.4.2.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission de solutions de (Pd)TPP, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN dans le 2-MeTHF, sont comparés (Figure 85 et Figure 86) aux spectres des films de silicone dopés correspondants. Le Tableau 31 rassemble les données relatives à l'émission.

La comparaison des données en solution et dans la silicone a permis de faire plusieurs observations.

Les bandes d'émission de (Pd)TPP et (Pd)₂DPSN sont déplacées dans la silicone par rapport à celles observées pour la solution de 5 à 6 nm vers le bleu et de 1 à 2 nm pour (Pd)₂DPX (Tableau 31). Ce déplacement hypsochrome est caractéristique du passage d'un milieu liquide à un milieu solide (Figure 6, page 11). Par comparaison, les bandes d'émission des chromophores présentent un déplacement hypsochrome plus important si les mesures sont effectuées en solution à 298 K puis 77 K

(partie 2.1). Néanmoins, le faible déplacement observé de la solution au film laisse à penser que la silicone peut être considérée comme une solution très visqueuse, un état intermédiaire entre le solide et la solution.

La largeur de bande à mi hauteur de la bande d'émission (fwhm) est peu influencée par le milieu, c'est à dire en solution, à l'état solide ou dans un film de silicone (Tableau 31). Le faible déplacement vers le bleu et la faible variation de la largeur à mi hauteur de la bande d'émission ne sont pas caractéristiques de la formation d'agrégats dans les films (partie 3.4.2).

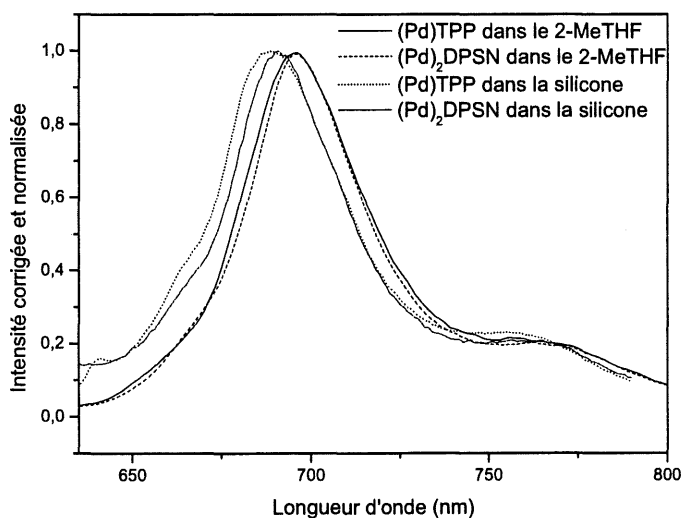


Figure 85 : Spectres de phosphorescence de (Pd)TPP et (Pd)₂DPSN en solution dans le 2-MeTHF et dans la silicone (298 K).

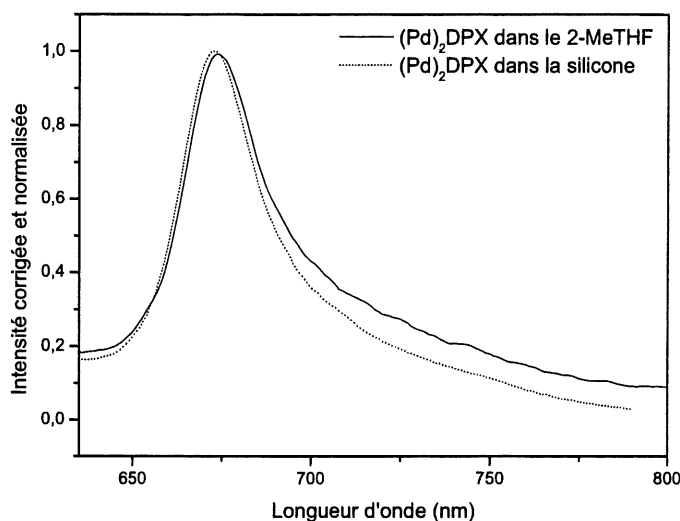


Figure 86 : Spectres de phosphorescence de (Pd)₂DPX en solution dans le 2-MeTHF et dans la silicone (298 K).

Tableau 31 : Maxima d'émission de (Pd)₂DPSN, (Pd)TPP et (Pd)₂DPX en solution et dans un film de silicone.

Composé	Emission λ_{\max} (nm) (fwhm ^a)			$\Delta \lambda_{\max}$ (nm)
	2-MeTHF ^b	2-MeTHF ^c	Silicone ^a	(Solution-Silicone) ^a
(Pd) ₂ DPSN	696 (38,6)	688	691 (39,7)	5
(Pd)TPP	695,5 (41,7)	680	689 (43,9)	6,5
(Pd) ₂ DPX	674 (24,2)	666,5	672,5 (23,4)	1,5

a) fwhm : largeur de la bande d'émission à mi hauteur

b) 298 K

c) 77 K

5.4.3 Résultats et discussion

Après avoir présenté la méthode qui permet de déterminer les constantes de désactivation, nous étudierons l'influence de la nature et de la concentration du chromophore sur la sensibilité des films.

Les premiers résultats d'une étude préliminaire sur l'effet de l'épaisseur du film et du milieu (gaz ou solution aqueuse) seront également présentés. Enfin, des résultats généraux et un comparatif avec les données de la littérature nous permettront de conclure.

5.4.3.1 Etude des films en fonction de la concentration en dioxygène : un exemple le film P1

Les films P1-P10 ont été étudiés en spectroscopie d'émission en fonction de la concentration en dioxygène. Les spectres d'émission de $(\text{Pd})_2\text{DPX}$ piégé dans un film de silicone noté P1 sont donnés à titre d'exemple dans la Figure 87. Ainsi l'intensité de la bande de phosphorescence du chromophore $(\text{Pd})P$ diminue lorsque la teneur en dioxygène dans le gaz vecteur augmente.

A partir de chaque courbe de la Figure 87, il est alors possible de déterminer un point expérimental des Figure 88 et Figure 89 :

- Le diagramme de Stern-Volmer est donné avec en ordonnée le rapport de l'intensité en absence (I_0) et en présence (I) de dioxygène (soustrait de 1) et la concentration en dioxygène en abscisse (Figure 88). Chaque point est calculé à partir de l'aire sous la courbe d'émission de l'échantillon en présence (I) et en absence (I_0) de dioxygène.
- La Figure 89 présente les mêmes points expérimentaux dans un autre système de coordonnées. L'intensité maximale de la phosphorescence du chromophore $(\text{Pd})P$ déterminée à partir de la Figure 87 est donnée en fonction de la concentration en dioxygène (Figure 89).

La valeur de k_{SV} a été déterminée par régression linéaire à partir du diagramme de Stern-Volmer de la Figure 88. Cette valeur a ensuite permis de tracer la courbe théorique I en fonction de $[\text{O}_2]$ de la Figure 89. Le passage par le diagramme de Stern-Volmer permet de linéariser le phénomène de désactivation et d'ajuster avec plus de précision une droite aux points expérimentaux. Après détermination de la valeur de k_{SV} déterminée, le retour au système de coordonnées simples ($I = f([\text{O}_2])$) nous permet de valider l'ajustement des valeurs expérimentales.

Pour chaque film, la mesure du temps de vie de phosphorescence sous argon τ_p^0 permet le calcul de la constante de désactivation k_Q à partir de la constante de Stern-Volmer k_{SV} et du temps de vie de phosphorescence tel que $k_Q = k_{SV} / \tau_p^0$ (R29).

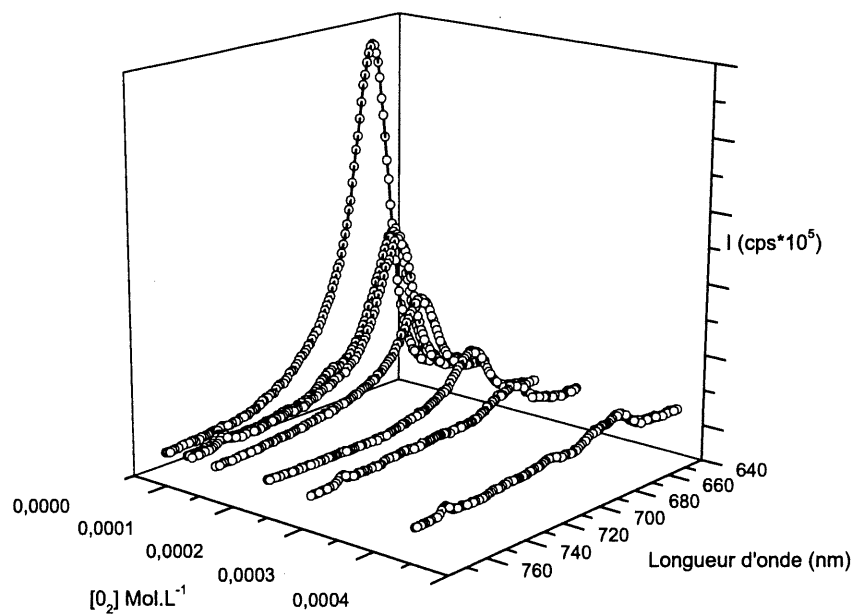


Figure 87 : Spectres de phosphorescence du film P1 dopé avec $(Pd)_2DPX$ en fonction de la concentration en dioxygène dans de l'argon.

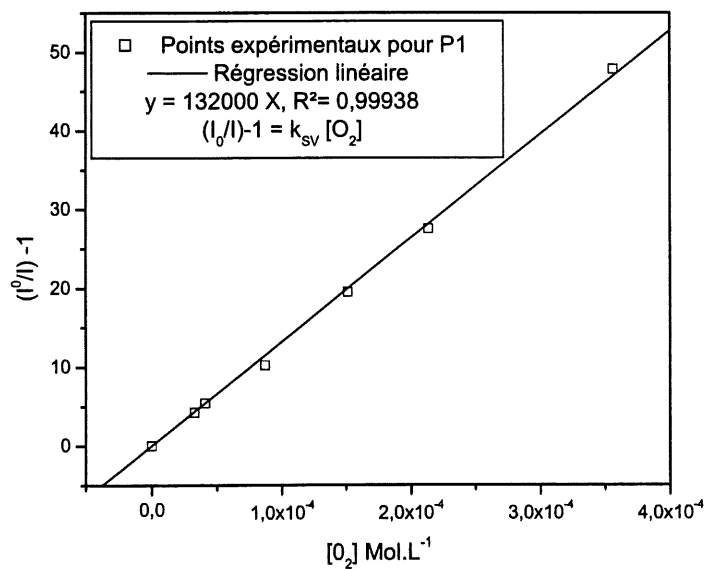


Figure 88 : Diagramme de Stern-Volmer du film de silicone P1 dopé avec $(Pd)_2DPX$.

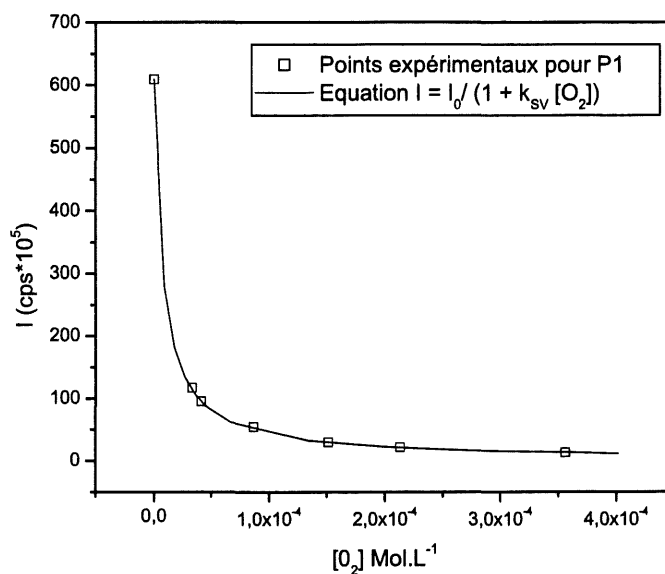


Figure 89 : Points expérimentaux et courbe calculée de désactivation du film de silicone P1 dopé avec $(Pd)_2DPX$.

5.4.3.2 Influence du dioxygène pour les films P1 à P10

Les résultats de l'étude sur l'influence du dioxygène sur la phosphorescence de trois porphyrines de palladium sont reproduits dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Temps de vie et constantes de désactivation de porphyrines de palladium piégées dans des films de silicone (298 K).

Composé	Film	[C] ^a (10 ⁻⁵ .mol.l ⁻¹)	τ_P (μs) ^b	k _{SV} (10 ⁵ .L.mol ⁻¹)	k _Q (10 ⁸ .L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
(Pd) ₂ DPX	P1	0,947	550	1,32	2,40
	P2	0,200	730	1,94	2,66
	P3	3,38	485	1,20	2,47
	P4	1,07	548	1,24	2,26
(Pd)TPP	P5	0,159	854	1,80	2,11
	P6	0,191	789	1,51	1,91
	P7	0,075	836	1,70	2,03
(Pd) ₂ DPSN	P8	0,131	777	1,18	1,52
	P9	0,112	806	1,19	1,48
	P10	0,038	903	1,56	1,73

a) concentration en chromophore dans le film

b) sous argon

La constante de Stern-Volmer varie en fonction du chromophore étudié ainsi que de sa concentration dans le film de silicone. Plus la concentration en chromophore est élevée, plus la constante de Stern-Volmer k_{SV} est petite.

Les constantes de désactivation mesurées sont de l'ordre de 1,4 à 2,7 10⁸.L.mol⁻¹.s⁻¹. La constante de désactivation (k_Q) est indépendante de la concentration en chromophore (aux erreurs expérimentales près).

L'environnement des chromophores change selon leur concentration dans le film. Ainsi, à faible concentration, ils semblent qu'ils soient comprimés par le film. La durée de vie des chromophores est alors plus longue. A plus forte concentration, le polymère exerce moins de contraintes. Les chromophores ont plus d'espace et les temps de vie mesurés sont proches de ceux obtenus en solution. En conclusion, la présence dans un film de silicone de macromolécules, même en très faible quantité, modifie sa structure : il est moins compact si la concentration en chromophore augmente.

Sous argon, le temps de vie des chromophores varie dans les films en fonction de leur concentration : (Pd)₂DPX, de 485 à 730 μs ; (Pd)TPP, de 790 à 850 μs ; (Pd)₂DPSN, de 780 à 900 μs pour des concentrations décroissantes en chromophore dans les films. De plus, (Pd)₂DPSN et (Pd)TPP sont caractérisés par une augmentation de temps de vie plus importante que celui de (Pd)₂DPX. Pour le système β-substitué, les interactions polymère/chromophore sont moindres : les chromophores peuvent alors plus facilement être incorporés dans le polymère. Cette interprétation rend compte des différences de concentration en chromophores observées entre les différents systèmes étudiés lors de la préparation des films (Tableau 30, section 5.4.2).

5.4.3.3 Etude du temps de réponse d'un film (P8)

Nous avons alors cherché à mesurer les temps de réponse de chaque chromophore lors de l'ajout de dioxygène en continu pour l'ensemble des films préparés. Un exemple de résultat est donné dans la Figure 90 pour le film P8 : l'intensité du signal est indiquée au cours du temps sous argon, après ouverture de l'arrivée en dioxygène, puis de l'arrêt de l'addition de dioxygène.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de la courbe de la Figure 90 :

- La mesure de l'intensité de la phosphorescence de (Pd)P sous argon montre que la réponse du chromophore n'est pas stable au cours du temps (t = 25-75 s).

- Lors de l'ouverture de l'arrivée en dioxygène, la réponse du système est observée après plus de 35 s.

- Lors de la fermeture de l'arrivée en dioxygène, l'intensité maximum observée sous argon est mesurée après environ 75 s.

En conclusion, l'exemple choisi permet de mettre en évidence les limites de notre montage (Figure 72, section 5.1.3.2). Lorsque l'arrivée d'air est coupée, il reste alors trop de gaz entre le robinet de contrôle et le point de mélange. Il faut alors un temps minimal pour purger le montage. Normalement, cette opération est effectuée grâce à la ligne de purge (Figure 72, section 5.1.3.2) mais, lors d'une mesure dynamique, cette opération n'est pas possible. Les traces de dioxygène vont donc être responsables du lent retour à l'équilibre du film. Pour améliorer les mesures, il faudrait utiliser un montage possédant des vannes directement branchées sur une chambre de mélange. Ainsi, il n'y aurait pas de volume mort entre la vanne de contrôle d'arrivée d'air et le point de mélange.

Nous pouvons donc conclure que le temps de réponse d'un détecteur utilisant un des films de silicone dopés par une porphyrine de palladium ne devrait pas dépasser 20 secondes, le temps nécessaire pour une bonne pénétration du dioxygène dans le film. Il devrait même être inférieur.

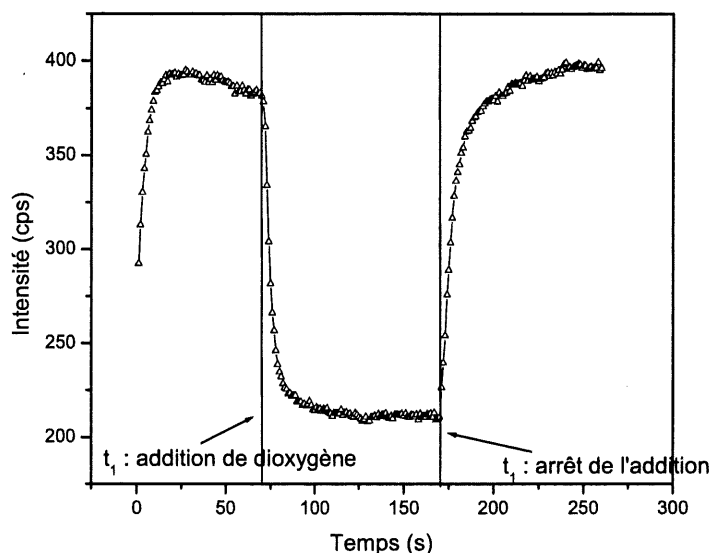


Figure 90 : Intensité du signal en fonction du temps lors de l'ouverture ou de la fermeture de l'arrivée de dioxygène. Exemple du film P8 dopé avec $(\text{Pd})_2\text{DPSN}$.

5.4.3.4 Etude de l'influence de l'épaisseur du film et du milieu de mesure (gaz / eau)

Quelques essais ont été réalisés pour étudier l'influence de l'épaisseur du film sur sa performance. Cette étude a été réalisée à partir de trois films, P8 dopé avec $(\text{Pd})_2\text{DPSN}$ mais aussi P11 et P12 issus de lots différents de film dopés avec $(\text{Pd})_2\text{DPX}$.

