

Auto-assemblages linéaires de porphyrines et chimie de coordination

Résumé Les macrocycles tétrapyrroliques, les porphyrines ou leurs dérivés jouent un rôle important dans la nature, notamment dans les processus de collecte et de transfert de l'énergie lumineuse dans les bactéries et les plantes. Inspirés par les structures des antennes photosynthétiques naturelles, les chimistes ont utilisé la chimie de coordination pour assembler des porphyrines de façon bien définie pour générer des propriétés particulières. Cet article décrit la conception et la synthèse d'assemblages linéaires de porphyrines à l'aide de liaisons de coordination. Des études de transferts d'électrons ou d'énergie dans certains systèmes ainsi que quelques exemples de visualisation par des techniques de microscopie sont présentées.

Mots-clés Porphyrine, assemblage linéaire, chimie de coordination.

Abstract Linear self-assemblies of porphyrins and coordination chemistry

Tetrapyrrolic macrocycles, such as porphyrins derivatives, play important functions in Nature, including light harvesting in plants and bacteria. Inspired by the structure of natural photonic antennae, chemists have employed coordination chemistry to arrange porphyrins in well-defined geometries for specific functions. This article describes the use of metal-ligand binding, at either the porphyrin's periphery or at its central metal cation, for the design and synthesis of well-defined linear assemblies. Studies of the energy or electron transfer functions of some of these architectures as well as some examples of their visualization by microscopy techniques are presented.

Keywords Porphyrin, linear assemblies, metal coordination.

Les porphyrines

Les porphyrines sont des dérivés macrocycliques composés de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par des ponts « méthène » (-CH=). Leur structure, représentée sur la figure 1, est extrêmement stable en raison d'un caractère aromatique prononcé à 18 électrons suivant l'enchaînement de liaisons surligné en gras. La cavité centrale permet la complexation de cations métalliques à des degrés d'oxydation variés (Zn(II), Fe(II/III), Co(II/III), Ni(II)...). Leur caractère aromatique prononcé en fait des chromophores dont les coefficients d'absorption, de 30 000 à 300 000 mol⁻¹ L cm⁻¹ suivant les transitions concernées, s'étendent sur la totalité du spectre visible. Cette structure a traversé l'évolution, et dans de nombreux processus du vivant, ces macrocycles sont retrouvés avec des variations touchant les positions β, meso et les insaturations ne participant pas à l'aromaticité (en rouge).

L'implication de ces structures tétrapyrroliques dans la chimie du vivant, des produits organiques fossiles [1] à la photosynthèse [2] en passant par les hémoprotéines [3], a toujours été une source d'inspiration et de motivation dans la conception d'architectures porphyriniques. Alors que la fonction des hémoprotéines provient d'un contrôle fin de la structure protéique aux alentours d'une porphyrine de fer (hème), le fonctionnement de l'appareil photosynthétique requiert la maîtrise de l'arrangement extrêmement précis et quasi linéaire de dérivés porphyriniques, notamment des chlorophylles et/ou des bactériochlorophylles. Avant la fonction de conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, l'appareil photosynthétique effectue une série d'opérations de transport et de transfert optoélectroniques associés à la collecte de photons. Ces photons sont ensuite acheminés jusqu'à un centre réactionnel où s'effectuera la séparation de charges, transformant ainsi l'énergie lumineuse en énergie chimique. Historiquement, bien avant la détermination de la structure cristallographique du centre réactionnel de la photosynthèse

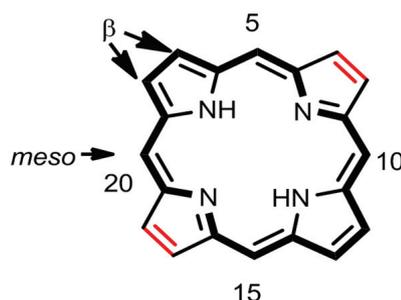


Figure 1 - Structure d'une porphyrine avec ses quatre positions meso en 5, 10, 15 et 20 et ses huit positions β pyrroliques.

[4], la reproduction des propriétés spectrales des composants de l'appareil photosynthétique a motivé la préparation d'édifices comportant plusieurs porphyrines dont l'arrangement dans l'espace, par exemple cofacial [5], était contrôlé. En raison de leurs propriétés intéressantes en électrocatalyse de la réduction de l'oxygène [6], les bis-porphyrines cofaciales ont longtemps été au cœur de l'action, mais comme détaillé plus loin, les résolutions à l'échelle atomique des antennes photosynthétiques végétales [7] et bactériennes [8] (figure 2) ont clairement inspiré la préparation de bis-, puis d'oligoporphyrines linéaires. Ces derniers types d'arrangements, leurs conceptions, synthèses et propriétés, sont au cœur des paragraphes qui suivent.

Du motif discret au motif itératif

Le fonctionnement des antennes photosynthétiques naturelles a très vite fixé aux chercheurs des objectifs ambitieux quant aux temps et aux rendements de transferts d'énergie et d'électron(s). Trois décennies plus tard, le Graal standard consiste à atteindre des vitesses de transfert d'énergie inférieures à quelques centaines de femtosecondes et/ou des rendements quantiques de transfert avoisinant les 100 %.

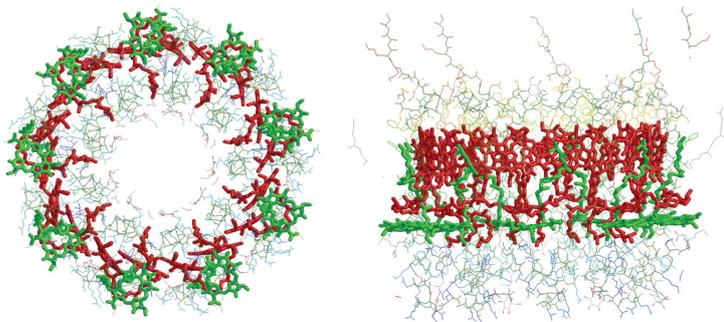


Figure 2 - a) Arrangement des neuf unités chromophores du complexe secondaire LH2 (« Light Harvesting 2 ») dans la membrane vue du côté cytoplasmique montrant les bactériochlorophylles (BChl) B800 en vert et B850 en rouge. b) Arrangement des pigments B800 (vert) et B850 (rouge) liés aux α -apoprotéines (orange) dans l'antenne LH2 de *Rhodospseudomonas acidophila* (reproduction partielle tirée de [8]).

En matière de bis-porphyrines, des approches quasi systématiques comme celles décrites sur la figure 3, issues de la synthèse covalente [9], ont permis de relier respectivement aux théories de Marcus [10], Dexter [11], Förster [12] et Kasha [13] l'influence de la distance, de la nature des liens chimiques entre les chromophores et les orientations de ces derniers sur l'efficacité et la vitesse des transferts optoélectroniques photo-induits.

