

Une voie simple et originale d'obtention d'oligoporphyrines par électrosynthèse

Laurent Ruhlmann

Résumé Cet article présente une méthode électrochimique simple permettant l'électrosynthèse d'oligomères de porphyrines. La réaction est basée sur la substitution nucléophile de bases de Lewis sur des radicaux monocations porphyrines obtenus par électro-oxydation.

Mots-clés Porphyrines, pyridinium, viologène, électrosynthèse, substitutions nucléophiles.

Abstract **A simple and original way for the electro-synthesis of oligoporphyrins**

This article presents an easy electrochemical approach allowing the synthesis of oligomers of porphyrins. The reaction is based on the nucleophilic substitution of Lewis bases onto porphyrin radical monocations obtained by electro-oxidation.

Keywords Porphyrins, pyridiniums, viologen, electro-synthesis, nucleophilic substitutions.

Substitutions nucléophiles sur porphyrines mono-oxydées

La première oxydation du macrocycle porphyrinique conduit à la formation d'un radical cation, c'est-à-dire à l'obtention d'une espèce électrophile réactive pouvant conduire à une substitution nucléophile au niveau des atomes de carbone « libres » et substituable du macrocycle (c'est-à-dire un atome de carbone qui ne porte qu'un atome d'hydrogène) (figure 1).

L'électrosynthèse est réalisée par électrolyse au potentiel de première oxydation d'une solution de porphyrine (notée Porph) en présence d'un nucléophile (noté Nu). Un nombre de deux électrons par porphyrine est échangé, conduisant à l'équation globale suivante [1] :



Le mécanisme mis en jeu [1-3] dans le cas d'une substitution en position *méso* se déroule en quatre étapes : deux étapes électrochimiques (étapes E) et deux étapes chimiques (étapes C) (mécanisme dit de type ECEC, figure 1).

En plus de meilleurs rendements, l'avantage de la voie de synthèse électrochimique est la possibilité d'un contrôle précis des substitutions avec le potentiel appliqué. L'emploi de porphyrine portant un ou plusieurs groupement(s) pyridine(s) permet dans ce cas l'électrosynthèse de dimère, trimère, tétramère et pentamère de porphyrine avec de bons rendements (figures 1 et 2) [4-6].

L'utilisation de base de Lewis possédant deux sites nucléophiles, telle que la 4,4'-bipyridine ou les diphosphanes, a également permis d'électrosynthétiser des dimères et oligomères de porphyrines, séparés par des espaceurs de type viologènes ou diphosphonium [7-9].

Propriétés électrochimiques des espaceurs pyridinium, viologène

Dans le cadre de la formation de dimère de porphyrine *via* l'emploi d'une porphyrine présentant un groupement pyridyle

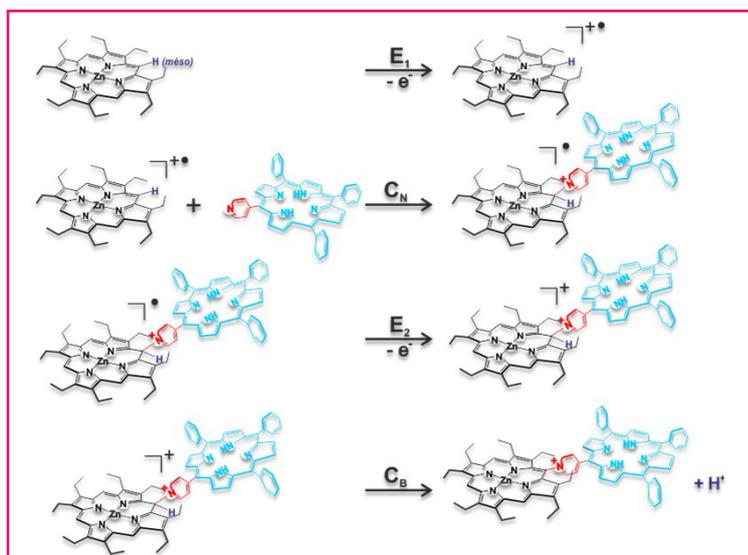


Figure 1 - Mécanisme de type $EC_N EC_B$ de substitution en position *méso* de la β -octaéthylporphyrine de zinc par la 5,10,15-trityl-20-(4-pyridyl)porphyrine.

pendant, il est aussi possible de jouer avec la position de l'atome d'azote pour la formation de dimères linéaires ou couqués obtenus avec des rendements de 87 et 85 % respectivement (figure 3) [5]. La réduction de l'espaceur pyridinium du dimère linéaire est monoélectronique et réversible et est plus facile (azote en position *para*, position 4). Par contre, dans le cas du dimère couqué, la réduction de l'espaceur pyridinium est plus difficile et présente un processus beaucoup moins réversible. On peut expliquer ce comportement par une délocalisation du radical formé lors de la réduction de py^+ pour le dimère linéaire sur le macrocycle porphyrine.

Dans le cas du dimère couqué, le radical ne peut plus se délocaliser sur le macrocycle. De plus, la position 6 (figure 3) n'est pas protégée et peut conduire à des couplages radicalaires expliquant un potentiel de réduction plus cathodique et la faible réversibilité.