La constante de Stern-Volmer associée au film P11 est proche de celles observées pour les films P1 à P4. Pour P12, malgré une augmentation de l'épaisseur du film, nous obtenons une valeur de k_{SV} du même ordre de grandeur que celles calculées pour les films P1 à P4 (Tableau 32). Pour le film P8 dopé avec $(\text{Pd})_2\text{DPSN}$, la réponse du film est meilleure dans l'eau (Tableau 33) qu'en phase gazeuse (Tableau 32). En effet la constante k_{SV} varie de 1,2 à $2,1 \times 10^5 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. En calculant la concentration en dioxygène dissous dans l'eau, la constante de Stern-Volmer est alors proche de $68 \times 10^5 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. La

concentration en dioxygène dissous dans l'eau à 295 K est alors calculée à partir des données suivantes : $[O_2]_{\text{dissous}} = 0,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sous $P_{O_2} = 0,21 \text{ Atm.}$ ⁶

L'étude préliminaire réalisée sur le film P8 dopé avec $(Pd)_2DPSN$ suggère que le système étudié pourrait être un bon candidat pour mettre au point des détecteurs à dioxygène dans l'eau. Cette application est importante pour les recherches sur les emballages alimentaires et la surveillance de milieu de culture sous atmosphère contrôlée.²²⁴ En effet, ces milieux utilisent l'eau comme solvant.

Tableau 33 : Influence de l'épaisseur du film et du milieu de mesure sur la constante de Stern-Volmer k_{SV} .

Molécule	Film	Epaisseur du film (mm)	Milieu étudié	$[C]^a$ ($10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$)	$k_{SV} (10^5 \text{ L.mol}^{-1})$	
					$[O_2]$ dissous	$[O_2]$ dans le gaz vecteur
$(Pd)_2DPX$	P11	0,1	Gaz	7,09	-	0,94
$(Pd)_2DPX$	P12	0,5	Gaz	0,231	-	1,6
$(Pd)_2DPSN$	P8	0,1	H ₂ O	0,131	68,5	2,1

a) concentration dans le film

5.4.3.5 Résultats et comparaison avec les données de la littérature

Le Tableau 34 rassemble les résultats de l'étude sur la désactivation par le dioxygène de trois familles de films de silicone dopés par $(Pd)TPP$, $(Pd)_2DPX$ et $(Pd)_2DPSN$. Les constantes de Stern-Volmer étant fonction de la concentration en chromophore, elles ne sont pas représentatives. Seules les constantes de désactivation k_Q sont caractéristiques de chaque famille de films. Celle-ci montre clairement l'ordre de performance $(Pd)_2DPX > (Pd)TPP > (Pd)_2DPSN$ car la détection est bien sûr beaucoup moins performante lorsque le chromophore est supporté. La constante de désactivation est en moyenne 30 à 40 fois plus faible pour les films que pour les solutions.

Tableau 34 : Comparaison des valeurs de k_Q en solution et dans la silicone de (Pd)TPP, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN (298 K).

Composé	τ_P (μ s)	k_Q (10^8 L.mol ⁻¹ . s ⁻¹)		f_Q (%)
	Solution	Solution	Film (erreur %)	Solution
(Pd) ₂ DPX	440	69,4	2,45 (6,7)	44
(Pd)TPP	258	89,5	2,02 (4,8)	46
(Pd) ₂ DPSN	506	39,9	1,57 (8,5)	22

Le Tableau 35 compare les résultats de l'étude des films P1-P10 à ceux décrits dans la littérature, les constantes k_Q et k_{SV} étant données respectivement en Torr.s⁻¹ et en Torr. Les films étudiés donnent lieu à des constantes de Stern-Volmer 20 fois plus grandes que celles déjà observées dans la littérature.²²⁵⁻²²⁸ Ces résultats inattendus sont probablement à attribuer à la silicone choisie.

Nous pouvons remarquer que la limite inférieure de détection des films de silicone dopés avec des porphyrines de palladium ne varie pas beaucoup suivant le chromophore utilisé. Ainsi, l'utilisation de bisporphyrines améliore les constantes de Stern-Volmer mais n'a que peu d'influence sur le résultat final. Pour des raisons de coût de synthèse, il est donc préférable d'utiliser (Pd)TPP. L'utilisation de bisporphyrines hétérobimétalliques tels que (PdZn)DPX serait pourtant intéressante. En effet, de tels chromophores sont caractérisés par des durées de vie particulièrement longues (partie 4.2.5), l'un des critères majeurs dans le choix d'un détecteur à dioxygène.

Tableau 35 : Comparaison des constantes de désactivation et de Stern-Volmer.^a

Composé	N° du film ou référence	Limite de détection ^b (ppm)	1/k _{SV} (Torr)	1/k _Q (10 ⁻⁵ Torr.s) (erreur %)	Support
(Pd) ₂ DPX	1	9	0,139		Silicone II (GE)
	2	6	0,095	7,54	
	3	10	0,153	(6,7)	
	4	10	0,148		
(Pd)TPP	5	7	0,102		Silicone II (GE)
	6	8	0,122	9,14	
	7	7	0,108	(5,0)	
(Pd) ₂ DPSN	8	10	0,156		Silicone II (GE)
	9	10	0,155	11,7	
	10	8	0,118	(8,2)	
(Pd)CPP	réf ²²⁵	-	7,2	-	Polystyrène
(Pd)CPP	réf ²²⁵	-	3,57	-	Silicone RTV 118 (GE)
(Pd)CPP	réf ²²⁵	-	27,1	-	Poly(méthylméthacrylate)
(Pd)OEPK	réf ²²⁶	-	5,6	-	Polystyrène
(Pd)TPP	réf ²²⁷	-	2,58	-	Acide rachidique-LB film
(Pt)TFMPP	réf ²²⁸	-	3,7	-	Silicone RTV 732 (GE)

a) CPP = coproporphyrine, OEPK = octaéthylporphyrine cétone, TFMPP = *méso*-tétrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)porphyrine

b) Limite de détection à 5 % : $I = 0,95 \times I_0$

5.5 Conclusion et perspectives

Nous avons montré lors de cette étude que l'utilisation de films dopés par des porphyrines de palladium phosphorescentes pour la détection de traces de dioxygène est envisageable.

L'étude préliminaire de (Pd)TPP, (Pd)₂DPB, (Pd)₂DPS, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN en solution a permis d'évaluer l'efficacité de la désactivation de chaque système. Nous avons mis en évidence les deux paramètres qui influencent sa performance : la durée de vie de phosphorescence et l'accessibilité des chromophores. Ainsi, (Pd)₂DPB est le système le moins performant en raison d'une faible durée de vie et d'un accès limité du désactivant au chromophore. Pour (Pd)₂DPX au contraire, la durée de vie est importante et le chromophore est très accessible. En conclusion, la mesure en solution du dioxygène par désactivation dynamique reste problématique car elle n'offre aucun contrôle sur la sélectivité et est peu pratique.

A partir de ces résultats, nous avons dopé des films de silicone avec les trois porphyrines les plus performantes en solution, (Pd)TPP, (Pd)₂DPX et (Pd)₂DPSN. Supporter les chromophores en les incorporant dans des films est une méthode simple qui apporte la sélectivité du support au dioxygène et la facilité d'utilisation des films. Plusieurs paramètres à prendre en compte lors de la préparation des films et le choix du chromophore ont été mis en évidence :

- Plus le chromophore est accessible au dioxygène, plus sa phosphorescence est désactivée par le dioxygène en solution.
- L'augmentation de l'encombrement du macrocycle porphyrinique est caractérisée par des durées de vie de phosphorescence plus longues, les désactivations non radiatives attribuées aux déformations de macrocycles étant alors limitées.

Un système efficace doit être performant à la désactivation (constante de désactivation k_Q élevée) et présenter des durées de vie de phosphorescence élevées. En effet, plus le chromophore est capable de rester longtemps dans son état excité, meilleures seront ses chances d'être désactivé. Au regard de nos résultats en solution et dans un film, la bisporphyrine (Pd)₂DPX semble être le système le plus performant (Figure 83 et Tableau 34). Cependant, si l'on compare le nombre d'étapes de synthèse et la

sensibilité au dioxygène des systèmes bisporphyriniques β -substitués à (Pd)TPP, les avantages à utiliser des systèmes complexes au regard de leurs performances ne justifient pas encore les longues étapes de synthèse.

Aussi, afin d'améliorer la performance des systèmes face à face, deux possibilités pourraient être envisagées : 1) concevoir des systèmes face-à-face plus faciles d'accès tels que (Pd)₂DPSN, 2) utiliser le transfert d'énergie triplet-triplet et l'effet d'atome lourd pour obtenir un chromophore ayant une très longue durée de vie de phosphorescence (par exemple le chromophore (Zn)P dans (PdZn)DPX).

Les résultats obtenus avec les films de silicone dopés sont très encourageants. Malheureusement, la méthode de préparation de ces films pose plusieurs problèmes :

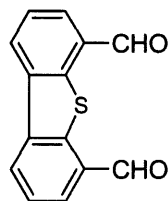
- Nous n'avons aucune information sur la composition exacte de la silicone commerciale utilisée lors de notre étude.
- Il est difficile de contrôler la concentration en chromophore dans les films.
- Pour réaliser un détecteur à dioxygène, il est nécessaire de mieux contrôler l'homogénéité des films. Ainsi leur épaisseur doit être contrôlée et l'opération de séchage optimisée (étape n°5).

Ces problèmes sont liés à la technique et de nombreuses solutions peuvent ainsi être envisagées pour y remédier. De plus, tous nos systèmes sont plus performants que leurs analogues décrits dans la littérature alors que nous n'avons optimisé aucun paramètre (Tableau 35).

5.6 Partie expérimentale

Réactifs. Tous les solvants et réactifs sont utilisés sans purification sauf indication contraire. Le 2-(*p*-tolyl)-1,3-benzoxathiolium tétrafluoroborate est préparé selon une méthode décrite dans la littérature.¹⁹⁷ Le mésityl-dipyrrométhane **19** est synthétisé suivant une méthode de la littérature.¹⁹¹ Le 2-MeTHF est acheté chez Aldrich (99+%, anhydre et sous gaz inerte), ainsi que la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ) et la tétraméthylènediamine (TMEDA). Les colonnes de chromatographie sont remplies avec de l'alumine neutre (Merck; Brockmann Grade III, i.e., désactivé par 6 % d'eau) et du gel de silice (Merck ; 70-120 mm). L'élution est suivie par chromatographie sur couche mince (Merck 60 F254, 0,2 mm d'épaisseur) et spectroscopie UV-Vis.

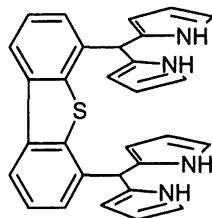
4,6-diformyldibenzothiophène (14). (Modification de la synthèse publiée¹⁹²)



14

Une solution de *n*-BuLi (166 mL ; 2,5 M dans l'heptane ; 0,415 mol) est ajoutée goutte à goutte sous argon et sur une période de 30 minutes à une solution de dibenzothiophène **13** (30 g ; 0,163 mol) dans 1,2 L d'heptane et 80 mL de TMEDA. Le mélange est chauffé au reflux pendant 15 minutes puis refroidi par un bain eau/glacé. 82 mL de DMF sont ajoutés et le mélange est agité 30 minutes à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors versé dans 6 L d'eau froide et agité 2 heures. Un solide jaune est recueilli par filtration et séché sous vide. Sa recristallisation dans le toluène permet d'isoler le 4,6-diformyldibenzothiophène **14** sous la forme d'une poudre jaune claire avec un rendement de 79 % (31 g).

RMN ¹H (DMSO) : δ (ppm) 10,58 (s, 2H, CHO) ; 9,10 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 8,55 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 8,11 (m, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-C₂₋₈).

4,6-bis[(2,2'-dipyrroly)méthyl]dibenzothiophène (15).**15**

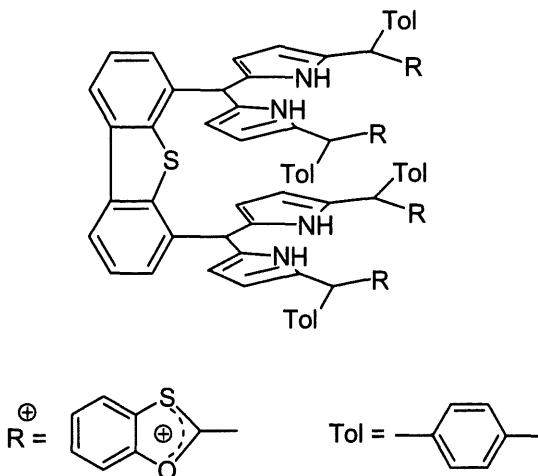
Une solution de 4,6-diformyldibenzothiophène **14** (9 g ; 37 mmol) dans 208 mL de pyrrole (80 équivalents) est dégazée sous courant d'argon pendant 30 minutes. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0,92 mL ; 0,2 équivalent) est ajouté et le mélange est agité 1h. Après neutralisation par 200 mL d'une solution aqueuse de NaOH 0,1 M, le mélange réactionnel est dilué avec 200 mL de CH_2Cl_2 . La phase organique est extraite, lavée à l'eau jusqu'à pH neutre et séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé sous vide : après avoir recueilli CH_2Cl_2 , le pyrrole est obtenu (sa réutilisation est systématique). Le solide blanc obtenu est solubilisé dans un minimum de CH_2Cl_2 puis la solution est versée dans 400 mL de pentane froid. La filtration du mélange et le séchage sous vide permettent d'isoler **15** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 89 % (16 g).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 8,05 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 7,97 (s, 4H, H-N) ; 7,40 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-C₂₋₈) ; 7,20 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 6,68 (s, 2H, H _{α}) ; 6,15 (s, 2H, H _{β}) ; 6,00 (s, 2H, H _{β}) ; 5,74 (s, 2H, H_{més}o).

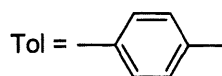
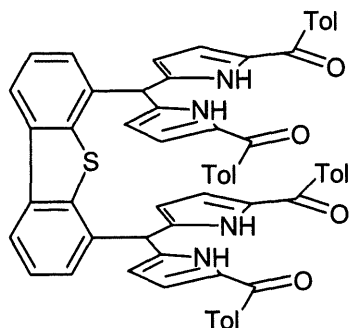
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ (ppm) 126,7 et 125,6 (C₃₋₇ ou C₁₋₉) ; 120,9 (C₂₋₈) ; 117,9 (C _{α}) ; 108,9 (C _{β}) ; 108,2 (C _{β}) ; 43,6 (C_{més}o).

SM (MALDI-TOF) m/z : 470,94 (M^+) ; calculé : $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$ 472,2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}\cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$: C, 75,66 % ; H, 5,16 % ; N, 11,77 % ; S, 6,73 % ; trouvé : C, 75,40 % ; H, 5,56 % ; N, 12,34 % ; S, 6,43 %.

4,6-bis[(2,2'-bis(1-(*p*-tolyl)-1,3-benzoxathiolyl))pyrryl)méthyl]dibenzothiophène (**16**).**16**

Le 2-(*p*-tolyl)-1,3-benzoxathiolium tétrafluoroborate (5,27 g ; 0,17 mmol) est ajouté à une solution de **15** (2 g ; 4,2 mmol) dans 360 mL d'acétonitrile et 1,4 mL de pyridine. Le mélange est agité durant 30 minutes à température ambiante puis dilué par 400 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et les solvants évaporés sous vide. 2,8 g de **16** non purifié sont isolés sous la forme d'un solide brun sombre.

4,6-bis[(2,2'-bis(1-(*p*-méthylbenzoyl)pyrryl)méthyl)dibenzothiophène (17).**17**

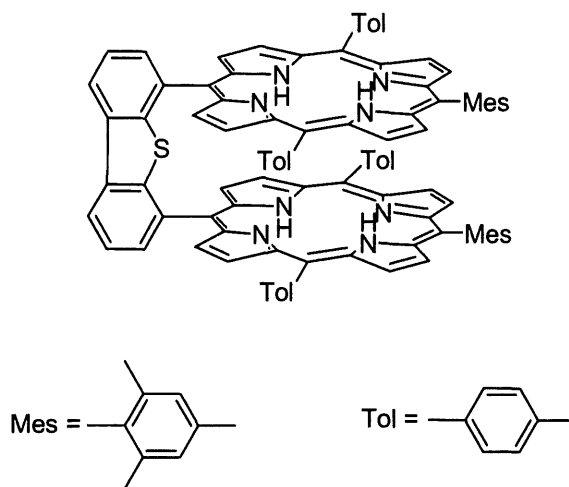
Une solution aqueuse de HBF_4 à 34 % (6 mL ; 20 mmol) est ajoutée à une solution de **16** (2,8 g ; 2 mmol) et de Hg(II)O (1,8 g ; 8,4 mmol) dans 260 mL de THF. Le mélange est agité 1h30 à température ambiante puis dilué par 400 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée par une solution aqueuse à 10 % en KI, une solution aqueuse de NaOH 0,1 M, de l'eau et séchée sur MgSO_4 . L'évaporation des solvants sous vide permet d'obtenir un solide rouge qui est purifié par chromatographie sur silice en éluant avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ (99:1). La seconde fraction est éluee avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1) et collectée. L'évaporation des solvants et la recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{heptane}$ permettent d'isoler **17** sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 63 % (1,2 g).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 11,08 (s, 4H, H-N) ; 8,13 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 7,67 (d, $J = 7,5$ Hz, 8H, Toly) ; 7,49 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, H-C₂₋₈) ; 7,13 (m, 10H, H-toly et H-C₃₋₇ ou H-C₁₋₉) ; 6,61 (s, 2H, H _{α}) ; 6,09 (s, 2H, H _{β}) ; 6,04 (s, 2H, H _{β}) ; 2,34 (s, 12H, CH₃-toly).

SM (MALDI-TOF) m/z : 945 (M^+) ; calculé : $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ 944 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 78,34 % ; H, 5,15 % ; N, 5,89 % ; S, 3,37 % ; trouvé : C, 78,23 % ; H, 5,26 % ; N, 6,07 % ; S, 3,23 %.

IR (ATR) : $\nu_{\text{C=O}}$ 1598 cm^{-1} .