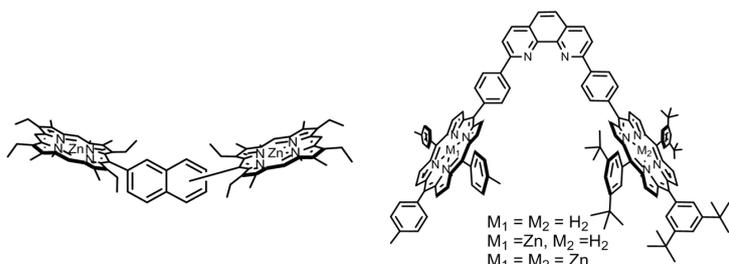


Figure 3 - Deux exemples de bis-porphyrines obliques liées de façon covalente [9], aux géométries et distances inter-chromophores contrôlées. La nature différente des deux porphyrines dans la structure de droite [9b] permet l'introduction contrôlée d'un ou deux cations métalliques.

La conception d'édifices multi-porphyriniques linéaires a rapidement évolué grâce aux informations obtenues à partir des travaux pionniers tels que ceux décrits figure 3. L'étude systématique des transferts d'électrons ou d'énergie dans des diades photochimiques à base de bis-porphyrines a donc permis de dégager les paramètres importants et d'optimiser les interactions électroniques conduisant aux différents types de transferts. Environ dix années plus tard, l'ensemble des informations collectées sur les transferts d'énergie a été résumé dans la synthèse d'un fil moléculaire (figure 4) capable de véhiculer l'énergie lumineuse sur une distance de plusieurs nanomètres avec un rendement de 70 % entre l'entrée d'énergie par le biais d'un difluoro-borodipyrrométhène et l'émission par une porphyrine base libre (dépourvue de métal central) [14].

À nouveau, presque une décennie sépare les deux composés de la figure 4 où celui de droite a été obtenu par une synthèse très élégante faisant appel à un couplage oxydant

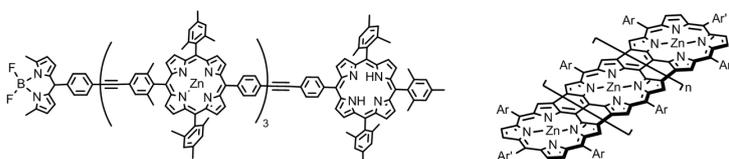


Figure 4 - À gauche : le premier fil de porphyrines conducteur d'énergie photonique obtenu par synthèse multi-étape [14]. À droite : le premier fil de porphyrines coplanaires obtenu par couplage oxydant itératif ($n = 1022$) [15].

électrochimique ou chimique [15]. Ce dernier composé a permis de mettre en évidence des propriétés intéressantes de conduction électronique en raison de la conjugaison étendue des porphyrines dans cette série. La difficulté de synthèse restant un facteur limitant majeur dans les approches covalentes, une seconde décennie a été nécessaire pour qu'un pas soit franchi pour atteindre des structures s'apparentant à des nanomatériaux, au moins sur le plan des propriétés.

Parallèlement à cette évolution dans le domaine des dérivés covalents, l'évolution des connaissances dans la chimie supramoléculaire a très vite donné naissance à une variété importante de dimères de porphyrines construits par assemblage utilisant des interactions faibles. Deux exemples se rapprochant des démarches qui gouvernent notre activité de recherche sont présentés figure 5. Le premier assemblage est obtenu par formation de liaisons hydrogène entre guanine et cytosine. En raison de la spécificité des motifs de reconnaissance, le trimère est la seule structure susceptible d'être formée [16]. On note l'utilisation de trois liaisons faibles pour augmenter la stabilité des associations. De plus, la spécificité des interactions par liaisons « hydrogène » DDA-AAD (D : donneur, A : accepteur) évite les associations parasites. Le second assemblage est obtenu par l'utilisation d'un motif itératif impliquant une liaison de coordination très labile sur du zinc(II) modulée par des liaisons hydrogène inter-brins. Cette dernière interaction favorise également la compacité du système d'antenne [17].

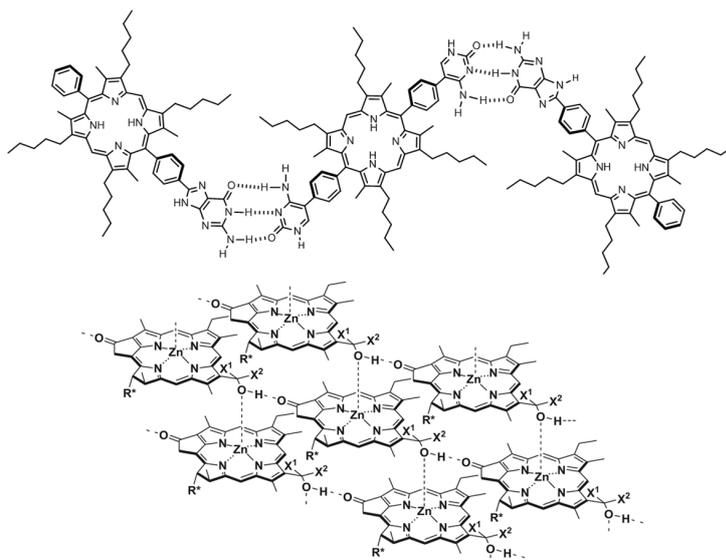


Figure 5 - En haut : un trimère obtenu par reconnaissance de bases nucléiques (liaisons H) [16]. En bas : oligomères obtenus par coordination métallique et ajustés géométriquement par des liaisons hydrogène dans des mimes de bactériochlorophylles c ($R^* = CH_2CH_2COOR$).

Principe du contrôle géométrique

D'une manière générale, la formation de liaisons hydrogène et/ou de liaisons de coordination a connu ces dernières années un essor considérable dans le domaine de l'auto-assemblage, principalement en raison du caractère réversible de ces liaisons. Les paragraphes qui suivent se concentrent sur l'obtention d'assemblages linéaires *via* la coordination autour d'un ou plusieurs cations métalliques (figure 6). Ces liaisons entre les sous-unités pourront être ajustées par la présence d'interactions complémentaires. Une seconde liaison de coordination (chélation) ou une combinaison de liaisons plus faibles (liaisons H, empilement aromatique...) pourra imposer des contraintes géométriques à l'édifice moléculaire [18].

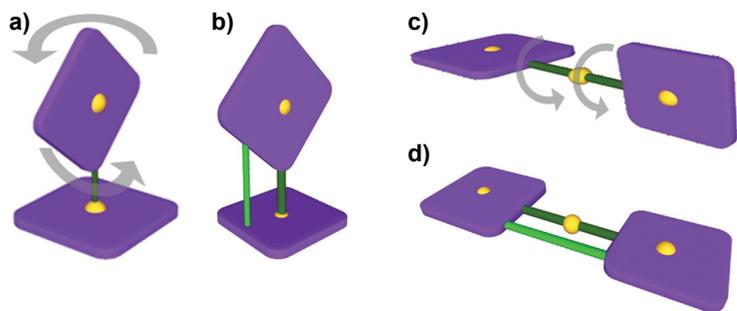


Figure 6 - a) et c) : degrés de liberté résiduels dans le cas d'assemblages faisant appel à une seule liaison de coordination ; b) et d) : contrôle de l'orientation *via* une interaction additionnelle faible.