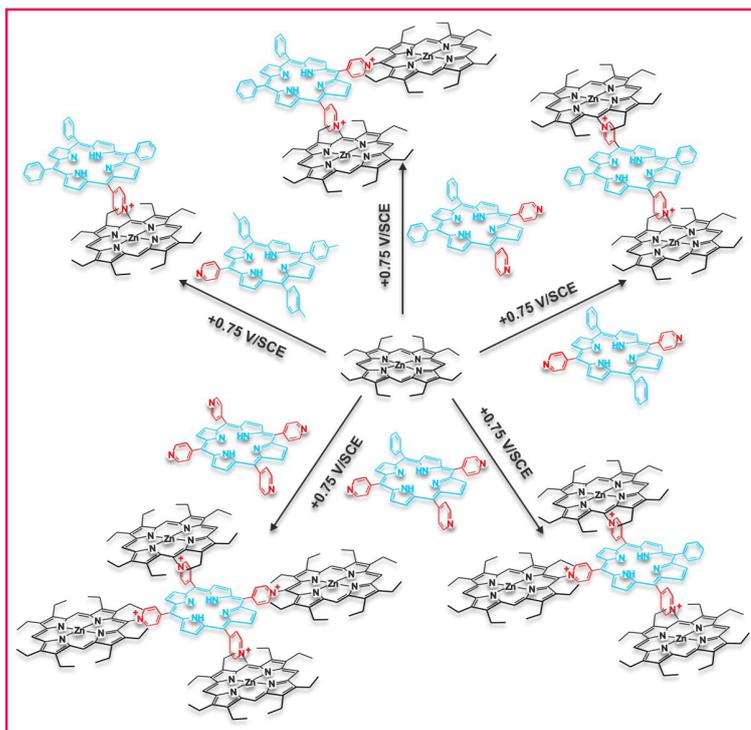


Figure 2 - Électrosynthèse d'un dimère, de trimères, d'un tétramère ou d'un pentamère de porphyrines.

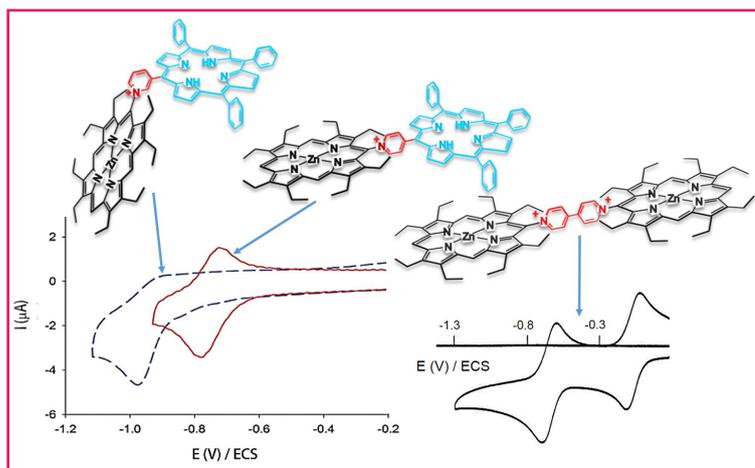


Figure 3 - A) Voltampérométrie cyclique de la réduction de l'espaceur pyridinium des dimères $H_2P-Py^+-ZnOEP$ au premier potentiel d'oxydation. B) Comportement électrochimique de l'espaceur viologène du dimère $ZnOEP-V^{2+}-ZnOEP$.

Dans le cas de dimère obtenu par électro-oxydation de la β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP) en présence de la 4,4'-bipyridine ($ZnOEP-V^{2+}-ZnOEP$), deux réductions mono-électroniques et réversibles successives, comportement redox habituel des viologènes, sont observées (figure 3) [1].

Conclusion

Nous avons mis au point une technique électrochimique simple et originale permettant d'obtenir des systèmes macromoléculaires complexes à base de macrocycles porphyriniques. Cette méthode est basée sur la possibilité d'effectuer des substitutions nucléophiles de bases de Lewis sur des radicaux cations de porphyrines, ces derniers pouvant être électrogénérés par oxydation électrochimique à partir de la porphyrine neutre initiale. Cette méthode électrochimique de couplage de porphyrines a ensuite pu être étendue à la formation de polymères de porphyrines pour des utilisations en photocatalyse (réduction d'ions métalliques) ou la génération de photocourant.

Références

- [1] Giraudeau A., Ruhlmann L., El Kahef L., Gross M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 2969.
- [2] Schaming D., Ruhlmann L., Electrosynthesis processes based on oxidative couplings of porphyrins for the formation of supramolecular assemblies, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 35, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), World Scientific, **2014**.
- [3] Giraudeau A., Lobstein S., Ruhlmann L., Melamed D., Barkigia K.M., Fajer J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrroliumyl- β -octaethylporphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, p. 793.
- [4] Ruhlmann L., Lobstein S., Gross M., Giraudeau A., An electrochemical path toward pentaporphyrins, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 1352.
- [5] Schaming D., Marggi-Poullain S., Ahmed I., Farha R., Goldmann M., Gisselbrecht J.-P., Ruhlmann L., Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 2534.
- [6] Schaming D., Xia Y., Thouvenot R., Ruhlmann L., An original electrochemical pathway for the synthesis of porphyrin oligomers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 1712.
- [7] Ruhlmann L., Giraudeau A., One-pot electrochemical generation of a porphyrin dimer with a bis(diphenylphosphonium)acetylene bridge, *Chem. Comm.*, **1996**, p. 2007.
- [8] Ruhlmann L., Giraudeau A., A first series of dimeric porphyrins electrochemically linked with diphosphonium bridges, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *3*, p. 659.
- [9] Ruhlmann L., Gross M., Giraudeau A., Bisporphyrins with bischlorin features obtained by direct anodic coupling of porphyrins, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 5085.



Laurent Ruhlmann

est professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg*.

* Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/ Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg.
Courriel : lruhlmann@unistra.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique
LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...