4,6-bis(10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl)dibenzothiophène (18).**18**

Méthode A. Une solution de EtMgBr 1 M dans le THF (25,2 mL ; 10 équivalents) est ajoutée goutte à goutte à une solution du 4,6-bisdipyrrométhane dibenzothiophène **15** (1,2 g ; 2,8 mmol) dans du toluène sec (100 mL) et sous argon maintenue dans un bain d'eau froide. Le mélange est agité 30 minutes à température ambiante avant d'ajouter goutte à goutte une solution de chlorure de *p*-toluoyle (1,7 mL ; 5 équivalents) dans le toluène (13 mL). Le mélange est agité 10 minutes avant l'addition de 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NH₄Cl. La phase organique est extraite par l'acétate d'éthyle, lavée à l'eau et séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous vide pour obtenir une huile rouge. La purification par chromatographie sur silice en éluant avec un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH (96:4) en présence de triéthylamine permet d'isoler un mélange de produits acylés. CH₂Cl₂ est ajouté et la solution versée dans du pentane froid. 1 g de solide est obtenu par filtration. Il est alors solubilisé dans 85 mL de THF fraîchement distillé avant d'être additionné de 15 mL de méthanol fraîchement distillé. Le mélange est agité sous argon. NaBH₄ (3 g ; 80 équivalents) est ajouté par portion de 0,5 g sur une période de 50 min : la réaction est suivie par spectroscopie infrarouge ($\nu_{C=O} = 1598 \text{ cm}^{-1}$). Après avoir versé le mélange dans une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, la phase organique est extraite, lavée à l'eau et séchée sur MgSO₄. L'évaporation des solvants permet d'isoler un solide jaune. Dissous dans 850 mL d'acétonitrile, il est additionné de 0,615 g (2,6 mmol) de dipyrrométhane **19**. Après un dégazage dans le noir sous courant d'argon pendant 5 minutes, 1,96 mL (17 mmol) de TFA sont ajoutés. Le mélange est agité 3 minutes avant l'addition de DDQ (1,42 g ; 5,4 mmol) et de NEt₃ (6 mL). Après 1h sous agitation, le mélange est filtré sur un filtre d'alumine en

éluant avec CH_2Cl_2 . Les produits volatils de la solution noire obtenue sont évaporés. Le solide noir est purifié par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec un mélange CH_2Cl_2 /heptane/ NEt_3 (40:59:1). L'évaporation des solvants et la recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane permet d'isoler H_4DPSN **18** sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 4 % (73 mg).

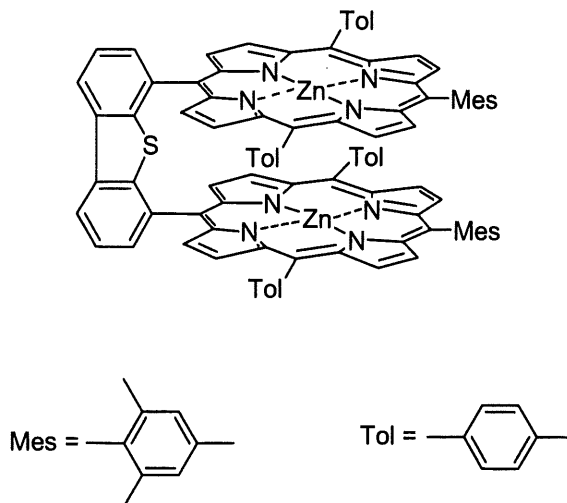
Méthode B. 17 (1 g ; 1,05 mmol) est solubilisé dans 85 mL de THF fraîchement distillé. Après addition de 15 mL de méthanol distillé, le mélange est agité sous argon. NaBH_4 (3 g ; 80 équivalents) est additionné par portions de 0,5 g sur une période de 50 min : la réaction est suivie par spectroscopie infrarouge ($\nu_{\text{C=O}} = 1598 \text{ cm}^{-1}$). Le mélange est versé dans une solution aqueuse saturée de NH_4Cl puis la phase organique est extraite, lavée par de l'eau et séchée sur MgSO_4 . L'évaporation des solvants permet d'obtenir un solide jaune. Il est dissous dans 850 mL d'acétonitrile avant d'être additionné de mésityl-dipyrrrométhane **19** (0,615 g ; 2,6 mmol). Après un dégazage dans le noir sous courant d'argon pendant 5 minutes, 1,96 mL (17 mmol) de TFA sont ajoutés. Le mélange est agité 3 minutes et additionné de DDQ (1,42 g ; 5,4 mmol) et de NEt_3 (6 mL). Après 1h sous agitation, le mélange est filtré sur un filtre d'alumine en éluant avec CH_2Cl_2 . Les produits volatils de la solution noire obtenue sont évaporés sous vide. Le solide noir est purifié par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec un mélange CH_2Cl_2 /heptane/ NEt_3 (40:59:1). L'évaporation des solvants et la recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane permet d'isoler H_4DPSN **18** sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 3,4 % (50 mg).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm) 8,75 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, H-espaceur) ; 8,55 (d, $J = 5,3 \text{ Hz}$, 4H, H_β) ; 8,45 (d, $J = 5,3 \text{ Hz}$, 4H, H_β) ; 8,41 (d, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 4H, H_β) ; 8,35 (d, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 4H, H_β) ; 8,11 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, H-espaceur) ; 7,92 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, H-espaceur) ; 7,66 (d, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 4H, H-tolyl) ; 7,43 (d, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 4H, H-tolyl) ; 7,18 (d, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 4H, H-tolyl) ; 7,12 (s, 2H, H-mésityl) ; 7,05 (s, 2H, H-mésityl) ; 7,01 (d, 4H, H-tolyl) ; 2,49 (s, 6H, CH_3 -mésityl) ; 2,47 (s, 12H, CH_3 -tolyl) ; 1,69 (s, 6H, CH_3 -mésityl) ; 1,36 (s, 6H, CH_3 -mésityl) ; -3,11 (s, 4H, N-H).

SM (MALDI-TOF) m/z : 1397 (M^+) ; calculé : $\text{C}_{98}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{S}$ 1397 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ (nm) ($\epsilon \cdot 10^{-3}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 416 Soret (560), 517 (30), 547 (11), 591 (11), 646 (10).

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{98}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{S}\cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$: C, 83,88 % ; H, 5,50 % ; N, 7,99 % ; S, 2,29 % ; trouvé : C, 83,63 % ; H, 5,74 % ; N, 8,59 % ; S, 1,86 %.

4,6-bis(zinc(II)-10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl)dibenzothiophène.

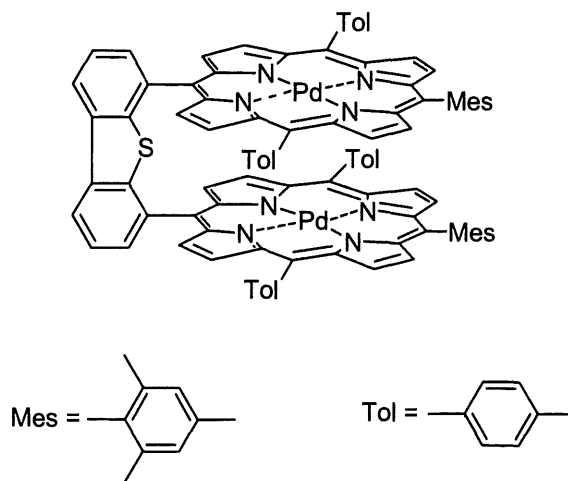
Sous argon, H₄DPSN (30 mg ; 0,02 mmol) est solubilisé dans un mélange de CH₂Cl₂ (15 mL) et de NEt₃ (0,5 mL). Une solution méthanolique saturée en acétate de zinc est ajoutée et le mélange est agité 15 minutes. L'évaporation des produits volatils permet d'obtenir un solide violet. La purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂), l'évaporation des solvants puis la recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH permet d'isoler (Zn)₂DPSN sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 88 % (29 mg).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 8,79 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H-espaceur) ; 8,64 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,62 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,60 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,47 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,19 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H-espaceur) ; 7,96 (t, J = 8 Hz, 2H, H-espaceur) ; 7,85 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,70 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl), 7,39 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,36 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,14 (s, 2H, H-mésityl) ; 7,06 (s, 2H, H-mésityl) ; 2,63 (s, 12H, CH₃-tolyl) ; 2,51 (s, 6H, CH₃-mésityl) ; 1,71 (s, 6H, CH₃-mésityl) ; 1,30 (s, 6H, CH₃-mésityl).

SM (LSIMS) m/z : 1520 (M⁺) ; calculé : C₉₈H₇₂N₈SZn₂ 1520 g.mol⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ (nm) (ε 10⁻³.M⁻¹.cm⁻¹) 417 Soret (618), 551 (29), 591 (7).

Analyse élémentaire : calculé : C, 77,21 % ; H, 4,76 % ; N, 7,35 % ; S, 2,10 % ; trouvé : C, 77,35 % ; H, 4,22 % ; N, 7,59 % ; S, 1,86 %.

4,6-bis(palladium(II)-10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl) dibenzothiophène.

Sous argon, H₄DPSN (40 mg ; 0,03 mmol) est solubilisé dans 15 mL de benzonitrile. PdCl₂ (20 mg ; 3 équivalents) est ajouté et le mélange porté à reflux durant 15 minutes. L'évaporation des solvants permet d'obtenir un solide. La purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂), l'évaporation des solvants puis la recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH permet d'isoler (Pd)₂DPSN sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 61 % (28 g).

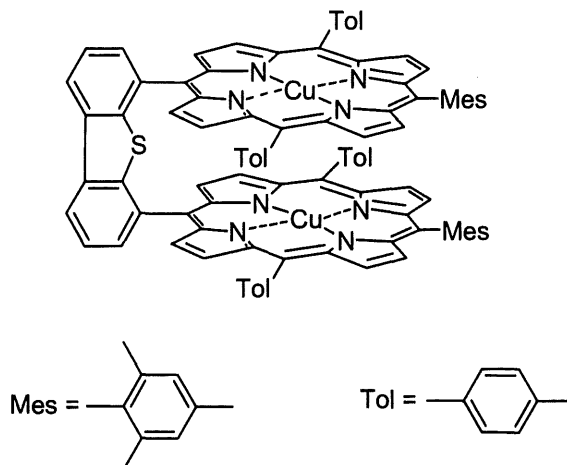
RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 8,75 (d, J = 8 Hz, 2H, H-espaceur) ; 8,49 (s, 8H, H_β) ; 8,47 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,33 (d, J = 4,3 Hz, 4H, H_β) ; 8,16 (d, J = 8 Hz, 2H, H-espaceur) ; 7,93 (t, J = 8 Hz, 2H, H-espaceur) ; 7,75 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,65 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,45 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,32 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-tolyl) ; 7,13 (s, 2H, H-mésityl) ; 7,02 (s, 2H, H-mésityl) ; 2,59 (s, 12H, CH₃-tolyl) ; 2,49 (s, 6H, CH₃-mésityl) ; 1,74 (s, 6H, CH₃-mésityl) ; 1,21 (s, 6H, CH₃-mésityl).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) (uniquement CH, CH₂, CH₃) : δ (ppm) 134,5 et 133 (CH-tolyl) ; 132,5, 121,5 et 124 (CH-espaceur) ; 131,5 et 131,7 (CH-β-pyrrole) ; 129,5 (2 signaux) (CH-β-pyrrole) ; 127,9 et 127,7 (CH-mésityl) ; 21,5 et 21,8 (CH₃-mésityl) ; 22 (CH₃-tolyl) ; 120-142 (7 autres signaux pour les atomes de carbone).

SM (MALDI-TOF) m/z : 1605,0 (M^+) ; calculé : $C_{98}H_{76}N_8S$ 1604,4 g.mol⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ (nm) (ϵ 10⁻³.M⁻¹.cm⁻¹) 412 Soret (481), 524 (51), 555 (7).

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{98}H_{72}N_8SPd_2 \cdot 0,3MeOH$: C, 73,05 % ; H, 4,57 % ; N, 6,93 % ; S, 1,98 % ; trouvé : C, 73,01 % ; H, 4,10 % ; N, 7,20 % ; S, 2,40 %.

4,6-bis(cuivre(II)-10-mésityl-5,15-di-*p*-tolylporphyrinyl)dibenzothiophène.

Sous argon, H₄DPSN (30 mg ; 0,02 mmol) est dissous dans un mélange CHCl₃/CH₃OH (80:20, 15 mL) contenant K₂CO₃ (100 mg ; 0,70 mmol) et Cu(OAc)₂.H₂O (30 mg ; 0,15 mmol). Le mélange est porté à reflux 15 minutes. L'évaporation des solvants permet d'obtenir un solide. La purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂), l'évaporation des solvants puis la recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH permettent d'isoler (Cu)₂DPSN sous la forme d'une poudre orange avec un rendement quantitatif (32 mg).

SM (MALDI-TOF) m/z : 1519 (M⁺) ; calculé : C₉₈H₇₂N₈SCu₂ 1518 g.mol⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ (nm) (ε 10⁻³.M⁻¹.cm⁻¹) 410 Soret (409,0), 540 (17,2), 577 (2,5).

Analyse élémentaire : calculé : C, 77,40 % ; H, 4,77 % ; N, 7,37 % ; S, 2,11 % ; trouvé : C, 77,67 % ; H, 5,02 % ; N, 7,07 % ; S, 2,01 %.

6 Conclusions et perspectives

Les deux objectifs de ce travail étaient de mieux comprendre le phénomène de transfert d'énergie à courte distance (moins de 10 Å) entre deux macrocycles porphyriniques et de réaliser une première étude sur la désactivation de la phosphorescence des systèmes face à face par le dioxygène.

Dans une première partie, nous avons étudié le transfert d'énergie singulet-singulet de bisporphyrines monométallées Zn/H₂ maintenues face à face à des distances variables, la distance intermacrocyclique variant de 3,8 à 6,3 Å environ. En utilisant les modèles théoriques de Förster (interaction dipôle-dipôle) et de Dexter (échange électronique), deux mécanismes généralement proposés pour interpréter les transferts d'énergie, nous avons attribué un mécanisme dominant à chaque bisporphyrine monométallée étudiée. Ainsi le mécanisme de Förster, qui fonctionne par des interactions de type dipôle-dipôle, domine pour les espaceurs les plus longs (DPO et DPS). Le mécanisme de Dexter, basé sur le recouvrement d'orbitales, est privilégié pour les espaceurs les plus courts (DPA, DPB, et DPX). Cette étude a également permis de trouver une distance limite R₀ comprise entre 5-6 Å à partir de laquelle le mécanisme de Dexter, un mécanisme intervenant à courte distance, ne fonctionne plus.

La comparaison des constantes de transfert d'énergie k_{ET} des systèmes étudiés aux données de la littérature a permis de définir deux familles de molécules : les bisporphyrines β- et méso-substituées. Les systèmes associant deux porphyrines méso-substituées sont les plus performants, les transferts d'énergie intervenant alors via les liaisons. Ce même type de transfert est difficile pour les systèmes β-substitués suite à l'absence de densité électronique sur les atomes de carbone pontants. Le transfert d'énergie observé dans (Zn)H₂DPA, (Zn)H₂DPB et (Zn)H₂DPX intervient donc majoritairement par recouvrement d'orbitales π selon un mécanisme de Dexter.

Tenant compte des limites de l'appareillage lors de la mesure des durées de vie, nous avons validé ces résultats lors de l'étude du transfert d'énergie triplet-triplet de bisporphyrines monométallées, Pt/H₂ et Pt/H₂, et hétérobimétallées, Pd/Zn, Pd/RuCO et Pt/RuCO. Dans ce cas, seul un mécanisme d'échange électronique de Dexter peut être envisagé. Cette propriété a permis de contrôler la luminescence en modifiant la distance entre les deux chromophores. Ainsi, les macrocycles distants de plus de 6 Å (espaceur DPS) ne présentent pas de transfert d'énergie triplet-triplet contrairement aux

systèmes DPB et DPX. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'étude sur le transfert d'énergie singulet-singulet.

L'influence d'un atome lourd sur la luminescence de la porphyrine des chromophores (Pd)*P* et (Pt)*P*, mais aussi du chromophore face à face, H₂*P* ou (Zn)*P*, a été étudiée. La fluorescence des chromophores complexés par les atomes de platine ou de palladium est totalement désactivée au profit d'une intense phosphorescence à 298 K. La présence d'un atome lourd est négligeable pour une distance supérieure à 5–6 Å, alors que, pour une distance inférieure, la fluorescence des chromophores de H₂*P* ou (Zn)*P* peut être désactivée au profit d'une phosphorescence inhabituelle. Le phénomène est non mesurable pour le chromophore accepteur (RuCO)*P*.

Une meilleure connaissance des processus de transfert d'énergie triplet-triplet et de l'effet d'atome lourd interchromophore devrait nous permettre d'identifier un complexe hétérobimétallique possédant un chromophore ayant une longue durée de vie et une intense phosphorescence. Au cours de nos travaux, nous avons montré que la phosphorescence de (Zn)*P* pouvait être augmentée de façon significative dans le système (PdZn)DPX. De telles molécules pourraient alors être utilisées comme sonde luminescente.

Nous avons également orienté nos recherches vers l'étude de l'influence du dioxygène sur la luminescence d'une monoporphyrine et de diverses bisporphyrines de palladium dans deux milieux différents, en solution et dans un film de silicone.

En solution, deux tendances ont été mises en évidence :

- Plus les macrocycles sont proches, plus la durée de vie de la phosphorescence est longue.
- Plus les chromophores sont encombrés, moins la désactivation de la luminescence par le dioxygène est performante.

Le dopage de films de silicone a alors été réalisée à partir des systèmes les plus performants en solution, (Pd)₂DPX, (Pd)₂DPSN et (Pd)TPP respectivement. L'incorporation des chromophores dans des films est justifiée en raison de la sélectivité aux gaz du support et la manipulation facile des préparations. Cette étude a mis en évidence deux améliorations à apporter à nos systèmes : augmenter la durée de vie de phosphorescence des chromophores et augmenter l'accessibilité du dioxygène aux chromophores. La sélectivité et la facilité d'emploi ont été apportées par l'incorporation des chromophores dans des films de silicone. Les films dopés avec (Pd)₂DPX, la molécule la plus sensible

lors de notre étude, pourraient être envisagés lors de la mesure de concentrations en dioxygène de l'ordre du ppm.

Au cours de ce mémoire, nous avons mis en évidence une photophysique riche et encore pleine de promesses pour les bisporphyrines face à face. Ce travail doit maintenant être poursuivi dans plusieurs directions.