Sur ce principe, deux stratégies d'assemblage ont été développées au sein de notre équipe. L'une est fondée sur la construction de sites externes de coordination sur des porphyrines, l'autre fait appel aux propriétés particulières d'une porphyrine superstructurée présentant des propriétés spécifiques en reconnaissance moléculaire de ligands axiaux. Le succès dans l'utilisation de ces stratégies pour obtenir des multiporphyrines linéaires, exposé en fin de texte, est fortement lié au contrôle de l'acte élémentaire d'assemblage qui mérite d'être d'abord détaillé dans chaque cas.

Chélation exocyclique

Historiquement, les deux premiers exemples de bis-porphyrines faisant appel à la formation de complexes de coordination exocycliques illustrent les principes détaillés en introduction. Les interactions à l'état fondamental entre les porphyrines complexant l'ion palladium(II) sont faibles (figure 7, à gauche), principalement en raison de la libre rotation autour des liaisons N-Pd [19] et entre les carbones 4 et 4' des pyridines et les carbones *meso* des porphyrines.

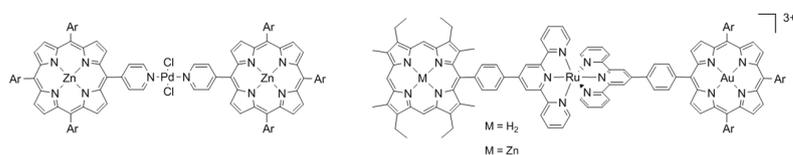


Figure 7 - Deux exemples de bis-porphyrines assemblées par coordination exocyclique de Pd^{II} et de Ru^{III} [19-20].

Même si elle ne résout pas le problème de la rotation libre autour de l'axe liant les trois métaux, au-delà du simple concept de l'assemblage, la stratégie de chélation introduite par le complexe octaédrique de ruthénium (figure 7, à droite) [20], met clairement en avant l'idée d'une rigidification *via* la formation d'un complexe métallique. Il faudra attendre la fin des années 1990 pour voir apparaître le premier complexe trimétallique (figure 8) au sein duquel les interactions électroniques entre deux porphyrines sont fortes [21], puis le début du siècle actuel pour qu'une quantification fiable des interactions entre deux porphyrines soit établie [22].

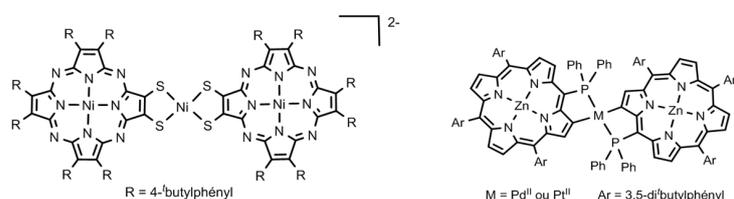


Figure 8 - Bis-porphyrines assemblées par coordination exocyclique bidentate [21] de Ni^{II} et de bis-porphyrines de Zn^{II} assemblées par coordination exocyclique bidentate de Pd^{II} ou Pt^{II} [22].

Les éléments de construction

Bien avant l'existence de l'équipe actuelle, le Laboratoire de chimie des porphyrines, dirigé par H.J. Callot jusqu'en 2008, s'est intéressé aux propriétés de porphyrines portant sur leur périphérie des fonctions énamino-cétones. Dans un premier temps, la synthèse des dérivés carbonylés de porphyrines a été revisitée pour éliminer les étapes risquant d'introduire un caractère aléatoire dans la fonctionnalisation, comme la formylation d'un squelette porphyrinique portant quatre groupements aryle différents. L'approche présentée sur la figure 9 offre l'avantage d'effectuer l'étape à caractère aléatoire au tout début de synthèse. Seule la stœchiométrie permet d'orienter la première étape de condensation catalysée par un acide de Lewis vers la formation de la porphyrine portant un seul benzoate de méthyle en *meso*. Durant cette synthèse multi-étape, le cœur de la porphyrine est protégé par la présence du nickel qui est retiré en fin de séquence.

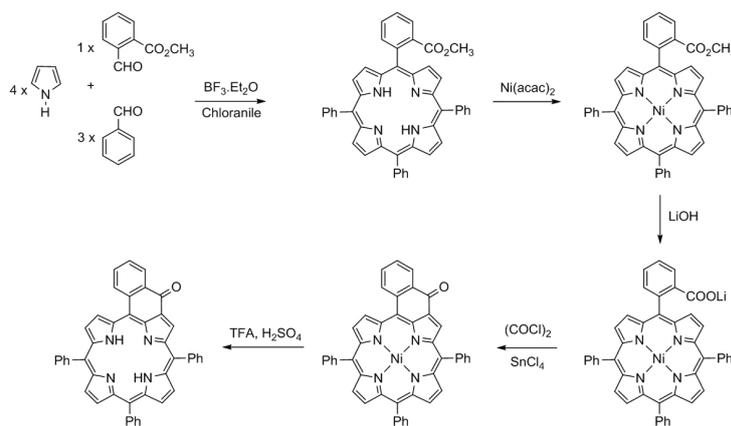


Figure 9 - Voie de synthèse d'un précurseur de la porphyrine comportant un site de coordination externe.

L'assemblage

La proximité du groupement carbonyle ancré sur une position β -pyrrolique offre l'avantage de favoriser la régiosélectivité de l'introduction d'une fonction amine grâce à l'utilisation du réactif dit « de Katritzky » [23] sur la position β -pyrrolique voisine [24]. Une fois la fonction énamino-cétone complétée, un grand nombre de possibilités s'offrent pour l'introduction de cations métalliques soit au cœur des porphyrines, soit à leur périphérie, comme illustré sur la figure 10 [25].

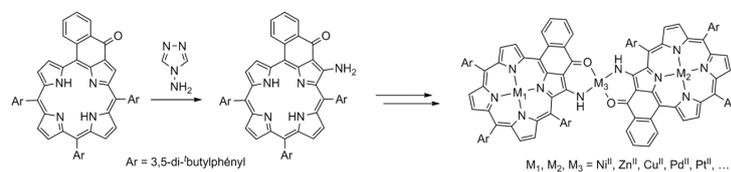


Figure 10 - Construction du site chélatant énamino-cétone et formation de dimères liés par coordination externe [25].

Les voies de synthèse décrites sur les figures 9 et 10 permettent de nombreuses variations [26] et la préparation d'un grand nombre de complexes métalliques dont les propriétés peuvent être ajustées [27]. Pour des raisons de caractérisation en solution, les premiers travaux ont porté sur l'insertion de métaux diamagnétiques afin d'accéder aux techniques de la RMN bidimensionnelle pour confirmer la structure des édifices, notamment la géométrie de coordination sélective en *trans* autour du cation métallique connecteur [28].