- Il serait intéressant de concevoir un système hétérobimétallique M/M' (M = Zn, M' = Pt par exemple) qui met à profit l'effet d'atome lourd du chromophore donneur (M)P et le transfert d'énergie triplet-triplet (M)P* \rightarrow (M')P*. Le chromophore accepteur serait alors caractérisé par une très intense phosphorescence, un des critères de choix pour son utilisation en tant que détecteurs à dioxygène.
- L'utilisation systématique de la photophysique pour mesurer la distance entre deux macrocycles devrait être considérée.
- L'emploi d'espaceurs plus souples pour former des dimères flexibles serait également à poursuivre. Les dimères de porphyrines ainsi synthétisés pourraient réagir à des contraintes externes telles que la température ou la présence de petites molécules ou d'ions. Une première approche a déjà été faite avec l'introduction d'un espaceur de type calix[4]arène.
- Les films de silicone dopés par des porphyrines de palladium se sont révélés performants. Plusieurs points techniques restent pourtant à améliorer : le contrôle du mélange de gaz dans le dispositif de mesure, la méthode de préparation des films, la stabilité du dispositif de mesure au cours du temps, la vitesse de réponse du dispositif lors de l'ouverture ou de la fermeture de l'arrivée de dioxygène. L'utilisation, pour le dopage des films, de chromophores facilement accessibles au dioxygène et possédant une longue durée de vie améliorerait de façon importante leur sensibilité.
- Il serait également intéressant de concevoir une cellule et une méthode de mesure appropriée à une utilisation éventuelle en tant que détecteur.

7 « Valorisation des compétences, un nouveau chapitre de la thèse »

Ecole doctorale Carnot et ABG

Sous la direction de Jacques Mounié

7.1 Introduction

La thèse qu'il m'a été proposé de réaliser s'inscrit dans la continuité d'une collaboration entre le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG) dirigé par le Professeur Roger Guillard (Université de Bourgogne, France) et le laboratoire du Professeur Pierre D. Harvey (Université de Sherbrooke, Québec). Elle s'intitule « Synthèse et caractérisation de complexes métalliques en série bistétraazamacrocyclique face à face. Etude de leurs propriétés photophysiques » et fait partie du programme de cotutelle de thèse franco-québécois soutenu par le Ministère de la Recherche et le Ministère des Affaires Etrangères français ainsi que leurs partenaires québécois. Deux aspects y sont abordés : l'étude de modèles biomimétiques donnant lieu à des phénomènes de transfert d'énergie pour des applications en optoélectronique (porte optique, cellule photoélectrique...) et l'utilisation de ces systèmes pour mettre au point des détecteurs de gaz, plus particulièrement de dioxygène.

Une première partie de ce chapitre sera consacrée à définir les enjeux et moyens mis en œuvre lors de la thèse, suivi d'une analyse du projet. Les compétences personnelles acquises au cours de ce travail seront alors détaillées pour enfin conclure et donner des perspectives à ce travail.

7.2 Présentation, moyens et enjeux

Présentation.

Cette thèse porte sur la synthèse chimique de molécules appelées porphyrines (leurs préparations en laboratoire de chimie) et l'analyse de leurs propriétés photophysiques, c'est à dire l'étude de leurs interactions avec la lumière (la fluorescence ou la phosphorescence). Le travail de synthèse organique est effectué à l'Université de Bourgogne puis l'étude photophysique des molécules synthétisées est réalisée à l'Université de Sherbrooke. Les objectifs sont : 1) mener une étude théorique sur le transfert d'énergie, 2) chercher à élaborer un détecteur de dioxygène.

Moyens.

La synergie entre les deux laboratoires, si elle nécessite à la fois un dialogue et une organisation importante, permet la mise en commun de moyens, tant humain que matériel. Tout au long de ma

thèse, il a fallu échanger et arrêter des objectifs communs : énoncer le contenu de la thèse, établir un plan de travail précis qui a été modifié au regard des résultats et des limites de la technique. Ainsi, même si les objectifs sont restés les mêmes, une adaptation s'est avérée nécessaire afin de répondre aux contraintes scientifiques et d'organisation. Par exemple, pour les mesures photophysiques menées sous atmosphère contrôlée à Sherbrooke, j'aurais eu besoin d'un détecteur à oxygène or celui-ci se trouvait à Dijon. Son déplacement étant impossible, j'ai été contraint de concevoir l'équipement manquant avec les moyens disponibles. J'ai également adapté les systèmes étudiés à la mesure de phosphorescence, la fluorescence pour nos molécules étant un phénomène presque trop rapide pour l'appareil de mesure dont je disposais.

Au niveau des laboratoires, la partie française (LIMSAG) est associée avec une société privée : L'Air Liquide. La présence de cette multinationale présente plusieurs avantages : en plus d'une partie du financement, elle apporte des contraintes et des préoccupations d'industriel (systèmes d'information et locaux sécurisés, confidentialité, propriété intellectuelle...) peu présentes dans le milieu universitaire. Ce partenariat fait que les travaux menés au laboratoire sont plus « concrets » et avec un objectif d'application, même à long terme. De plus, le LIMSAG est particulièrement bien équipé pour la synthèse organique et dispose d'une bonne structure d'encadrement (maîtres de conférence et CNRS). La partie québécoise dispose de l'appareillage et du savoir faire pour les mesures photophysiques.

Enjeux.

J'ai choisi de faire cette thèse car elle présente un caractère pluridisciplinaire intéressant : elle associe la chimie organique (synthèse des porphyrines), la biochimie (étude de systèmes biomimétiques) et la chimie physique (optique, appareils de photophysique).

Le système de cotutelle qui m'a été proposé permet une expérience d'un an (trois séjours de quatre mois) dans un laboratoire nord américain. C'est une occasion de mettre en pratique le sens de l'adaptation et de l'organisation. Autre point positif, il débouche sur l'obtention de deux diplômes : le doctorat français et le Ph.D. canadien.

7.3 Analyse du projet

Mon projet fait suite à des travaux réalisés entre nos deux laboratoires. Cette collaboration permet de mettre en commun moyens matériels et expériences. La cotutelle de thèse entre dans le cadre d'échanges entre la France et le Québec et est soutenue financièrement par le Ministère de la Recherche français et son homologue québécois, ainsi que par le Ministère des Affaires Etrangères. Ces organismes externes financent l'ensemble des déplacements France-Québec des personnes impliquées : moi-même, ma tutrice, mon directeur québécois et un rapporteur de Sherbrooke pour la soutenance de thèse. Ils apportent également une aide financière aux laboratoires.

Les moyens fournis par le laboratoire français financent la partie synthèse de cette thèse : il s'agit des réactifs chimiques, du matériel d'analyse (RMN, spectromètre de masse...) et de l'ensemble de l'équipement nécessaire au fonctionnement d'un laboratoire de chimie. Au niveau humain, en plus du directeur de thèse, un maître de conférence (Dr Christine Stern) est directement responsable du projet. Le laboratoire dispose également de personnels techniques. Le laboratoire québécois apporte, en plus du savoir faire de son directeur en photophysique, plusieurs appareils d'analyse (spectrophotomètre, chronophotomètre, spectromètre UV-Visible).

Deux étudiants québécois ont été impliqués dans ce projet : le premier a contribué à l'élaboration de nouveaux produits à l'Université de Sherbrooke, le second est venu en France pour effectuer la synthèse de nouvelles molécules dans le cadre de la collaboration entre les deux laboratoires.

D'un point de vue financier, les deux laboratoires participent au coût du projet (chimie, locaux et services, personnels...). Trois grandes lignes budgétaires sont détaillées ci-dessous, pour un total de 121000 euros :

frais de fonctionnement : 16500 euros

Les frais de fonctionnement comprennent les coûts liés à la chimie, aux locaux et aux services (pour 3 ans).

salaires : 95200 euros

Le détail des salaires est : 49600 euros (salaire et charges) pour 2 ans (LIMSAG), 6000 CAD\$ (bourse du Ministère Québécois des Relations Internationales), 6400 CAD\$ (bourse d'étude, Québec), 8500 euros (salaire et charges pour 4 mois, stagiaire), 30000 euros (encadrement par deux directeurs et un maître de conférence estimé à 3 ans et 15% de temps).

Frais de déplacement : 7600 euros

Ils comprennent les trajets Dijon / Sherbrooke pour les personnes impliquées dans la cotutelle : 5000 euros (Ministère de la Recherche) et 3600 euros (Ministère des Affaires Etrangères).

Chaque année scolaire est divisée en deux périodes : 8 mois en France, 4 mois au Québec. A chaque voyage, une réunion avec les responsables de ma thèse permet de suivre l'évolution du projet et de choisir les orientations futures. Une réunion de laboratoire par an en France m'offre la possibilité de présenter mon travail à l'ensemble de l'équipe.

7.4 Acquis et compétences personnelles

La conduite de ma thèse m'a donné l'opportunité de travailler et d'approfondir deux domaines de la chimie : la synthèse organique et la photophysique. Elle m'a également obligé à gérer un projet impliquant des moyens humains et matériels importants.

La gestion rigoureuse des contraintes de travail dans deux laboratoires a été indispensable. Planifier des séjours de quatre mois implique de prévoir très précisément et longtemps à l'avance le travail à effectuer. Il s'agit également de respecter les délais impartis pour chaque travail, ce qui s'avère difficile en recherche. Le support financier de différentes administrations ajoute encore d'autres contraintes : démarches administratives, dates de voyage peu mobiles... J'ai également été amené à optimiser les temps de séjour dans chaque université : 1) définir un objectif pour chaque période, 2) répartir le travail de synthèse et d'analyse, c'est à dire synthétiser un nombre de produits adapté au temps disponible pour l'analyse photophysique et mettre à profit le temps restant pour l'exploration de nouvelles méthodes, 3) intégrer panne et retard dans la planification...

Une fois que les objectifs du projet sont établis, il faut adapter les outils déjà existants et en concevoir d'autres pour mener à bien les travaux expérimentaux. J'ai ainsi développé des synthèses de produits nouveaux, mais aussi imaginé et mis au point de nouveaux équipements pour réaliser les mesures. Dans cette démarche, j'ai pu participer aux négociations lors de l'achat d'un équipement mi-lourd du laboratoire (plus de 100 000 €).

Conduire un projet a aussi impliqué pour moi d'explorer de nouvelles directions de recherche et de les évaluer. La gestion du temps et des ressources est essentielle : il faut prospecter sans trop se disperser au risque de ne plus pouvoir finir les travaux entrepris. Les différents problèmes auxquels j'ai été confronté au cours de mon travail ont pu être résolus : ils m'ont montré comment persévérer et contourner les difficultés. Par exemple, un appareil ne permettait pas de faire des mesures

suffisamment précises : je suis parti à Ottawa pour effectuer des mesures sur un appareil plus performant qui m'ont permis de valider celles obtenues à Sherbrooke.

Mes trois années de thèse ont été ponctuées par des réunions et des rapports. Ceux-ci ont plusieurs fonctions : ils permettent d'évaluer le travail accompli et de le valider. Il s'agit aussi de proposer aux équipes les nouvelles orientations à envisager. Il convient alors d'opter pour la meilleure solution nous permettant d'avancer. La démarche est la suivante : 1) définir les objectifs, 2) analyser les retours d'expériences et les évaluer, 3) profiter du potentiel du groupe de recherche pour trouver des solutions aux problèmes rencontrés. Nous avons par exemple exploré plusieurs pistes de synthèses nouvelles en vue de simplifier et de raccourcir celles existantes.

Enfin, l'analyse et la synthèse de mon travail ont donné lieu à plusieurs publications dans des journaux scientifiques internationaux de haut niveau (1 publiée, 2 soumises, 2 en préparation) ainsi que des présentations (5 communications orales publiques, 4 autres privées). Je pense qu'il est important d'exploiter le travail effectué et nous avons ainsi pu démontrer le potentiel de nos systèmes.

L'expérience acquise au cours de mes séjours au Québec dépasse le cadre scientifique et professionnel : il faut s'adapter au pays comme au laboratoire. Des séjours longs permettent de participer à la vie locale et de s'habituer à de nouvelles cultures (histoire, politique, média...). J'ai pu par exemple connaître les familles des étudiants du laboratoire québécois et y passer quelques fins de semaine. Les nombreux contacts gardés avec les membres du laboratoire vont dans le sens d'une intégration réussie !

Professionnellement, les cours donnés à des étudiants québécois (dans le cadre de leur formation universitaire et sous la forme de travaux pratiques) et l'encadrement de jeunes chercheurs au laboratoire m'ont permis de superviser des travaux dans un laboratoire. Au niveau du groupe de recherche, il s'agissait de définir à ces stagiaires un travail de recherche s'inscrivant dans ma thèse, de leur fixer des objectifs puis de les guider dans l'avancement de leurs travaux. Cette expérience est pour moi une bonne initiation à la conduite et à l'animation de groupe.

Une autre expérience, celle de l'Expérimentarium, m'a donné l'occasion d'adapter le dialogue scientifique à un public de jeunes enfants (10 ans en moyenne) : il s'agit de leur présenter en une quinzaine de minutes mon projet de recherche. Ce travail, aboutissement d'une réflexion sur le rôle des chercheurs et de la recherche universitaire en France, est l'occasion de faire découvrir le monde scientifique au public.

7.5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, j'ai pu participer à la mise en place et au développement d'un projet de recherche. Les différents objectifs fixés initialement ont été atteints : l'étude théorique sur le transfert d'énergie a permis de mieux comprendre son fonctionnement et a été valorisée par la publication de deux articles (1 publié, deux autres soumis) dans des journaux reconnus, ainsi que plusieurs communications orales ou par poster. L'étude d'un nouveau détecteur d'oxygène permet d'envisager la poursuite de ces travaux. Ceux-ci sont en cours de valorisation. La coopération entre nos deux laboratoires doit permettre l'institutionnalisation des échanges entre le LIMSAG et le département de chimie de l'Université de Sherbrooke, incluant une aide financière.

Ces travaux m'ont appris à mener à bien un projet structuré, tout en laissant de la place à l'imagination pour concevoir de nouveaux systèmes. Ils m'ont également enseigné à argumenter pour convaincre les deux équipes des avantages et inconvénients d'une direction de recherche. Il faut alors trancher entre plusieurs options pour apporter des réponses à nos problèmes et conclure.

L'expérience outre-atlantique m'a beaucoup enrichi sur le plan scientifique, mais aussi d'un point de vue personnel. Vivre un an à l'étranger apprend à mieux communiquer, s'adapter.

La fin de thèse est un moment de transition : je commence à identifier et explorer différentes pistes pour la suite de ma carrière. Il y a, bien sûr, la filière universitaire. Celle-ci demande une expérience à l'étranger et de bonnes références (publication notamment). Les contacts avec les anciens du laboratoire au Québec me permettent également d'envisager de chercher un travail au Québec dans le secteur privé. En effet, les offres d'emploi y sont supérieures au nombre de postulants. Les offres publiées par l'ABG sont également à envisager.

Au bilan, en plus des compétences dans le domaine de la recherche en chimie (techniques, démarche scientifique...), cette thèse m'a beaucoup apporté pour mon devenir professionnel :

Organiser, décider et mettre en place un projet de recherche.

S'impliquer dans un travail de groupe et échanger avec la communauté scientifique.

Conduire et former des nouveaux membres de l'équipe.

Contrôler et valoriser les résultats obtenus.

8 Annexes

8.1 Publications et communications

8.1.1 Publications

1. S. Faure, C. Stern, R. Guillard and P. D. Harvey (2004). «Role of the spacer on the singlet-singlet energy transfer mechanism (Förster vs Dexter) in cofacial bisporphyrins.» *Journal of the American Chemical Society* **126**: 1253-1261.
2. S. Faure, C. Stern, E. Espinosa, R. Guillard and P. D. Harvey (2004). «"Molecular switches" for triplet-triplet energy transfer controlled by the donor-acceptor distance in rigidly held palladium-containing cofacial bisporphyrins.» *Chemistry, a European Journal*, soumis.
3. J.-P. Roy, S. Faure, D. Samar, C. Stern, R. Guillard and P. D. Harvey (2004). «Syntheses, characterization and photophysical properties of a free base and a biszinc(II) complex of 1,3-bisporphyrincalix[4]arene: evidence for "tunable intramolecular J-aggregates.» *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, soumis.
4. S. Faure, C. Stern, R. Guillard and P. D. Harvey (2004). «Synthesis and photophysical properties of *meso*-substituted bisporphyrins: comparative study of phosphorescence quenching for dioxygen sensing.» *Manuscrit en préparation*.
5. S. Faure, C. Stern, R. Guillard and P. D. Harvey (2004). «Comparative study of three palladium porphyrins embedded in silicon film for oxygen sensing.» *Manuscrit en préparation*.

8.1.2 Communications orales

1. Phénomènes de transfert d'énergie et de désactivation de l'état excité par le dioxygène pour des complexes métalliques en série bistétrazamacrocyclique face-à-face (2003). *Séminaires de l'Université de Sherbrooke (Québec)*.
2. Séminaire III (2003). *Séminaires de l'Université de Sherbrooke (Québec)*.
3. Influence de l'espaceur sur le transfert d'énergie singulet-singulet pour des bisporphyrines face-à-face (2003). *Journées de l'école doctorale des Universités de Bourgogne et de Franche-Comté, Dijon*.

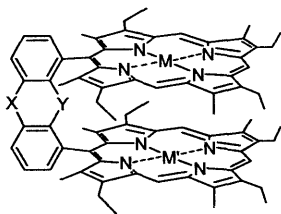
4. Détermination de la distance limite entre deux chromophores lors du transfert d'énergie triplet-triplet entre deux porphyrines face-à-face (2004). *Journées de l'école doctorale des Universités de Bourgogne et de Franche-Comté, Besançon.*
5. Influence de la distance entre deux chromophores sur le transfert d'énergie dans des bisporphyrines face-à-face (2004). *GECOM-CONCORD, Biarritz.*

8.1.3 *Présentation par affiche*

1. Singlet-Singlet and Triplet-Triplet Energy Transfer in Cofacial Bisporphyrins (2004). *ICPP3 (International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines), New Orleans (USA).*

8.2 Page de droite (double page) : représentation des porphyrines base libre étudiées

8.3 Liste et abréviation des porphyrines étudiées



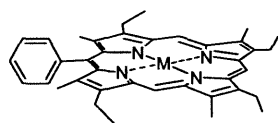
X = -, Y = S ; dibenzothiophène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPS**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPX**
 M = 2H; M' = Pd, Zn; **(M')H₂DPS**
 M = Zn; M' = Pd; **(PdZn)DPS**
 M = M' = Zn, Pd; **(M)₂DPS**

X = -, Y = O ; dibenzofuranne
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPO**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPO**
 M = M' = Zn; **(Zn)₂DPO**

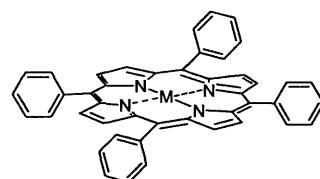
X = C, Y = C ; anthracène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPA**
 M = 2H; M' = Zn; **(Zn)H₂DPA**

X = CMe₂, Y = O ; diméthylxanthène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPX**
 M = Zn, Ga-OMe; M' = 2H; **(M)H₂DPX**
 M = 2H; M' = Pd, Pt, Zn; **(M')H₂DPX**
 M = Zn; M' = Pd; **(PdZn)DPX**
 M = Pt; M' = Ru(CO); **(PtRu(CO))DPX**
 M = Pd; M' = Ru(CO); **(PdRu(CO))DPX**
 M = M' = Pd, Pt, Ru(CO), Zn; **(M)₂DPX**

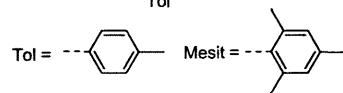
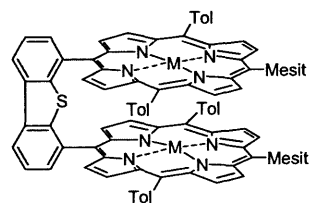
X = -, Y = - ; biphenylène
 M = 2H; M' = 2H; **H₄DPB**
 M = Zn; M' = 2H; **(Zn)H₂DPB**
 M = 2H; M' = Pd, Zn; **(M')H₂DPB**
 M = Pt; M' = Ru(CO); **(PtRu(CO))DPB**
 M = Pd; M' = Ru(CO); **(PdRu(CO))DPB**
 M = M' = Pd, Pt, Ru(CO); **(M)₂DPB**



M = 2H; **H₂P**
 M = Zn, Ga-OMe, Pd, Pt, Ru(CO); **(M)P**

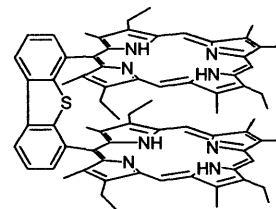


M = 2H; **H₂TTP**
 M = Zn, Pd; **(M)P**

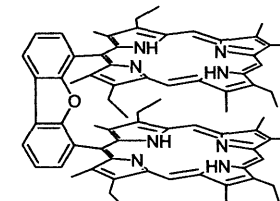


M = 2H; **H₄DPSN**
 M = Zn, Cu, Pd; **(M)₂DPSN**

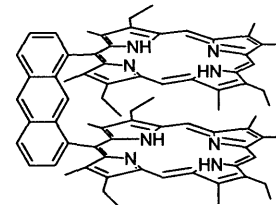
Dessins des porphyrines base libre étudiées



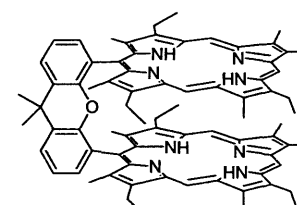
H₄DPS, C₇₆H₈₀N₈S, C_{més}o-C_{més}o = 6,33 Å



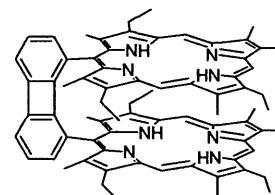
H₄DPO, C₇₆H₈₀N₈O, C_{més}o-C_{més}o = 5,53 Å



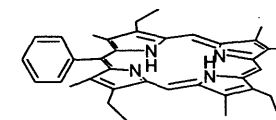
H₄DPA, C₇₈H₈₂N₈, C_{més}o-C_{més}o = 4,94 Å



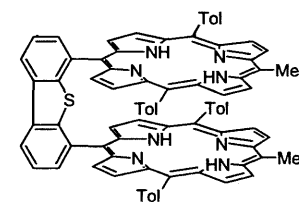
H₄DPX, C₇₉H₈₆N₈O, C_{més}o-C_{més}o = 4,32 Å



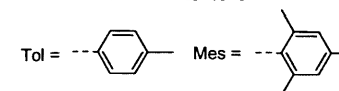
H₄DPB, C₇₆H₈₂N₈, C_{més}o-C_{més}o = 3,80 Å



H₂P, C₃₈H₄₂N₄



H₄DPSN, C₉₈H₇₆N₈S



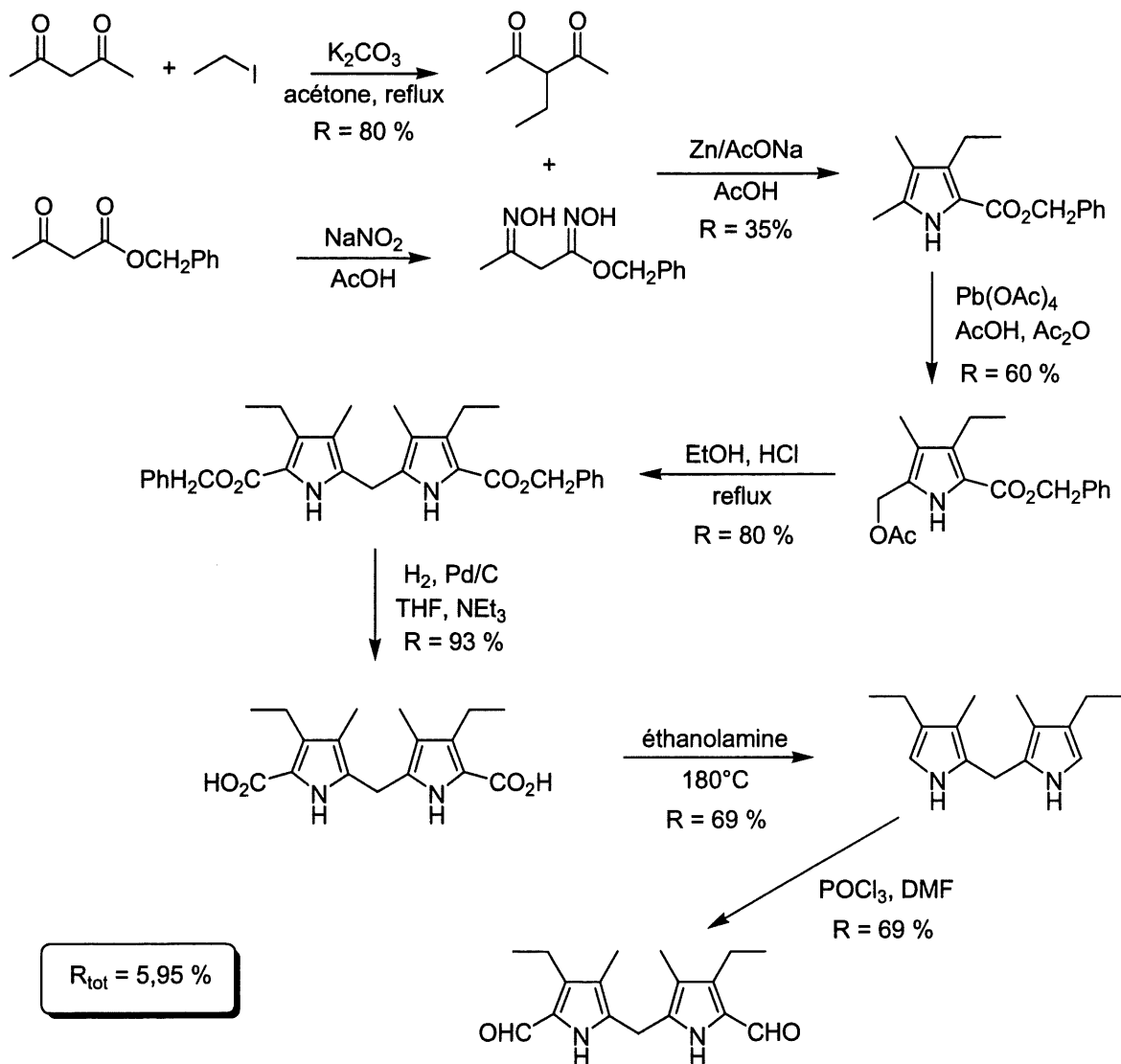
8.4 Synthèse d'une bisporphyrine β -substituée, H₄DPS

Figure 91 : Synthèse du dipyrrométhane diformyle.

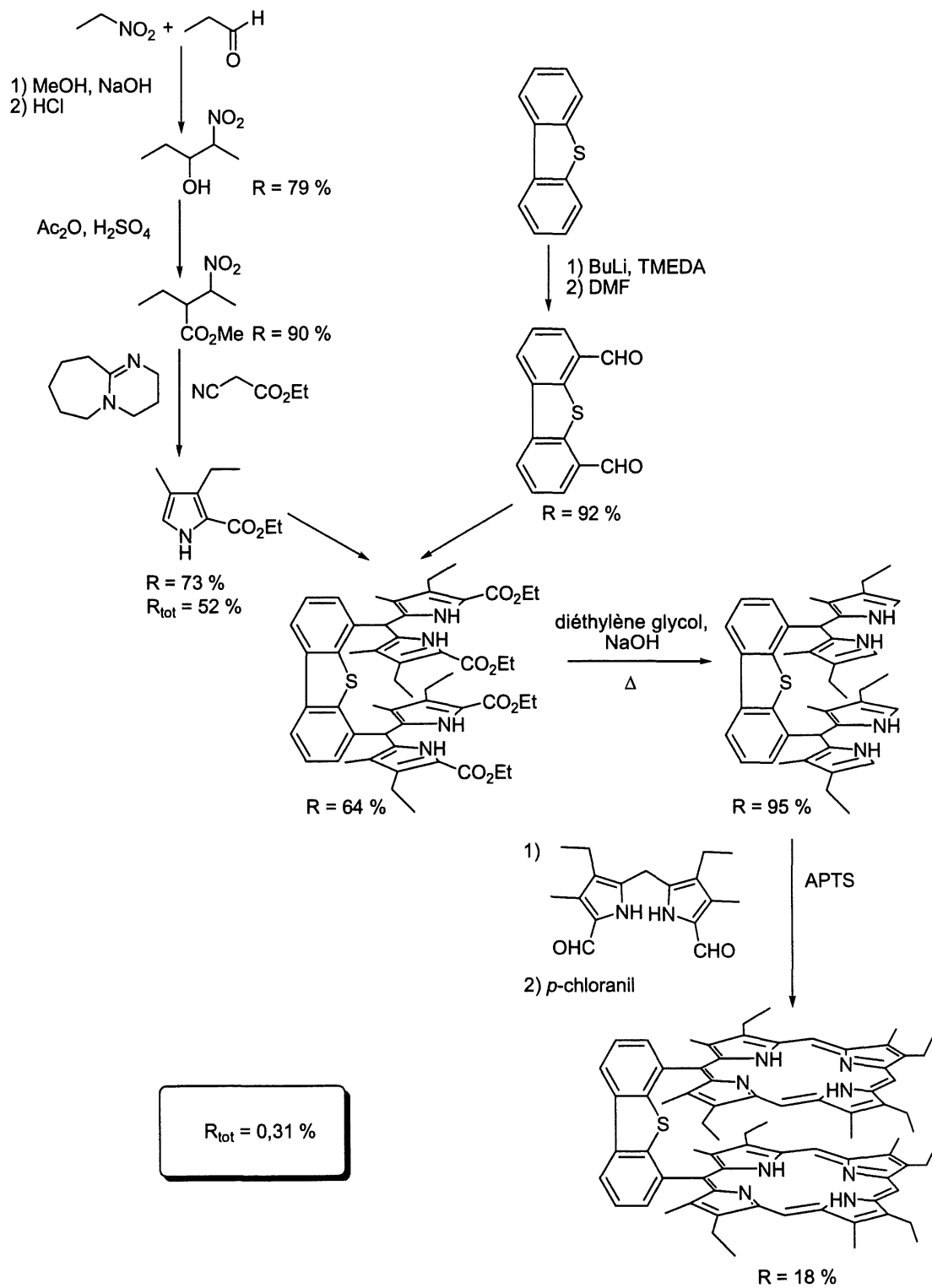


Figure 92 : Synthèse de la bisporphyrine H₄DPS.

8.5 Liste des tableaux

Tableau 1 : Les bisporphyrines bases libres étudiées lors du transfert d'énergie singulet-singulet.	29
Tableau 2 : Caractéristiques UV-Vis des systèmes étudiés dans CH_2Cl_2 à 298 K.	36
Tableau 3 : Caractéristiques photophysiques des systèmes étudiés.	38
Tableau 4 : Constantes de vitesse de transfert d'énergie singulet-singulet k_{ET} calculées à partir des rendements quantiques (77 K, 2Me-THF).	42
Tableau 5 : Caractéristiques du transfert d'énergie singulet-singulet pour les systèmes étudiés.	46
Tableau 6 : Efficacité du transfert singulet-singulet.	47
Tableau 7 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines calix[4]arène.	61
Tableau 8 : Données cristallographiques de $(\text{Pd})\text{H}_2\text{DPX}$	82
Tableau 9 : Valeurs des différents paramètres géométriques.	84
Tableau 10 : Comparaison des distances $\text{C}_{\text{T}1}\text{-C}_{\text{T}2}$ et $\text{C}_{\text{més}o}\text{-C}_{\text{més}o}$ de bisporphyrines DPX.	85
Tableau 11 : Caractéristiques UV-Vis des complexes de palladium de référence (298 K, CH_2Cl_2).	88
Tableau 12 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines de référence. ^a	91
Tableau 13 : Durées de vie de phosphorescence τ_p des bisporphyrines de référence.	92
Tableau 14 : Caractéristiques UV-Vis des complexes M/H_2 avec $\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt	94
Tableau 15 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines M/H_2 avec $\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt . ^a	98
Tableau 16 : Durées de vie des complexes M/H_2 avec $\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt à 298 et 77 K. ^a	99
Tableau 17 : Caractéristiques UV-Vis des bisporphyrines hétérobimétalliques (298 K, CH_2Cl_2).	102
Tableau 18 : Caractéristiques photophysiques des bisporphyrines hétérobimétalliques. ^a	107
Tableau 19 : Durée de vie des complexes hétérobimétalliques.	108
Tableau 20 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pd/H_2 (77 K, 2-MeTHF).	115
Tableau 21 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pt/H_2 (77 K, 2-MeTHF).	116
Tableau 22 : Constantes de transfert d'énergie des bisporphyrines Pd/Zn , Pd/RuCO et Pt/RuCO (77 K, 2-MeTHF).	116
Tableau 23 : Distances $\text{C}_{\text{més}o}\text{-C}_{\text{més}o}$ et déplacements chimiques ^a des N-H en RMN ^1H des bisporphyrines bases libres.	154
Tableau 24 : Comparaison des données d'absorption de $(\text{M})_2\text{DPSN}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cu}$), $(\text{M}')_2\text{DPS}$ ($\text{M}' = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Pd}$) à celles des monoporphyries $(\text{M})\text{TPP}$ correspondantes.	157
Tableau 25 : $\Delta\Phi_E$, $\Delta\lambda_{\text{max}}$ d'émission et $\Delta\tau_E$ de $(\text{M})_2\text{DPSN}$ par référence à $(\text{M})\text{TPP}$ et $(\text{M})\text{DPS}$ comparé à $(\text{M})\text{P}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Pd}$). ^a	158
Tableau 26 : Caractéristiques photophysiques de $(\text{M})_2\text{DPSN}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cu}$) et $(\text{M}')_2\text{DPS}$ ($\text{M}' = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Pd}$) par référence aux monoporphyries $(\text{M})\text{TPP}$ correspondantes. ^a	160
Tableau 27 : Constantes expérimentales de désactivation par le dioxygène (2-MeTHF, 298 K).	163
Tableau 28 : Constantes théoriques de la vitesse de désactivation et de son efficacité (2-MeTHF, 298 K).	164
Tableau 29 : Numérotation des films.	170
Tableau 30 : « Concentration » en chromophore dans les films de 0,1 mm d'épaisseur.	171

Tableau 31 : Maxima d'émission de $(Pd)_2DPSN$, $(Pd)TPP$ et $(Pd)_2DPX$ en solution et dans un film de silicone.	173
Tableau 32 : Temps de vie et constantes de désactivation de porphyrines de palladium piégées dans des films de silicone (298 K).	177
Tableau 33 : Influence de l'épaisseur du film et du milieu de mesure sur la constante de Stern-Volmer k_{SV}.	180
Tableau 34 : Comparaison des valeurs de k_Q en solution et dans la silicone de $(Pd)TPP$, $(Pd)_2DPX$ et $(Pd)_2DPSN$ (298 K).	181
Tableau 35 : Comparaison des constantes de désactivation et de Stern-Volmer.^a	182
Tableau 36 : Données cristallographiques de $(Zn)_2DPS$.	226