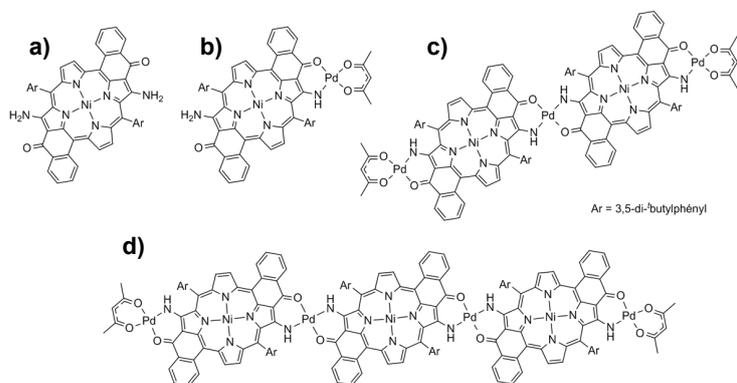


Figure 11 - a) Bloc de construction à motif itératif ; b) bloc mono-protégé ; c) dimère mono-protégé ; d) trimère protégé.

Des dimères aux oligomères

L'introduction de deux sites de coordination externes permet également de générer des motifs itératifs comportant plusieurs porphyrines. Les combinaisons de blocs de construction qui en résultent ne sont alors limitées que par l'imagination des chercheurs et la solubilité des espèces obtenues. À nouveau, les voies de synthèse décrites plus haut permettent des variations des substituants portés par les positions *meso* afin d'augmenter la solubilité en milieu organique, par exemple en introduisant des chaînes alkyles linéaires.

À l'heure actuelle, en solution, les espèces présentées sur la figure 11 permettent déjà d'avoir une idée précise des possibilités d'assemblage [24, 29], et plutôt que d'explorer une variété d'assemblages, il semble plus opportun d'aborder brièvement les modifications des propriétés de ces édifices grâce au couplage à travers le complexe métallique connecteur.

Propriétés physico-chimiques des assemblages

Dès les premières observations, l'extension de conjugaison des porphyrines s'est manifestée au travers d'un déplacement bathochrome des bandes d'absorption dans les spectres optiques. En étudiant l'électrochimie des dimères, l'éclatement de la première vague d'oxydation en deux vagues monoélectroniques a démontré l'existence d'interactions électroniques dès l'état fondamental entre les deux chromophores [24-25, 28].

Des dimères formés d'une porphyrine de zinc(II) et d'une porphyrine base libre (figure 12a) autour d'ions connecteurs tels que Pd(II) ou Pt(II) ont été préparés et leur photochimie étudiée [30]. Les architectures générées contiennent alors deux chromophores aux propriétés différentes, une porphyrine de zinc(II) dont l'état excité S_1 est un bon donneur d'énergie, et une porphyrine base libre, qui est un bon accepteur d'énergie comme indiqué sur la figure 12b (le couple accepteur/donneur est communément appelé « diade » photochimique).

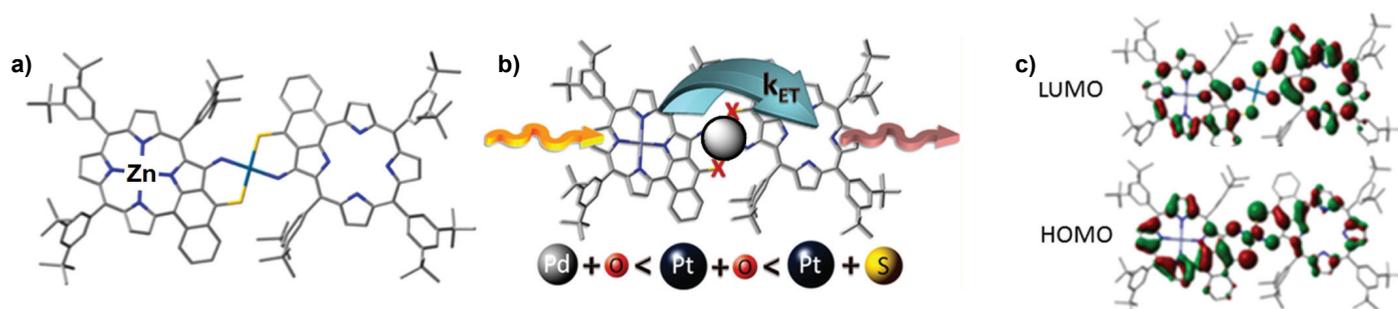


Figure 12 - a) Assemblage d'une diade porphyrine de Zn^{II}/base libre autour d'un ion métallique (Pd^{II} ou Pt^{II}) ; b) résumé des transferts d'énergie ; c) contours des orbitales frontières HOMO et LUMO.

Le couplage électronique fort entre les deux chromophores permet d'observer un transfert d'énergie extrêmement efficace et surtout très rapide entre la porphyrine de zinc(II) excitée et l'accepteur base libre. Ce transfert s'accélère en même temps qu'augmente la participation des orbitales d de l'ion métallique connecteur aux niveaux HOMO (et HOMO + 1)/LUMO (et LUMO + 1) impliquées dans l'échange énergétique (figure 12c) [31].

Coordination axiale

Comme expliqué en introduction, la formation d'une seule liaison de coordination ne suffit pas pour contrôler l'orientation d'une porphyrine par rapport à l'autre. Des assemblages linéaires peuvent être obtenus en utilisant comme motif itératif des (bis-)porphyrines fonctionnalisées avec deux ligands azotés qui pourront occuper les positions apicales libres des ions métalliques centraux d'une autre sous-unité porphyrinique (figure 13) [32].

D'une manière générale, le degré de contrôle sur la morphologie des assemblages est très limité, même dans le cas des dimères de porphyrine liés par coordination d'imidazole (figure 13b). Si la formation des oligomères est très bien mise en évidence par le biais de la chromatographie d'exclusion, leur manipulation et leur observation sur des surfaces par microscopie à force atomique (AFM) sont complexes et peu convaincantes [32b]. La contribution de notre équipe repose sur deux éléments qui sont d'une part, la capacité à synthétiser une porphyrine à anse avec une grande efficacité, et d'autre part, la reconnaissance spécifique d'imidazoles non *N*-substitués par le complexe de zinc de cette porphyrine à anse phénanthroline.

Les éléments de construction

Initialement développée comme modèle synthétique du cytochrome *c* oxydase, la porphyrine à anse phénanthroline décrite sur la figure 14 a été préparée [33]. Pour la dernière étape, qui est une condensation entre le dipyrrométhane et l'anse portant deux fonctions aldéhyde, les rendements sont étonnamment élevés (65-72 %). Ceci permet la préparation de quantités importantes (à l'échelle du gramme) de cette porphyrine en quelques semaines. L'emploi d'une stratégie de synthèse identique avec des précurseurs légèrement différents conduit à l'introduction de groupements méthoxy et permet par la suite de moduler la solubilité en remplaçant les méthyles par des chaînes alkyles plus longues (C₈-C₁₈) [34].

L'assemblage

Une fois métallée au zinc(II), cette porphyrine superstructurée (ZnPorphén) présente des affinités intéressantes pour la coordination axiale des dérivés d'imidazoles non *N*-substitués.

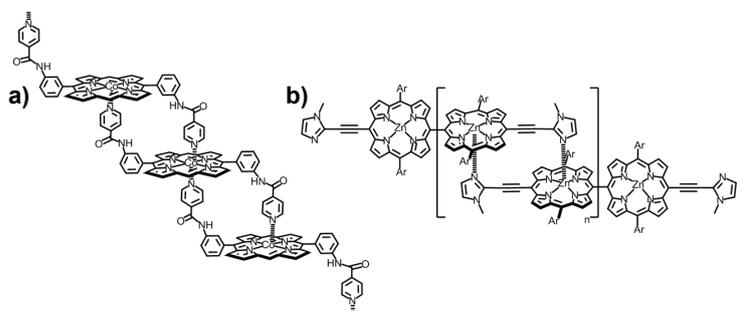


Figure 13 - Exemples d'oligomères de coordination utilisant des porphyrines métallées [32].

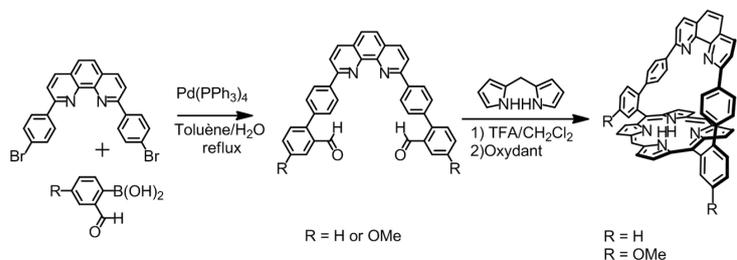


Figure 14 - Synthèse des motifs « porphyrines à anse phénanthroline » [33-34].

En lieu et place de la coordination habituelle des bases azotées sur la face non encombrée de la porphyrine superstructurée, l'imidazole s'insère dans l'anse phénanthroline pour former un complexe d'inclusion [35a]. De multiples structures cristallographiques (figure 15) ont confirmé l'insertion de l'imidazole dans la cavité de l'anse et ont permis d'en souligner le caractère très organisé, le plan de l'imidazole étant toujours normal au plan moyen du macrocycle porphyrinique et au plan de la phénanthroline [35a-b]. Grâce à la combinaison de la liaison de coordination sur le zinc(II), d'une liaison hydrogène avec les azotes de la phénanthroline et des interactions π avec les espaceurs phényle de l'anse, le complexe formé est très stable. La coordination au sein de l'anse conduit à des complexes plus stables d'un à deux ordres de grandeur ($K_a \sim 10^4$ - $10^5 M^{-1}$) par rapport aux complexes formés en liant le *N*-méthylimidazole sur la face ouverte ($K_a \sim 10^3 M^{-1}$) [35b-d]. Ce dernier – ainsi que la pyridine – se coordine exclusivement sur la face ouverte de la ZnPorphen.

La sélectivité de cette coordination a servi d'outil d'assemblage pour des diades porphyriniques (figure 16) capables de transférer l'énergie d'une porphyrine de zinc vers une porphyrine base libre, accepteur d'énergie [36]. Une étude systématique a permis de déterminer la distance optimale pour une communication entre les deux chromophores. Pour des performances proches, les diades utilisant les espaceurs éthylnyle et phényléthylnyle présentent une nette différence dans les

stabilités respectives des édifices en raison de l'encombrement stérique plus important dans le cas de l'espaceur le plus court [36b].

Des dimères aux oligomères

Les deux espaceurs phényléthylnyle et éthylnyle ont été choisis pour la construction d'un motif itératif (figure 17a), avec l'objectif, à terme, de préparer des fils moléculaires, convoyeurs d'énergie lumineuse. Ce motif comprend une porphyrine à anse équipée d'un bras imidazole à l'extrémité d'un espaceur de taille ajustable. De nombreuses variations peuvent être introduites quant à la longueur des chaînes latérales [37a], la taille de l'espaceur [37b] et la nature des chaînes latérales [37a, c-d]. Pour des raisons entropiques, en présence de chaînes alkyles et en milieu organique, des dimères (figure 17b) très stables ($K_a \sim 10^9 M^{-1}$) sont formés préférentiellement à des fils. Afin d'en tirer parti, ce processus de dimérisation en solution a conduit à la préparation de blocs constitutifs comportant deux porphyrines (figure 17c) et l'utilisation d'une stratégie similaire à celle de Kobuke (figure 13b) mentionnée en introduction.

En solution, la solubilité des oligomères diminue rapidement avec la longueur de l'assemblage, rendant impossible la caractérisation des oligomères (figure 17d) comportant plus de quatorze motifs. Il a néanmoins été possible de montrer la dispersion de l'énergie d'excitation le long des fils, l'efficacité de cette dispersion étant directement proportionnelle à la longueur des objets [38]. Dans le cas des oligomères linéaires de grande taille, la difficulté de caractérisation des assemblages en solution peut être compensée par une caractérisation à l'état solide. La visualisation de la morphologie des nano-objets est possible grâce à des techniques de microscopies en champ proche. Si dans le cas de la coordination externe, les résultats prometteurs n'ont pas encore été publiés, la formation d'oligomères par coordination axiale étudiée par AFM est décrite ci-après.

La surface : support actif d'observation

En microscopie AFM, la surface d'observation peut jouer un rôle, suivant la nature des objets qu'on souhaite y observer. Dans le cas d'objets linéaires, le cas le plus fréquent est celui d'objets formés en solution qui sont déposés sur un support solide par évaporation de goutte ou par distribution centrifuge. Ces méthodes de dépôt font simplement appel à l'interaction molécule-surface pour assurer la présence de molécules sur le support d'observation. Lorsque les molécules d'intérêt sont capables de développer des interactions plus fortes avec le substrat, l'évaporation de goutte et le trempage sont les méthodes préférées. Dans le premier cas, en l'absence