8.6 Liste des figures

<i>Figure 1 : Membrane d'un organisme photosynthétique.....</i>	<i>2</i>
<i>Figure 2 : Structure cristallographique d'une unité du trimère du photosystème I.¹³.....</i>	<i>3</i>
<i>Figure 3 : Une porte optique, une application du transfert d'énergie en optoélectronique.²⁷.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 4 : Diagramme d'état.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 5 : Deux orientations du moment dipolaire de transition pour une monoporphyrine.</i>	<i>9</i>
<i>Figure 6 : Principe de Franck-Condon et effet du solvant sur le déplacement de Stoke.....</i>	<i>11</i>
<i>Figure 7 : Représentation schématique du mouvement de précession du spin d'un électron ① par rapport à un électron ② lors de la conversion d'un état singulet en un état triplet.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 8 : Définition des constantes de vitesses des processus de désactivation.</i>	<i>15</i>
<i>Figure 9 : Schéma d'un spectrophotomètre.</i>	<i>18</i>
<i>Figure 10 : Schéma d'un chronophotomètre.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure 11 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par délai électronique.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 12 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par CCD.</i>	<i>21</i>
<i>Figure 13 : Système d'acquisition de $i = f(t)$ par ligne de retard optique.....</i>	<i>1</i>
<i>Figure 14 : Systèmes donneur/accepteur étudiés.</i>	<i>23</i>
<i>Figure 15 : Les bisporphyrines étudiées pour la détermination du mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet... 24</i>	
<i>Figure 16 : Transfert d'énergie singulet-singulet pour un système donneur/accepteur.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 17 : Mécanisme de Förster et interactions de Coulomb.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 18 : Mécanisme de Dexter et échange électronique.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 19 : Définition de la distance $C_{\text{més0}}-C_{\text{més0}}$.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 20 : Analyse rétrosynthétique des bisporphyrines.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 21 : Synthèse de H₄DPS.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 22 : Synthèse des complexes monométalliques de zinc et de gallium.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 23 : Monoporphyrine de référence.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 24 : Comparaison des spectres d'absorption des monoporphyrines, 2 x H₂P et 2 x (M)P, aux spectres des bisporphyrines (M)₂DPS, (M)₂DPO et (M)₂DPX, M = H₂ ou Zn (298 K, CH₂Cl₂).....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 25 : Comparaison des spectres d'absorption des monoporphyrines (H₂P + (M)P) aux spectres des bisporphyrines monométallées au zinc et au gallium (298 K, CH₂Cl₂).....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 26 : Caractéristiques UV-Vis de H₄DPS, (Zn)₂DPS et (Zn)H₂DPS (A) et de H₄DPX, (Zn)₂DPX et (Zn)H₂DPX (B) (77 K, 2-MeTHF).....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 27 : Spectres de fluorescence de (Zn)H₂DPS à 298 K dans le 2-MeTHF avec un agrandissement de la zone correspondant à la fluorescence du chromophore (Zn)P.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 28 : Spectres de fluorescence de H₄DPS, (Zn)H₂DPS et (Zn)₂DPS à 298 K (A) et 77 K (B) (2-MeTHF, 500 nm)....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 29 : Spectre résolu dans le temps de H₄DPS (2Me-THF, 77 K, $\lambda_{\text{excitation}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{émission}} = 630 \text{ nm}$).....</i>	<i>43</i>

Figure 30 : Spectre résolu dans le temps de H_4DPS en échelle logarithmique (2-Me-THF, 77 K, $\lambda_{excitation} = 500$ nm, $\lambda_{émission} = 630$ nm).....	43
Figure 31 : Spectre résolu dans le temps de $(Zn)H_2DPA$ avec un pulse de 35 ps de largeur à la mi-hauteur.....	44
Figure 32 : Comportement théorique en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B).....	48
Figure 33 : Comportements expérimentaux en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B) (2-MeTHF, 298 K).....	49
Figure 34 : Comportements expérimentaux en coordonnées de Förster (A) et de Dexter (B) (2-MeTHF, 77 K).....	49
Figure 35 : Représentation énergétique des orbitales HOMO (a_{2u} et a_{1u}) et LUMO (e_g) pour des porphyrines méso- ou β -substituées.....	51
Figure 36 : calix[4]arène β - et méso-substitué. ⁹⁴	53
Figure 37 : Synthèse du 5,17-bis[(2,2'-bis(4-éthyl-3-méthyl-5-éthoxycarbonyl-pyrryl)méthyl]-25,26, 27, 28-tétrapropoxycalix[4]arène 2.....	54
Figure 38 : Synthèse de la bisporphyrine calix[4]arène 4.....	55
Figure 39 : Synthèse de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc 5.....	55
Figure 40 : Déplacement de la bande de Soret en fonction du type d'interactions entre les macrocycles (face-à-face ou côte à côte).....	57
Figure 41 : Comparaison des spectres UV-Vis du calix[4]arène bisporphyrine avec la monoporphyrine correspondante pour les bases libres et les complexes de zinc (298 K, CH_2Cl_2).....	59
Figure 42 : Spectre de fluorescence du calix[4]arène bisporphyrine et de la monoporphyrine pour les bases libres ($\lambda_{excitation} = 500$ nm) et les complexes de zinc ($\lambda_{excitation} = 540$ nm) dans le 2-MeTHF.....	60
Figure 43 : Conformation « fermée » de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc (PC-model, MMX).....	62
Figure 44 : Conformation « ouverte » de la bisporphyrine calix[4]arène de zinc (PC-model, MMX).....	62
Figure 45 : Diagramme d'énergie simplifié d'un système (Cu)P/ H_2P	77
Figure 46 : Les systèmes étudiés lors de l'étude du transfert d'énergie triplet-triplet.....	78
Figure 47 : Synthèse des bisporphyrines hétérobiméalliques.....	80
Figure 48 : Structure cristallographique de $(Pd)H_2DPX$: a) vue latérale, b) vue de face.....	83
Figure 49 : Définitions des paramètres géométriques.....	84
Figure 50 : Spectres d'absorption de $(Pt)P$, $(Pt)_2DPX$ et $(Pt)_2DPB$ (298 K, CH_2Cl_2).....	86
Figure 51 : Spectres d'absorption de $(Pd)P$, $(Pd)_2DPS$, $(Pd)_2DPX$ et $(Pd)_2DPB$ (298 K, CH_2Cl_2).....	87
Figure 52 : Spectres d'absorption de $(RuL)P$ et $(RuL)_2DPX$ ($L = CO$, 298 K, CH_2Cl_2).....	87
Figure 53 : Spectres de phosphorescence des complexes de palladium (A), platine (B) et ruthénium (C) pour les systèmes P, DPX et DPB (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520$ nm).....	89
Figure 54 : Spectres d'absorption des dérivés Pd/H_2 (A) et Pt/H_2 (B) (298 K, CH_2Cl_2).....	93
Figure 55 : Spectres d'émission de $(Pd)H_2DPS$, $(Pd)H_2DPX$ et de $(Pd)H_2DPB$ à 298 K (A) et 77 K (B) (2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520$ nm).....	95
Figure 56 : Spectres d'émission de $(Pt)H_2DPX$ (A) et $(Pt)H_2DPX$ (B) à 77 et 298 K comparés au spectre de $(Pt)P$ à 77 K ; agrandissement des spectres de $(Pt)H_2DPX$ (A) et $(Pt)H_2DPX$ (B) à 77 K (2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520$ nm).....	96
Figure 57 : Spectres d'excitation de $(Pt)H_2DPX$ (A) et $(Pt)H_2DPB$ (B) ($\lambda_{émission} = 650$ et 800 nm, 77 K, 2-MeTHF).....	97

Figure 58 : Spectres d'absorption de (PdZn)DPS et (PdZn)DPX (298 K, CH ₂ Cl ₂).....	100
Figure 59 : Spectres d'absorption des complexes Pd/RuCO (A) et Pt/RuCO (B) des systèmes DPX et DPB (298 K, CH ₂ Cl ₂).....	101
Figure 60 : Spectres d'émission de (PdZn)DPS (A) et (PdZn)DPX (B) comparés à (Pd)P et (Zn)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520 \text{ nm}$).....	103
Figure 61 : Spectres de phosphorescence de (PdRuCO)DPX (A) et (PdRuCO)DPB (B) comparés à (Pd)P et (RuCO)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520 \text{ nm}$).....	104
Figure 62 : Spectres de phosphorescence de (PtRuCO)DPX (A) et (PtRuCO)DPB (B) comparés à (Pt)P et (RuCO)P (77 K, 2-MeTHF, $\lambda_{excitation} = 520 \text{ nm}$).....	105
Figure 63 : Diagramme d'énergie des bisporphyrines Pd/M (M = 2H, Zn, RuCO).....	109
Figure 64 : Diagramme d'énergie des bisporphyrines Pt/M (M = 2H, RuCO).....	109
Figure 65 : Effets d'atome lourd intramoléculaires pour (Pd)H ₂ DPS, (Pd)H ₂ DPX et (Pd)H ₂ DPB.....	111
Figure 66 : Durées de vie de phosphorescence du chromophore (Pd)P (298 K, 2-MeTHF).....	112
Figure 67 : Durées de vie de phosphorescence du chromophore (Pd)P (77 K, 2-MeTHF).....	114
Figure 68 : Mécanisme de désactivation par collisions.....	141
Figure 69 : Diagramme de Stern-Volmer.....	142
Figure 70 : Définition des rayons R _p et r.....	143
Figure 71 : Mécanisme de désactivation statique.....	144
Figure 72 : Schéma du dispositif de mesure.....	148
Figure 73 : Cellule de mesure.....	148
Figure 74 : Exemples de bisporphyrines méso-substituées.....	150
Figure 75 : Synthèse du bisdipyrrrométhane 15.....	151
Figure 76 : Synthèse de H ₄ DPSN selon les méthodes, A et B.....	153
Figure 77 : Synthèses de (Zn) ₂ DPSN, (Pd) ₂ DPSN et (Cu) ₂ DPSN.....	155
Figure 78 : Spectres d'absorption de H ₄ DPSN, (Zn) ₂ DPSN, (Pd) ₂ DPSN et (Cu) ₂ DPSN (CH ₂ Cl ₂ , 298 K).....	156
Figure 79 : Spectres d'absorption de H ₄ DPSN, (Zn) ₂ DPSN, (Pd) ₂ DPSN et (Cu) ₂ DPSN (2-MeTHF, 77 K).....	156
Figure 80 : Spectres d'émission de H ₄ DPSN ^b , (Zn) ₂ DPSN ^b , (Pd) ₂ DPSN ^c et (Cu) ₂ DPSN ^d (A : 298 K et B : 77 K). ^a	159
Figure 81 : Diagramme de Stern-Volmer de (Pd)TPP, (Pd) ₂ DPX, (Pd) ₂ DPSN, (Pd) ₂ DPS et (Pd) ₂ DPB.....	162
Figure 82 : Exemple de surfaces de Connolly calculées pour (Pd) ₂ DPB (A), (Pd) ₂ DPS (B) et (Pd) ₂ DPSN (C).....	166
Figure 83 : Comparaison de k _{SV} , τ_P et k _Q pour les cinq bisporphyrines étudiées.....	167
Figure 84 : Préparation de films de silicone dopés par des porphyrines de palladium.....	169
Figure 85 : Spectres de phosphorescence de (Pd)TPP et (Pd) ₂ DPSN en solution dans le 2-MeTHF et dans la silicone (298 K).....	172
Figure 86 : Spectres de phosphorescence de (Pd) ₂ DPX en solution dans le 2-MeTHF et dans la silicone (298 K).....	173
Figure 87 : Spectres de phosphorescence du film P1 dopé avec (Pd) ₂ DPX en fonction de la concentration en dioxygène dans de l'argon.....	175
Figure 88 : Diagramme de Stern-Volmer du film de silicone P1 dopé avec (Pd) ₂ DPX.....	175

Figure 89 : Points expérimentaux et courbe calculée de désactivation du film de silicone P1 dopé avec $(Pd)_2DPX$ 176

Figure 90 : Intensité du signal en fonction du temps lors de l'ouverture ou de la fermeture de l'arrivée de dioxygène.

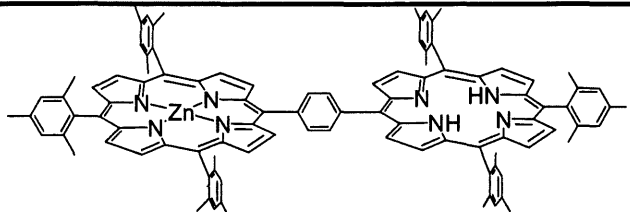
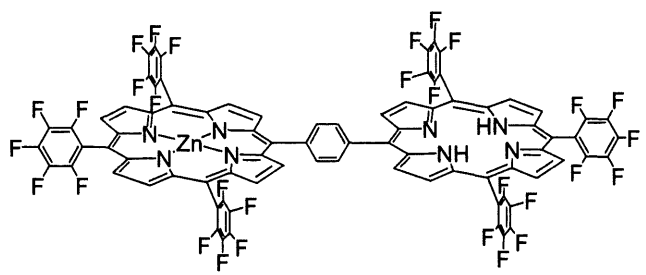
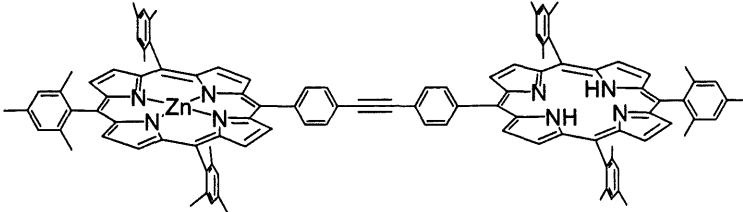
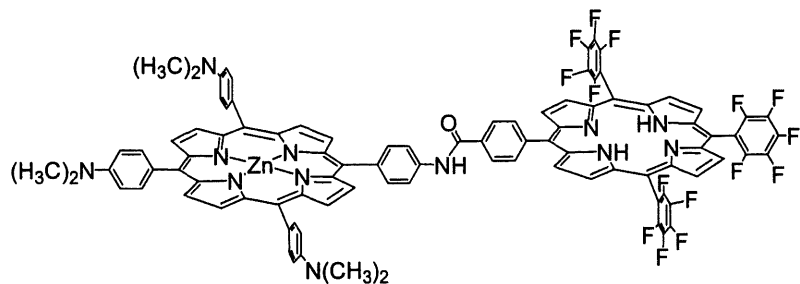
Exemple du film P8 dopé avec $(Pd)_2DPSN$ 179

Figure 91 : Synthèse du dipyrrométhane diformyle 211

Figure 92 : Synthèse de la bisporphyrine H_4DPS 212

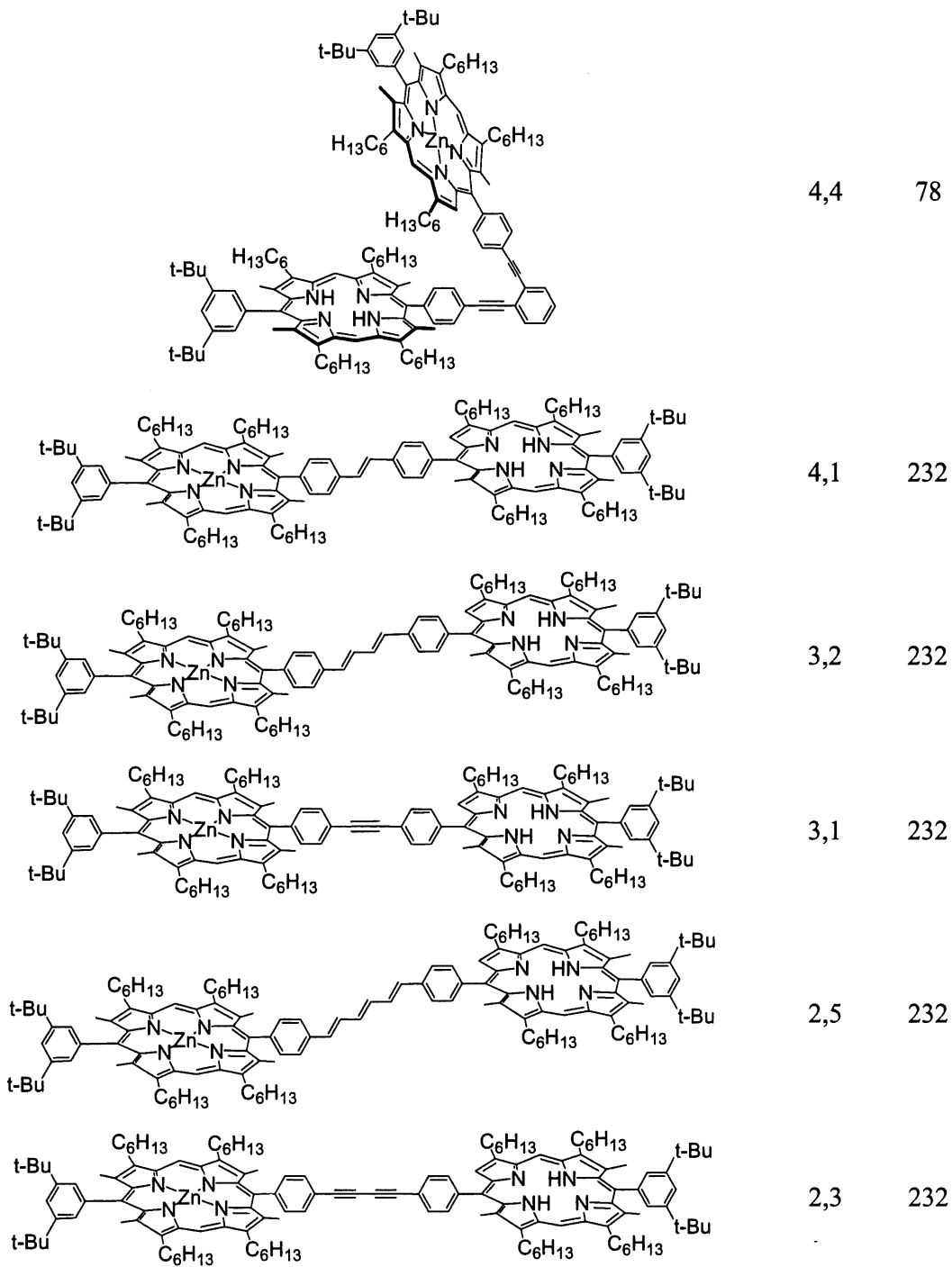
Figure 93 : Vue latérale de la structure cristallographique de $(Zn)_2DPS$ 225