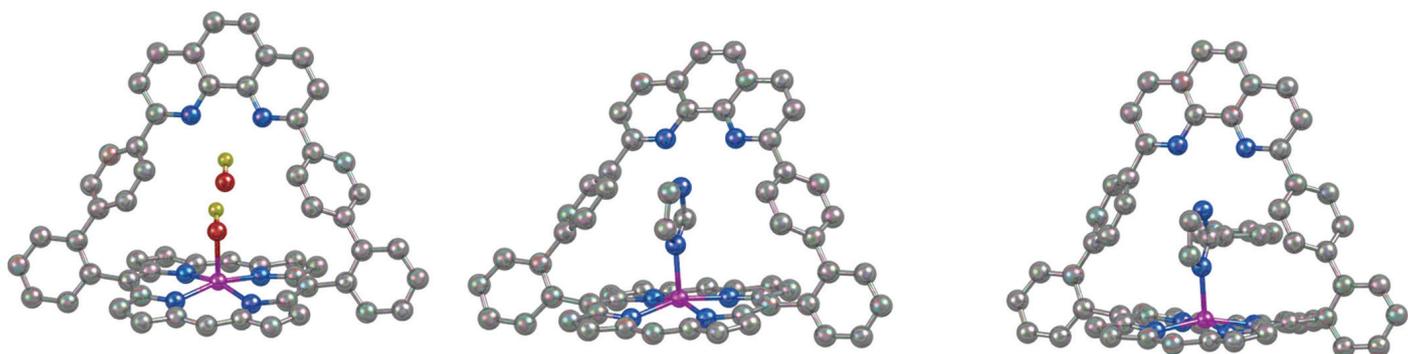


Figure 15 - Structures aux rayons X de la porphyrine de zinc(II) à anse phénanthroline (à gauche) et de ses complexes d'inclusion avec l'imidazole (au centre) et le 2-phénylimidazole (à droite).

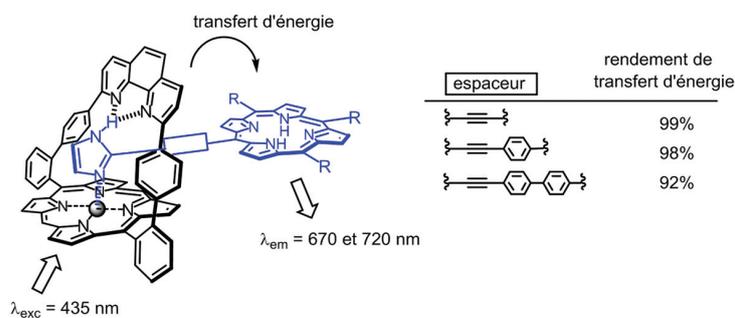


Figure 16 - Modulation systématique de la distance donneur-accepteur dans une diade photochimique. La porphyrine de Zn^{II} excitée transfère son excitation vers la porphyrine non métallée (base libre) [36b].

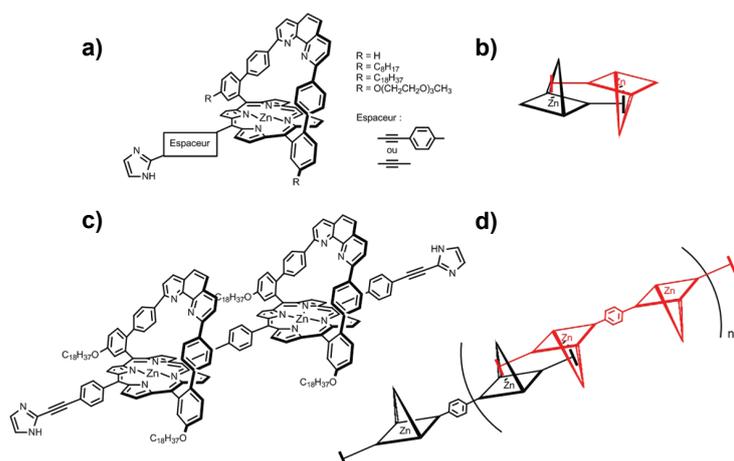


Figure 17 - Ensemble des motifs itératifs construits sur une porphyrine à anse.

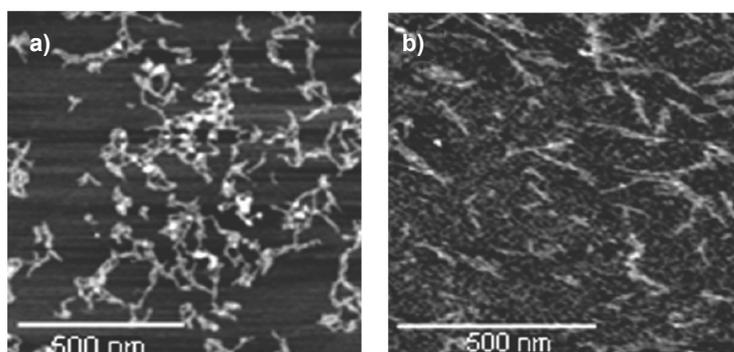


Figure 18 - Fils de porphyrines observés sur mica, assemblés a) dans le THF et b) dans la pyridine [46].

d'interactions spécifiques molécule-surface, les images obtenues seront une photographie instantanée des objets présents en solution, sans organisation. Dans le second cas, en présence d'interactions molécule-surface, les images peuvent différer selon que l'expérimentateur laisse ou non le temps à ces interactions d'avoir lieu [39]. Dans les deux cas, la rationalisation des morphologies des édifices en fonction des conditions de dépôt et de croissance permet de déchiffrer l'algorithme d'assemblage des nano-objets.

Assemblages en solution observés sur surface

Cette démarche a naturellement été appliquée aux assemblages dont la formation en solution était établie par d'autres techniques de caractérisation, ce qui est le cas des oligomères de bis-porphyrines (figure 17c-d). Dans ce cas, la formation des assemblages par coordination d'imidazole dans la cavité définie par la phénanthroline est ralentie *via* l'utilisation d'un solvant coordinant capable de rentrer en concurrence avec la fixation de l'imidazole sur le zinc dans la porphyrine. Les images de la figure 18 montrent que les objets obtenus par

dépôt et évaporation d'une goutte dans le cas du tétrahydrofurane diffèrent de ceux obtenus dans la pyridine par la longueur et l'agrégation latérale. Le fait que le solvant le plus compétiteur de la coordination de l'imidazole sur le zinc fournisse les objets les plus longs peut sembler contre-intuitif, mais la présence de pyridine permet également une meilleure solubilité des espèces assemblées et permet à l'assemblage des objets de se prolonger dans le temps [38].

Assemblages sur surface (AFM)

Suivant sa nature, par exemple hydrophobe ou hydrophile, la surface d'un support d'observation peut modifier les interactions molécule-surface avec les éléments de construction qu'on y dépose et ainsi influencer la formation d'un assemblage. Si ces interactions sont maîtrisées, elles peuvent, et doivent, être intégrées à la boîte à outils utilisée pour la programmation de l'étape d'auto-assemblage.

• Surfaces hydrophobes

Quand les motifs itératifs de la figure 17a dissous dans l'acétone à une concentration submicromolaire sont déposés sur le HOPG (« highly oriented pyrolytic graphite »), de petits assemblages linéaires sont observés (figure 19a). Ceux-ci sont formés à partir de la faible quantité de monomères présents en solution, piégés par les interactions hydrophobes entre les porphyrines et la surface du graphite. La présence de monomères est donc primordiale pour la croissance des fils et son piégeage sur la surface permet de s'affranchir de l'influence de l'entropie qui, en solution, conduit à la formation de dimères [37a]. Au fil des expérimentations et des modifications synthétiques, la formation des édifices linéaires a pu être optimisée et décryptée dans sa chronologie. Une fois obtenus, les monomères sont mis en solution dans le solvant d'étude et déposés à des concentrations micromolaires sur une surface. Seul le HOPG conduit à la formation de fils lorsque les chaînes latérales sont grasses (C8 à C18). Si le solvant d'étude, comme le méthylcyclohexane, interagit avec les chaînes latérales, l'organisation est lente et des îlots de fils uniques peuvent être observés (figure 19b). L'assemblage et l'organisation procèdent en premier lieu par l'adsorption des porphyrines sur la surface du graphite. Plus les chaînes sont courtes et plus leur interaction avec la surface est perturbée par le solvant d'étude, plus les monomères sont mobiles sur la surface et l'assemblage par coordination peut avoir lieu. Seule l'interaction des chaînes aliphatiques avec le réseau hexagonal du HOPG impose la linéarité des fils [40].

Si le solvant perturbe peu les chaînes mais solubilise les porphyrines, la formation de fils uniques est trop rapide pour être observée et des objets correspondant à des faisceaux de fils sont obtenus, certains dépassant le micron (figure 19c) [37b]. La compréhension du rôle prépondérant joué par la surface dans la formation d'espèces linéaires de grande longueur a permis de programmer le même type d'assemblées sur une surface hydrophile comme des oxydes métalliques [37c] ou du mica [37d].

Perspectives

À l'heure où l'électronique moléculaire et la préparation de matériaux par des voies dites « bottom-up » sont d'actualité, les matériaux π -conjugués sont au cœur de l'action. Les structures fonctionnelles dérivées de porphyrines apparaissent le plus souvent comme complexes tant au niveau de leur

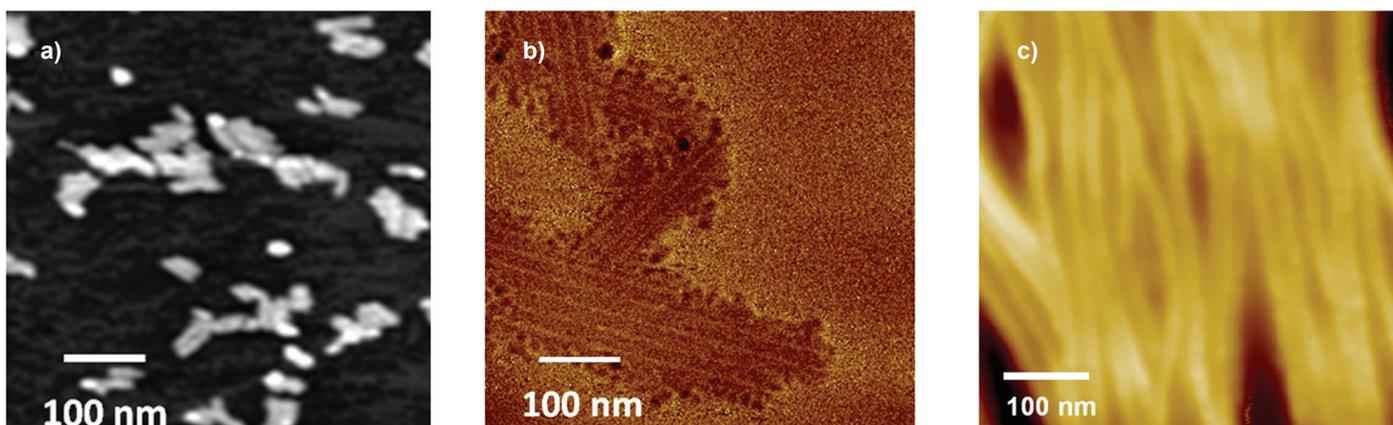


Figure 19 - Fils de porphyrines observés sur HOPG : a) espaceur phényléthynyle, chaînes C_{12} dans l'acétone [37a] ; b) espaceur éthynyle, méthylcyclohexane, recuit préalable dans la pyridine, incubation 30 min [37d] ; c) espaceur éthynyle, CH_2Cl_2 , recuit préalable dans la pyridine, incubation 12 h [37b].

synthèse qu'au niveau de leur étude et des structures comme les pérylènes diimides ou les coronènes leur sont préférées [41]. Dans ce contexte, l'ensemble de ces travaux montre qu'il est possible de préparer des fils moléculaires de morphologie très contrôlée à partir d'éléments itératifs relativement simples en utilisant les concepts de la chimie supramoléculaire et de l'auto-assemblage. Si les structures moléculaires utilisées restent relativement complexes à préparer, l'efficacité des stratégies de synthèse employées permet néanmoins d'effectuer des études à caractère systématique qui pourront conduire à la compréhension et la rationalisation des propriétés optoélectroniques de multi-porphyrines inspirées des appareils photosynthétiques végétaux et bactériens. Ces travaux montrent également que les interactions molécule-surface vont occuper une place prépondérante dans le contrôle de la structure fine et des propriétés des nanomatériaux à base de molécules, tout matériau moléculaire étant destiné à être incorporé dans des composants *via* un dépôt sur une surface.

[1] Treibs A., Chlorophyll- und Hämin-Derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten, *J. Lieb. Ann. Chem.*, **1935**, 517, p. 172.
 [2] Cogdell R.J. *et al.*, The structural basis of light-harvesting in purple bacteria, *FEBS Lett.*, **2003**, 555, p. 35.
 [3] Pauling L., The oxygen equilibrium of hemoglobin and its structural interpretation, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1935**, 21, p. 186.
 [4] Deisenhofer J., Epp O., Miki K., Huber R., Michel H., Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of *Rhodospseudomonas viridis* at 3 Å resolution, *Nature*, **1985**, 318, p. 618.
 [5] Kagan N.E., Mauzerall D., Merrifield R.B., A novel cyclophane system, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, p. 5484.
 [6] Chang C.K., Liu H.Y., Abdalmuhdi I., Electroreduction of oxygen by pillared cobalt(II) cofacial diporphyrin catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p. 2725.
 [7] Kühlbrandt W., Wang D.N., Fujiyoshi Y., Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography, *Nature*, **1994**, 367, p. 614.
 [8] McDermott G. *et al.*, Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria, *Nature*, **1995**, 374, p. 517.
 [9] a) Osuka A., Maruyama K., Synthesis of naphthalene-bridged porphyrin dimers and their orientation-dependent exciton coupling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, p. 4454 ; b) Noblat S., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Synthesis of an oblique bis-porphyrin system containing a 1,10-phenanthroline spacer, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, p. 5829.
 [10] Marcus R.A., On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, p. 679.
 [11] Dexter D.L., A theory of sensitized luminescence in solids, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, p. 836.
 [12] Förster T., Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys. Rev.*, **1948**, 2, p. 55.
 [13] Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A., The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, p. 371.
 [14] Wagner R.W., Lindsey J.S., A molecular photonic wire, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9759.