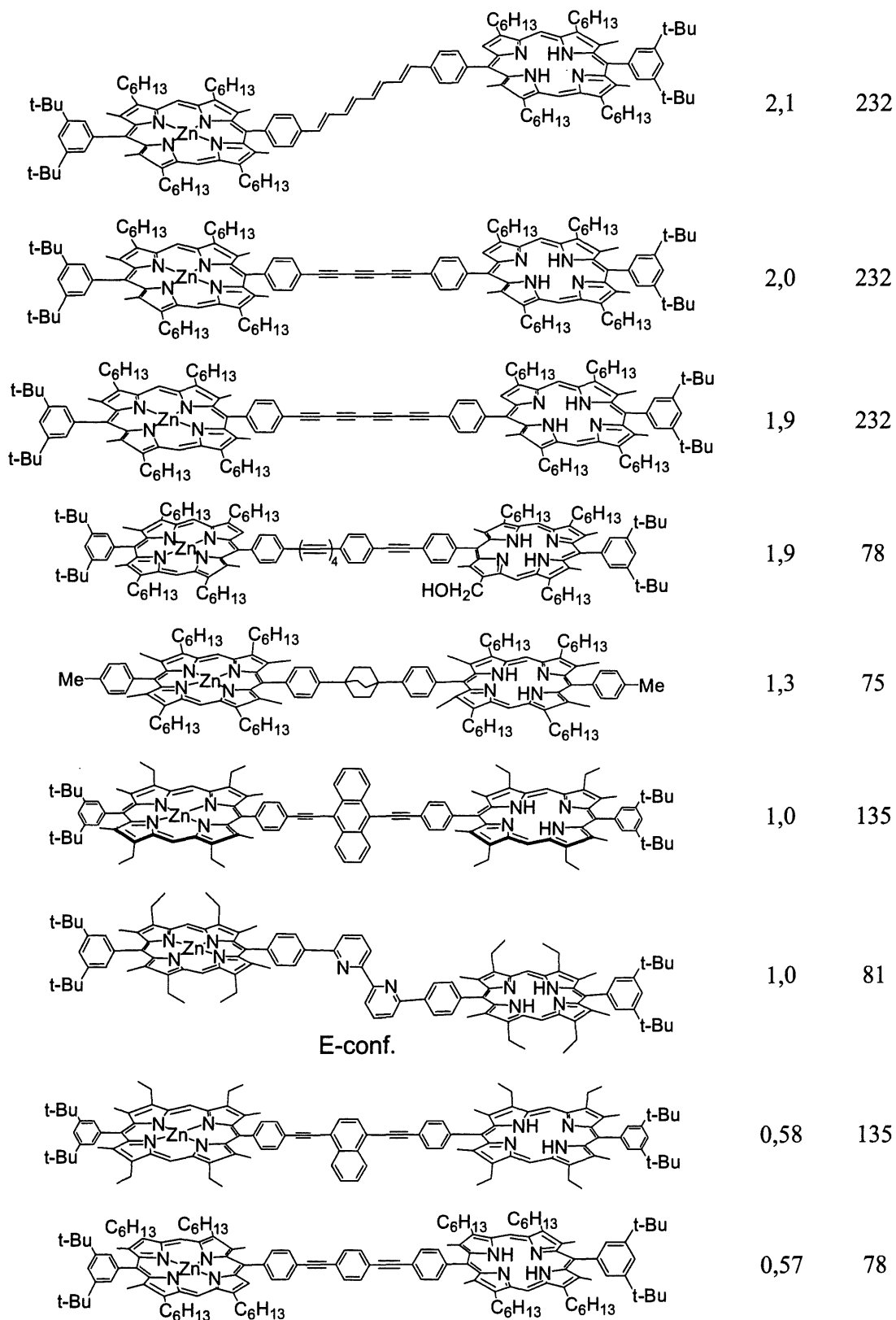
8.7 Comparaison des valeurs de k_{ET} avec les données de la littérature

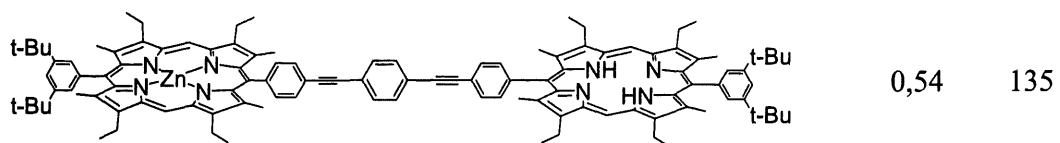
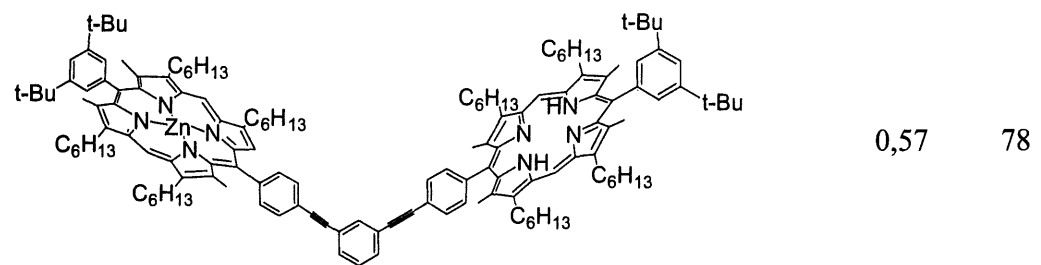
Composés	k_{ET} (ns^{-1})	Réf
	286	229
	100	229
	42	230
	23	76

	22	231
	21	231
	21	a
<p style="text-align: center;">Z-conf.</p>	12,0	81
	11	231
	9,8	a
	9,4	77

	8,7	79
	7,5	79
	6,4	a
	5,8	232
	5,0	a
	4,7	a

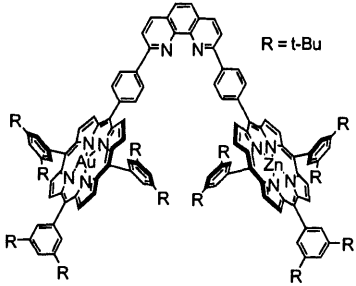
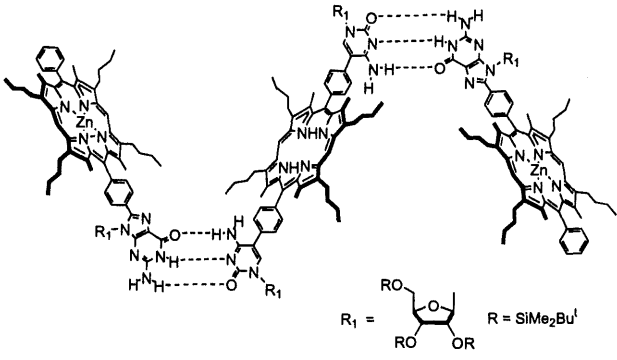
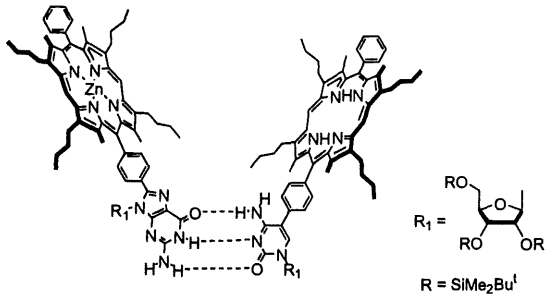
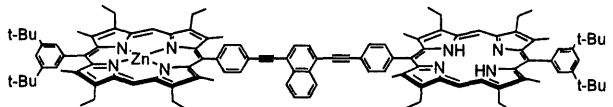
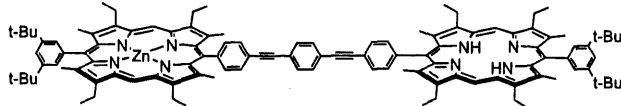


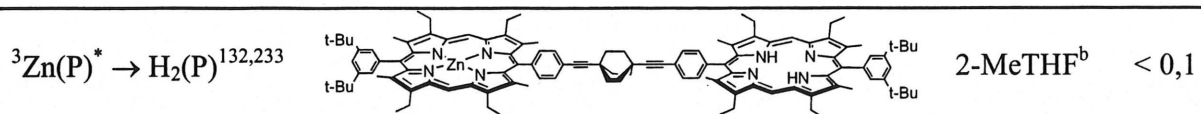




a) ce travail

8.8 Comparaison de quelques valeurs de constante de vitesse de transfert d'énergie triplet-triplet

Processus ^a	Composés	Solvant	k_{ET} (s ⁻¹)
${}^3\text{Au(P)}^* \rightarrow \text{Zn(P)}^{138}$		DMF	$1,2 \times 10^9$
${}^3\text{Zn(P)}^* \rightarrow \text{H}_2(\text{P})^{133}$		CH ₂ Cl ₂	$1,2 \times 10^6$
${}^3\text{Zn(P)}^* \rightarrow \text{H}_2(\text{P})^{133}$		CH ₂ Cl ₂	$1,0 \times 10^6$
${}^3\text{Zn(P)}^* \rightarrow \text{H}_2(\text{P})^{132,233}$		2-MeTHF ^b	2×10^5
${}^3\text{Zn(P)}^* \rightarrow \text{H}_2(\text{P})^{132,233}$		2-MeTHF ^b	4×10^4



^a 298 K, ^b 80 K

8.9 Structure par diffraction des rayons-X de $(\text{Zn})_2\text{DPS}$

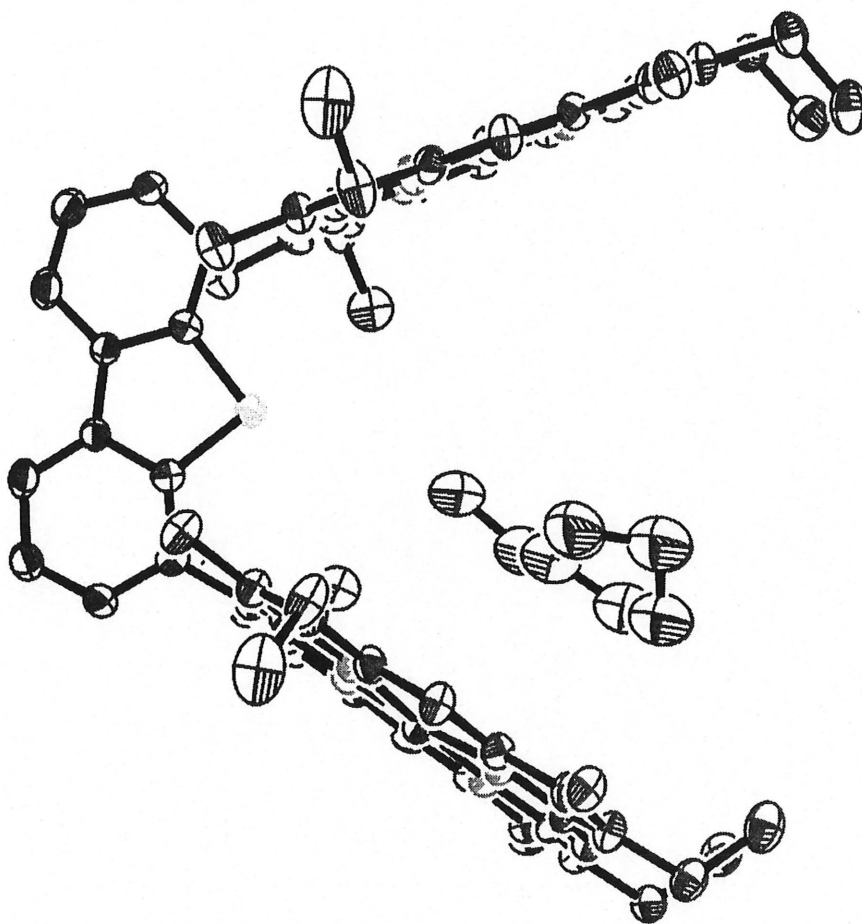


Figure 93 : Vue latérale de la structure cristallographique de $(\text{Zn})_2\text{DPS}$.

Tableau 36 : Données cristallographiques de (Zn)₂DPS.

(Zn) ₂ DPS	
Formule	C _{81,75} H _{92,50} N ₈ O _{1,75} SZn ₂
Masse molaire	1377,94
Température	115(2) K
Longueur d'onde	0,71069 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P 21/m
Dimension	a = 13,0593(3) Å α = 90°. b = 28,0973(6) Å β = 96,981(1)°. c = 21,3934(5) Å γ = 90°.
Volume	7791,7(3) Å ³
Z	4
Densité (calculée)	1,175 mg.m ⁻³
Coefficient d'absorption	0,691 mm ⁻¹
F(000)	2916
Taille du cristal	0,45 × 0,25 × 0,04 mm ³
Angle θ pour l'acquisition des données	1,20 - 25,05°.
Index	-15 ≤ h ≤ 15, -33 ≤ k ≤ 33, -25 ≤ l ≤ 24
Réflexions collectées	24496
Réflexions indépendantes	13415 [R(int) = 0,0853]
Indices R finaux [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0991, wR2 = 0,2064
Indices R (toutes les données)	R1 = 0,1739 wR2 = 0,2365

9 Références bibliographiques

- (1) Mohtat, N.; Cozens, F. L.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7557-7562.
- (2) Strachan, J.-P.; Gentemann, S.; Seth, J.; Kalsbeck, W. A.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11191-11201.
- (3) Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. III, pp 1-165.
- (4) Seybold, P. G.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 1-13.
- (5) Harriman, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, *76*, 1978-1985.
- (6) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; Second Edition ed.; Marcel Dekker: New York, 1993.
- (7) Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (8) COLLECT program. Nonius (1998). Data Collection Software. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- (9) Otwinowski, Z.; Minor, W. *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
- (10) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- (11) Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (12) Connolly, M. L. *J. Mol. Graphics* **1993**, *11*.
- (13) Jordan, P.; Fromme, P.; Witt, H. T.; Klukas, O.; Saenger, W.; Krauss, N. *Nature (London, U. K.)* **2001**, *411*, 909-917.
- (14) Zouni, A.; Witt, H.-T.; Kern, J.; Fromme, P.; Kraus, N.; Saenger, W.; Orth, P. *Nature (London, U. K.)* **2001**, *409*, 739-743.
- (15) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205.
- (16) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- (17) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- (18) Aratani, N.; Osuka, A.; Cho, H. S.; Kim, D. *J. Photochem. Photobiol., C* **2002**, *3*, 25-52.
- (19) Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Plieger, P. G.; Reid, D. C. W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2751-2796.
- (20) Prathapan, S.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519-7520.

- (21) Kodis, G.; Liddell, P. A.; de la Garza, L.; Clausen, P. C.; Lindsey, J. S.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2036-2048.
- (22) Luo, C.; Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Sakata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535-6551.
- (23) Komatsu, T.; Moritake, M.; Tsuchida, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4626-4633.
- (24) Kim, D.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8791-8816.
- (25) Imahori, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *in press*.
- (26) Linke-Schaetzl, M.; Bhise, A. D.; Gliemann, H.; Koch, T.; Schimmel, T.; Balaban, T. S. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 16-21.
- (27) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; Seth, J.; Palaniappan, V.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996-3997.
- (28) Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57-69.
- (29) Lammi, R. K.; Wagner, R. W.; Ambroise, A.; Diers, J. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5341-5352.
- (30) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, California, 1991.
- (31) Bolze, F.; Ph.D. Thesis, University of Burgundy: Dijon, 2001.
- (32) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2nd ed.; Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999.
- (33) Okura, I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 268-270.
- (34) Agbaria, R. A.; Oldham, P. B.; McCarroll, M.; McGown, L. B.; Warner, I. M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3952-3962.
- (35) Ribo, J. M.; Bofill, J. M.; Crusats, J.; Rubires, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2733-2737.
- (36) Atkins, P. *Physical Chemistry*; Sixth ed.; W.H. Freeman and Company: New York, 1997.
- (37) Spellane, P. J.; Gouterman, M.; Antipas, A.; Kim, S.; Liu, Y. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 386-391.
- (38) Harriman, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, *77*, 695-1702.
- (39) Gouterman, M.; Khalil, G.-E. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *53*, 88-100.
- (40) Harriman, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *77*, 369-377.
- (41) Harriman, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1281-1291.
- (42) Harriman, A. *Platinum metals reviews* **1990**, *34*, 181-184.

- (43) Harvey, P. D. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, 2003; Vol. 18, pp 63-250.
- (44) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- (45) Förster, T. *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166-175.
- (46) Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55-73.
- (47) Andrews, D. L.; Demidov, A. A. *Resonance Energy Transfer*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1999.
- (48) Wieb Van Der Meer, B.; Coker, G. I.; Chen, S. S.-Y. *Resonance Energy Transfer*; VCH publishers, INC.: New York, 1994.
- (49) Fillers, J. P.; Ravichandran, K. G.; Abdalmuhdi, I.; Tulinsky, A.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 417-424.
- (50) La valeur de la distance libre est obtenue par modélisation moléculaire MOPAC (AM1). Nous avons observé la même valeur à partir de la structure par diffraction des rayons X obtenue à partir de monocristaux de Zn₂DPS. Cependant cette structure ne peut être totalement résolue suite à la présence d'un désordre au niveau des molécules de solvants (Voir Annexe 8.9).
- (51) Chang, C. J.; Baker, E. A.; Pistorio, B. J.; Deng, Y.; Loh, Z.-H.; Miller, S. E.; Carpenter, S. D.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3102-3109.
- (52) Chang, C. K.; Kuo, M.-S.; Wang, C.-B. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 943-945.
- (53) Chang, C. K.; Abdalmuhdi, I. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388-5390.
- (54) Chang, C. K.; Abdalmuhdi, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 164-165.
- (55) Chang, C. J.; Deng, Y.; Heyduk, A. F.; Chang, C. K.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 959-966.
- (56) Deng, Y.; Chang, C. J.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 410-411.
- (57) Chang, C. J.; Yeh, C.-Y.; Nocera, D. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*(4), 1403-1406.
- (58) Chang, C. J.; Deng, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Yeh, C.-Y.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3008-3016.
- (59) Loh, Z.-H.; Miller, S. E.; Chang, C. J.; Carpenter, S. D.; Nocera, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11700-11708.
- (60) Chng, L. L.; Chang, C. J.; Nocera, D. G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4075-4078.
- (61) Collman, J. P.; Tyvoll, D. A.; Chng, L. L.; Fish, H. T. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1926-1931.

- (62) Collman, J. P.; Ha, Y.; Guillard, R.; Lopez, M. A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1788-1794.
- (63) Brandès, S.; Ph.D. Thesis, University of Burgundy: Dijon, 1993.
- (64) Lopez, M. A.; Ph.D. Thesis, University of Burgundy: Dijon, 1990.
- (65) Tardieux, C.; Ph.D. Thesis, University of Burgundy: Dijon, 1997.
- (66) Bolze, F.; Drouin, M.; Harvey, P. D.; Gros, C. P.; Espinosa, E.; Guillard, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 474-483.
- (67) Abdalmuhdi, I.; Ph.D. Thesis, Michigan State University: East Lansing, 1986.
- (68) Eaton, S. S.; Eaton, G. R.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3177-3184.
- (69) Barbe, J.-M.; Stern, C.; Pacholska, E.; Espinosa, E.; Guillard, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 301-312.
- (70) Bolze, F.; Gros, C. P.; Drouin, M.; Espinosa, E.; Harvey, P. D.; Guillard, R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 89-97.
- (71) Faure, S.; Stern, C.; Guillard, R.; Harvey, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1253-1261.
- (72) Guillard, R.; Lopez, M. A.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C.; Brandès, S.; Hutchison, J. E.; Collman, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9877-9889.
- (73) Chang, C. K. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1285-1288.
- (74) Harvey, P. D.; Proulx, N.; Martin, G.; Drouin, M.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; Bolze, F.; Gros, C. P.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4134-4142.
- (75) Osuka, A.; Nagata, T.; Kobayashi, F.; Zhang, R. P.; Maruyama, K.; Mataga, N.; Asahi, T.; Ohno, T.; Nozaki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 302-308.
- (76) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Leggett, L.; Lin, S.; DeGraziano, J. M.; Hermant, R. M.; Nicodem, D.; Craig, P.; Seely, G. R.; Nieman, R. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7926-7931.
- (77) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Kang, H. K.; DeGraziano, J. M.; Liddell, P. A.; Seely, G. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13637-13642.
- (78) Kawabata, S.; Yamazaki, I.; Nishimura, Y.; Osuka, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 479-484.
- (79) Strachan, J.-P.; Gentemann, S.; Seth, J.; Kalsbeck, W. A.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1191-1201.
- (80) Asano-Someda, M.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2303-2311.

- (81) Hungerford, G.; Van der Auweraer, M.; Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J. P.; Pierre, J.-L.; Zurita, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2089-2100.
- (82) Shelnut, J. A.; Ortiz, V. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4733-4739.
- (83) Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4298-4311.
- (84) Zhang, L.; Zhang, Y.; Tao, H.; Sun, X.; Guo, Z.; Zhu, L. *Thin Solid Films* **2002**, *413*, 224-230.
- (85) Fiamengo, R.; Timmerman, P.; Feike, d. J.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Commun.* **2000**, 2313-2314.
- (86) Arimura, T.; Nishioka, T.; Ide, S.; Suga, Y.; Sugihara, H.; Murata, S.; Tachiya, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *145*, 123-128.
- (87) Dudic, M.; Lhotak, P.; Stibor, I.; Lang, K.; Proskova, P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 149-152.
- (88) Jokic, D.; Asfari, Z.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2129-2132.
- (89) Khoury, R. G.; Jaquinod, L.; Aoyagi, K.; Olmstead, M. M.; Fisher, A. J.; Smith, K. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2497-2500.
- (90) Asfari, Z.; Vicens, J.; Weiss, J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 627-628.
- (91) Dudic, M.; Lhotak, P.; Stibor, I.; Dvorakova, H.; Lang, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5475-5482.
- (92) Dudic, M.; Lhotak, P.; Petrickova, H.; Stibor, I.; Lang, K.; Sykora, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2409-2415.
- (93) Dudic, M.; Lhotak, P.; Kral, V.; Lang, K.; Stibor, I. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5949-5952.
- (94) Arimura, T.; Nishioka, T.; Ide, S.; Furube, A.; Murata, S.; Tachiya, M. *J. Chem. Res., Synop.* **2002**, 333-335.
- (95) Larsen, M.; Jorgensen, M. *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 6651-6655.
- (96) Chong, R.; Clezy, P. S.; Liepa, A. J.; Nichol, A. W. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229-238.
- (97) Osuka, A.; Maruyama, K.; Yamazaki, I.; Tamai, N. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 392-396.
- (98) Gutsche, C. D. *Calixarenes*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1989.
- (99) Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1998.
- (100) Vicens, J.; Asfari, Z.; Harrowfield, J. M. *Calix[4]arenes 50th Anniversary: Commemorative Issue*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.

- (101) Vicens, J.; Böhmer, V. *Calixarenes: Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991.
- (102) Harvey, P. D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 289-309.
- (103) Asfari, Z.; Böhmer, V.; Harrowfield, J. M.; Vicens, J. *Calix[4]arenes 2001*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001.
- (104) Gagnon, J.; Vézina, M.; Drouin, M.; Harvey, P. D. *Can. J. Chem.* **2001**, 7, 1439-1446.
- (105) Arimura, T.; Nishioka, T.; Kumamoto, S.; Murata, S.; Tachiya, M. *J. Oleo Sci.* **2004**, 53, 153-156.
- (106) Kusano, T.; Tabatabai, M.; Okamoto, Y.; Boehmer, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3789-3790.
- (107) Gutsche, C. D.; Levine, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2652-2653.
- (108) Arimura, T.; Nishioka, T.; Suga, Y.; Sugihara, H.; Ide, S., Patent JP, 2003
- (109) Baldini, L.; Boallester, P.; Casnati, A.; Gomila, R. M.; Hunter, C. A.; Sansone, F.; Ungaro, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14181-14189.
- (110) Dudic, M.; Lhotak, P.; Stibor, I.; Petrickova, H.; Lang, K. *New J. Chem.* **2004**, 28, 85-90.
- (111) Calama, M. C.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 755-758.
- (112) Nakamura, N.; Ikeda, A.; Sarson, L. D.; Shinkai, S. *Supramol. Chem.* **1998**, 9, 25-29.
- (113) Rudkevich, D. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6585-6587.
- (114) Nagasaki, T.; Fujishima, H.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 1883-1888.
- (115) Kobayashi, F.; Mizuno, Y.; Osa, T. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 224, 1-3.
- (116) Iwamoto, K.; Yukimasa, Y.; Fukazawa, Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8191-8194.
- (117) Milbradt, R.; Weiss, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2999-3002.
- (118) Rempel, U.; von Maltzan, B.; von Borczyskowski, C. *J. Lumin.* **1991**, 48-49, 415-418.
- (119) Cho, H. S.; Rhee, H.; Song, J. K.; Min, C.-K.; Takase, M.; Aratani, N.; Cho, S.; Osuka, A.; Joo, T.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5849-5860.
- (120) Cho, H. S.; Song, J. K.; Ha, J.-H.; Cho, S.; Kim, D.; Yoshida, N.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1897-1903.
- (121) Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Scandola, F.; Alessio, E.; Gianferrara, T.; Marzilli, L. G. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2668-2679.

- (122) Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ventura, B.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 661-667.
- (123) Ohno, O.; Ogasawara, Y.; Asano, M.; Kajii, Y.; Kaizu, Y.; Obi, K.; Kobayashi, H. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4269-4273.
- (124) Kyrychenko, A.; Albinsson, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 291-299.
- (125) Asano-Someda, M.; Ichino, T.; Kaizu, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 243-248.
- (126) Asano-Someda, M.; Ichino, T.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4484-4490.
- (127) Asano-Someda, M.; Jinmon, A.; Toyama, N.; Kaizu, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 347-351.
- (128) Asano-Someda, M.; Kaizu, Y. *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *87*, 23-29.
- (129) Asano-Someda, M.; Sato, S.-i.; Aoyagi, K.; Kitagawa, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13800-13807.
- (130) Asano-Someda, M.; van der Est, A.; Krueger, U.; Stehlik, D.; Kaizu, Y.; Levanon, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6704-6714.
- (131) Toyama, N.; Asano-Someda, M.; Ichino, T.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4857-4865.
- (132) Andréasson, J.; Kajanus, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9844-9845.
- (133) Sessler, J. L.; Wang, B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704-714.
- (134) Kilså, K.; Kajanus, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7329-7339.
- (135) Jensen, K. K.; van Berlekom, S. B.; Kajanus, J.; Maartensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2218-2220.
- (136) Kilså, K.; Kajanus, J.; Macpherson, A. N.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3069-3080.
- (137) Andréasson, J.; Kodis, G.; Ljungdahl, T.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8825-8833.
- (138) Brun, A. M.; Harriman, A.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657-8663.
- (139) Kilså, K.; Kajanus, J.; Larsson, S.; Macpherson, A. N.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2122-2133.

- (140) Cette valeur est obtenue par modélisation moléculaire MOPAC (AM1) voir réf. 50
- (141) Guillard, R.; Brandès, S.; Tabard, A.; Bouhmaida, N.; Lecomte, C.; Richard, P.; Latour, J. *M. J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10202-10211.
- (142) Bolze, F.; Gros, C. P.; Harvey, P. D.; Guillard, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 569-574.
- (143) Faure, S.; Stern, C.; Espinosa, E.; Guillard, R.; Harvey, P. D. *Chem. Eur. J.* **soumis**.
- (144) Collman, J. P.; Kim, K.; Leidner, C. R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1152-1157.
- (145) Chang, C. J.; Loh, Z.-H.; Shi, C.; Anson, F. C.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, ASAP.
- (146) Chang, C. J.; Deng, Y.; Shi, C.; Chang, C. K.; Anson, F. C.; Nocera, D. G. *Chem. Commun.* **2000**, 1355-1356.
- (147) Sagun, E. I.; Zenkevich, E. I.; Knyukshto, V. N.; Shulga, A. M.; Starukhin, D. A.; von Borczyskowski, C. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 211-230.
- (148) Knyukshto, V.; Zenkevich, E.; Sagun, E.; Shulga, A.; Bachilo, S. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 97-108.
- (149) Kyrychenko, A.; Andréasson, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12613-12622.
- (150) Okura, I. *Photosensitization of Porphyrins and Phthalocyanines*; Kodansha, Gordon and Breach Science Publishers: Tokyo, Amsteldijk, 2000.
- (151) Koskelina, M. M.; Soini, A. E.; Meltola, N. J.; Ponomarev, G. V. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 533-543.
- (152) Lakowicz, J. R.; Weber, G. W. *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Volume 4, Probe Design and Chemical Sensing*; Plenum Press: New York, 1994.
- (153) Papkovsky, D. B.; Ovchinnikov, A. N.; Ogurtsov, V. I.; Ponomarev, G. V.; Korpela, T. *Sens. Actuators, B* **1998**, *1*, 137-145.
- (154) Wada, K.; Mizutani, T.; Matsuoka, H.; Kitagawa, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2368-2380.
- (155) Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Coleman, P. B. *Analytical Chemistry News & Features* **1999**, 793A-800A.
- (156) Lakowicz, J. R.; Weber, G. *Biochemistry* **1973**, *12*, 4161-4170.
- (157) Demas, J. N.; Harris, E. W.; McBride, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3547-3551.

- (158) Mulazzani, Q. C.; Sun, H.; Hoffman, M. Z.; Ford, W. E.; Rodgers, M. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1145-1150.
- (159) Schweitzer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685-1757.
- (160) Bacon, J. R.; Demas, J. N. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2780-2785.
- (161) Xu, W.; McDonough, R. C.; Langsdorf, B.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4133-4141.
- (162) Draxler, S.; Lippitsch, M. E.; Klimant, I.; Kraus, M.; Wolfbeis, O. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3162-3167.
- (163) Hartmann, P.; Leiner, M. J. P.; Lippitsch, M. E. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 88-93.
- (164) Xu, W.; Kneas, K. A.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2605-2609.
- (165) Asai, K.; H., N.; Okura, I., Patent US2003235513, 2003
- (166) Kato, N.; Iwakiri, Y.; Motohiro, T., Patent JP2003012938, 2003
- (167) Sinaasappel, M.; Ince, C. *J. Appl. Physiol.* **1996**, *81*, 2297-2303.
- (168) Mei, E.; Vinogradov, S.; Hochstrasser, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13198-13204.
- (169) Golub, A. S.; Pittman, R. N. *Comp. Biochem. Physiol., A: Comp. Physiol.* **2002**, *132*, 169-176.
- (170) Tsukada, K.; Sekizuka, E.; Oshio, C.; Tsujioka, K.; Minamitani, H. *J. Appl. Physiol.* **2004**, *96*, 1561-1568.
- (171) Minamitani, H.; Tsukada, K.; Oshio, E. S. *J. Pharm. Sci.* **2003**, *93*, 227-233.
- (172) Vinogradov, S.; Wilson, D. F., Patent WO9510522, 2002
- (173) Khalil, G. E.; Costin, C.; Crafton, J.; Jones, G.; Grenoble, S.; Gouterman, M.; Callis, J. B.; Dalton, L. R. *Sens. Actuators, B* **2004**, *97*, 13-21.
- (174) Hah, H.; Sakai, T.; Asai, K.; Nishide, H. *Macromol. Symp.* **2003**, *204*, 27-35.
- (175) Puklin, E.; Carlon, B.; Gouin, S.; Costin, C.; Green, E.; Ponomarev, S.; Tanji, H.; Gouterman, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2795-2804.
- (176) Asai, K.; Nishide, H., Patent US2003175511, 2003
- (177) Mills, A.; Lepre, A. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4653-4659.
- (178) Mei, E.; Tang, J.; Vanderkooi, J. M.; Hochstrasser, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2730-2735.
- (179) Berlman, I. B.; Wirth, H. O.; Steingraber, O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 566.
- (180) Millington, R. J. *Science* **1955**, *122*, 1090-1091.

- (181) Meier, H.; Kobuke, Y.; Kugimiya, S.-I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1989**, 923-924.
- (182) Naruta, Y.; Sasayama, M.; Sasaki, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1839-1841.
- (183) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- (184) Lindsey, J. S. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, 2000; Vol. 1, pp 45-112.
- (185) Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(2), 331-341.
- (186) Tomohiro, Y.; Satake, A.; Kobuke, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8442-8446.
- (187) Brettar, J.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Solladié, N. *Chem. Commun.* **2001**, 733-734.
- (188) Yagi, S.; Yonekura, I.; Awakura, M.; Ezoe, M.; Takagishi, T. *Chem. Commun.* **2001**, 557-558.
- (189) Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Organic Process Research & Development* **2003**, *7*, 799-812.
- (190) Lee, C. H.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427-11440.
- (191) Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
- (192) Kadish, K. M.; Burdet, F.; Jérôme, F.; Barbe, J.-M.; Ou, Z.; Shao, J.; Guillard, R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 69-76.
- (193) Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- (194) Lee, C.-H.; Li, F.; Iwamoto, K.; Dadok, J.; Bothner-By, A. A.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11645-11672.
- (195) Cho, W.-S.; Kim, H.-J.; Littler, B. J.; Miller, M. A.; Lee, C.-H.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (21), 7890-7901.
- (196) Barbero, M.; Cadamuro, S.; Degani, I.; Flochi, R.; Gatti, A.; Regondi, V. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2245-2250.
- (197) Barbero, M.; Cadamuro, S.; Degani, I.; Fochi, R.; Gatti, A.; Regondi, V. *Synthesis* **1986**, 1074-1076.
- (198) Tamaru, S.-i.; Yu, L.; Youngblood, W. J.; Muthukumaran, K.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 765-777.

- (199) Li, F. R.; Yang, K. X.; Tyhonas, J. S.; MacCrum, K. A.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12339-12360.
- (200) Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- (201) Geier III, G. R.; Riggs, J. A.; Lindsey, J. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 681-690.
- (202) Geier, G. R.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 677-686.
- (203) Geier, G. R.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 687-700.
- (204) Geier, G. R.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701-711.
- (205) Geier, G. R.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 712-718.
- (206) Sazanovich, I. V.; Balakumar, A.; Muthukumaran, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
- (207) Balakumar, A.; Lysenko, A. B.; Carcel, C.; Malinovskii, V. L.; Gryko, D. T.; Schweikart, K.-H.; Loewe, R. S.; Yasserli, A. A.; Liu, Z.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1436-1443.
- (208) Loewe, R. S.; Ambroise, A.; Muthukumaran, K.; Padmaja, K.; Lysenko, A. B.; Mathur, G.; Li, Q.; Bocian, D. F.; Misra, V.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1453-1460.
- (209) Yu, L.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9285-9298.
- (210) Geier III, G. R.; Callinan, J. B.; Rao, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 810-823.
- (211) La valeur de la distance $C_{\text{més}}-C_{\text{més}}$ est obtenue par modélisation moléculaire MOPAC (AM1). Nous avons observé la même valeur à partir de la structure par diffraction des rayons X obtenue à partir de monocristaux de Zn₂DPS. Cependant cette structure ne peut être totalement résolue suite à la présence d'un désordre au niveau des molécules de solvants (voir annexe n°8.9).
- (212) Papkovsky, D. B.; Ponomarev, G. V.; Trettnak, W.; O'Leary, P. *Anal. Chem.* **1995**, 4112-4117.
- (213) Amao, Y.; Asai, K.; Okura, I.; Shinoharac, H.; Nishidec, H. *Analyst* **2000**, *125*, 1911-1914.
- (214) Amao, Y.; Miyashita, T.; Okura, I. *Reactive & Functional Polymers* **2001**, *47*, 49-54.
- (215) Amao, Y.; Miyashitab, T.; Okura, I. *Analyst* **2000**, *125*, 871-875.
- (216) Trettnak, W.; Kolle, C.; Reininger, F.; C. Dolezal; O'Leary, P.; Binot, R. A. *Adv.Space Res.* **1998**, *22*, 1465-1474.

- (217) Holmes-Smith, A. S.; Hamill, A.; Campbell, M.; Uttamlal, M. *Analyst* **1999**, *124*, 1463-1466.
- (218) Tsukada, K.; Sakai, S.; Hase, K.; Minamitani, H. *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, *18*, 1439-1445.
- (219) Sang-Kyung, L.; Okura, I. *Analyst* **1997**, *122*, 81-84.
- (220) Diaz-Garcia, J.; Costa-Fernandez, J. M.; Bordel-Garcia, N.; Sanz-Medel, A. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *429*, 55-64.
- (221) Koo, Y.-E. L.; Cao, Y.; Kopelman, R.; Koo, S. M.; Brasuel, M.; Philbert, M. A. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2498-2505.
- (222) Amao, Y.; Miyakawab, K.; Okurab, I. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 305-308.
- (223) Eaton, K.; Douglas, B.; Douglas, P. *Sens. Actuators, B* **2004**, *97*, 2-12.
- (224) Weigl, B. H.; Holobar, A.; Trettnak, W.; Klimant, I.; Kraus, H.; O'Leary, P.; Wolfbeis, O. *S. J. Biotechnol.* **1994**, *32*, 127-138.
- (225) Gewehr, P. M.; Delpy, D. T. *Med. Biol. Eng. Comput.* **1993**, *31*, 11-21.
- (226) Hartmann, P.; Trettnak, W. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2615-2820.
- (227) Beswick, R. B.; Pitt, C. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *143*, 589-592.
- (228) Lee, W. W.-S.; Li, K.-Y.; Leung, C.-S.; Chang, K. S. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1031-1035.
- (229) Yang, S. I.; Lammi, R. K.; Seth, J.; Riggs, J. A.; Arai, T.; Kim, D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9426-9436.
- (230) Seth, J.; Palaniappan, V.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11194-11207.
- (231) Hsiao, J.-S.; Krueger, B. P.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Delaney, J. K.; Mauzerall, D. C.; Fleming, G. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Donohoe, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181-11193.
- (232) Osuka, A.; Tanabe, N.; Kawabata, S.; Yamazaki, I.; Nishimura, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7177-7185.
- (233) Kilså, K.; Kajanus, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7329-7339.