[15] Yoon D.H. *et al.*, Electrical conduction through linear porphyrin arrays, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 11062.
 [16] Sessler J.L., Wang B., Harriman A., Photoinduced energy transfer in associated, but noncovalently-linked photosynthetic model systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 704.
 [17] Balaban T.S., Tamiaki H., Holzwarth A.R., Chlorins programmed for self-assembly, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, 258, p. 1.
 [18] Weiss J., Koepf M., Wytko J.A., *Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials*, J.W. Steed, P.A. Gale (eds), John Wiley & Sons, **2012**, p. 2115-2148.
 [19] Drain C.M., Lehn J.-M., Self-assembly of square multiporphyrin arrays by metal ion coordination, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 2313.
 [20] Collin J.P., Harriman A., Heitz V., Odobel F., Sauvage J.-P., Multistep electron transfer in a porphyrin-ruthenium(II) bis(terpyridyl)-porphyrin triad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 5481.
 [21] Baumann T.F., Barrett A.G.M., Hoffman B.M., Porphyrazine binaries: synthesis, characterization, and spectroscopy of a metal-linked trinuclear porphyrazine dimer, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, p. 5661.
 [22] Matano Y. *et al.*, Effects of carbon-metal-carbon linkages on the optical, photophysical, and electrochemical properties of phosphametallacycle-linked coplanar porphyrin dimers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 1825.
 [23] Katritzky A.R., Laurenzo K.S., Alkylaminonitrobenzenes by vicarious nucleophilic amination with 4-(alkylamino)-1,2,4-triazoles, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, p. 3978.
 [24] Richeter S. *et al.*, Preparation, mass spectrometry and electrochemical studies of metal connected porphyrin oligomers, *J. Porphy. Phthalocyanines*, **2002**, 6, p. 423.
 [25] Richeter S., Jeandon C., Gisselbrecht J.-P., Ruppert R., Callot H.J., Syntheses and optical and electrochemical properties of porphyrin dimers linked by metal ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 6168.
 [26] Richeter S., Jeandon C., Kyritsakas N., Ruppert R., Callot H.J., Preparation of six isomeric bis-acylporphyrins with chromophores reaching the near-infrared *via* intramolecular Friedel-Crafts reaction, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 9200.
 [27] Richeter S., Jeandon C., Ruppert R., Callot H.J., A modular approach to porphyrin oligomers using metal ions as connectors, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 266.
 [28] Richeter S. *et al.*, Synthesis of new porphyrins with peripheral conjugated chelates and their use for the preparation of porphyrin dimers linked by metal ions, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 251.
 [29] Callot H.J., Ruppert R., Jeandon C., Richeter S., *Meso-aryl-β-pyrrolic positions interactions in meso-tetraarylporphyrins: flat arylporphyrins and building blocks for oligoporphyrins*, *J. Porphy. Phthalocyanines*, **2004**, 8, p. 111.
 [30] Abdelhameed M. *et al.*, Ultrafast energy transfer in a Pd(II)-bridged bisporphyrin dyad, *Chem. Commun.*, **2014**, p. 14609.
 [31] Dekkiche H. *et al.*, Metal linkage effects on ultrafast energy transfer, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 10484 ; Dekkiche H. *et al.*, Ultrafast singlet energy transfer in porphyrin dyads, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 10329.
 [32] a) Haycock R.A., Hunter C.A., James D.A., Michelsen U., Sutton L.R., Self-assembly of oligomeric porphyrin rings, *Org. Lett.*, **2000**, 2, p. 2435 ; b) Ogawa K., Kobuke Y., Formation of a giant supramolecular porphyrin array by self-coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 4070.
 [33] Wytko J.A., Graf E., Weiss J., A highly rigid capped porphyrin, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, p. 1015.
 [34] Koepf M., Melin F., Jaillard J., Weiss J., Synthesis of a highly soluble superstructured phenanthroline strapped porphyrin, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 139.

[35] Froidevaux J. *et al.*, Side selection of the fifth coordinate with a single strapped zinc(II) porphyrin host: full characterization of two imidazole complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 12362; b) Paul D. *et al.*, Induced fit process in the selective distal binding of imidazoles in zinc(II) porphyrin receptors, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, p. 3779; c) Brandel J., Trabolsi A., Melin F., Elhabiri M., Weiss J., Recognition of imidazoles by strapped zinc(II) porphyrin receptors: insight into the induced-fit mechanism, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, p. 9534; d) Brandel J. *et al.*, Molecular tools for the self-assembly of bisporphyrin photodyads: a comprehensive physicochemical and photophysical study, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 3743.

[36] a) Paul D., Wytko J.A., Koepf M., Weiss J., Design and synthesis of a self-assembled photochemical dyad based on selective imidazole recognition, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, p. 3699; b) Leray I. *et al.*, Photodynamics of excitation energy transfer in self-assembled dyads: evidence for back transfer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, p. 280.

[37] a) Koepf M., Wytko J.A., Bucher J.-P., Weiss J., Surface-tuned assembly of porphyrin coordination oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 9994; b) Rauch V., Wytko J.A., Takahashi M., Kikkawa Y., Kanesato M., Weiss J., Dynamic assembly of porphyrin wires trapped on a highly oriented pyrolytic graphite surface, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, p. 1998; c) Rauch V. *et al.*, Self-organized porphyrin arrays on surfaces: the case of hydrophilic side chains and polar surfaces, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2014**, *18*, p. 67; d) Rauch V. *et al.*, Trapping nanostructures on surfaces through weak interactions, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 13437.

[38] Koepf M. *et al.*, Highly linear self-assembled porphyrin wires, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, p. 6073.

[39] Koepf M., Chérioux F., Wytko J.A., Weiss J., 1D and 3D surface-assisted self-organization, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, p. 2872.

[40] Abdel-Mottaleb M.M.S. *et al.*, Self-assembly of tetrathiafulvalene derivatives at a liquid/solid interface-compositional and constitutional influence on supramolecular ordering, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 4601.

[41] Voir par exemple: Yoshida Y. *et al.*, Conducting p columns of highly symmetric coronene, the smallest fragment of graphene, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 6023.

Jennifer A. WYTKO et **Romain RUPPERT** sont chargés de recherche au CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg.

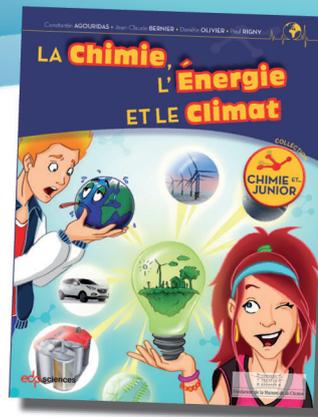
Christophe JEANDON est maître de conférences, Université de Strasbourg.

Jean WEISS* est directeur de recherche au CNRS, équipe Chimie des ligands à architectures contrôlées, Institut de Chimie de Strasbourg.

* jweiss@unistra.fr



La collection ludique et pédagogique



Fondation de la Maison de la Chimie

edp sciences

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr