

PROPRIETES PHOTOCHEMIQUES DE LA TETRAPHENYLPORPHYRINE LIBRE ET METALLE

Marie Le Cornec^a, Corentin Reynaud^b

^a *Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay*

^b *Université Paris-Sud*

Les porphyrines sont des molécules à structures cycliques impliquées dans le transport du dioxygène. Elles entrent dans la composition de l'hémoglobine et tiennent donc une place importante dans le métabolisme respiratoire. Les propriétés physiques de ces structures naturellement fluorescentes en font également des fluorophores de choix pour marquer des réactifs biologiques (anticorps, nucléotides...) ainsi que des photo-sensibilisateurs intéressants pour la production d'oxygène singulet. Notre étude s'est spécifiquement intéressée à la Tétraphénylporphyrine (TPP) et à 3 dérivés métallés (CuTPP, NiTPP et FeTPP). Dans un premier temps, les propriétés d'absorbance et de fluorescence de ces 4 composés ont été déterminées et confrontées au modèle de Gouterman à 4 orbitales afin de comprendre leur comportement vis-à-vis de la lumière. D'autre part, des mesures de fluorescence résolue en temps ont été menées sur la TPP et la CuTPP afin de sonder leur état singulet excité et ainsi justifier leur emploi comme photo-sensibilisateur. Dans cette optique d'employer la TPP et ses dérivés métallés pour produire de l'oxygène singulet, nous avons mis en place la synthèse de bromation de la CuTPP en CuTPPBr₈ afin de favoriser le phénomène de conversion intersystème. Des expériences résolues en temps permettant de sonder l'état triplet de la TPP, CuTPP et CuTPPBr₈ doivent encore être menées afin de déterminer l'influence de la métallation et de la bromation sur le rendement de formation d'oxygène singulet.



Etude d'une porphyrine

Photoélectrostimulation

Introduction

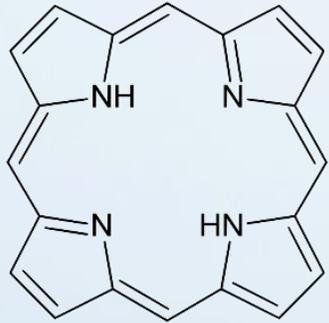


Figure 1: Motif commun à toutes les porphyrines

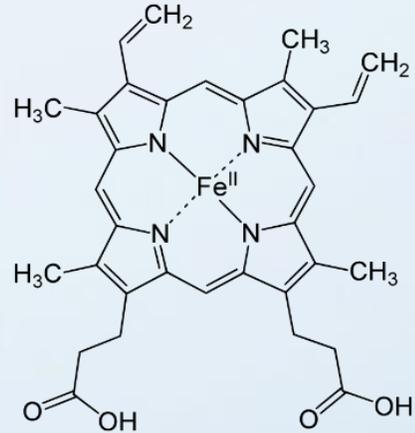


Figure 2: Hème b contenu dans l'hémoglobine

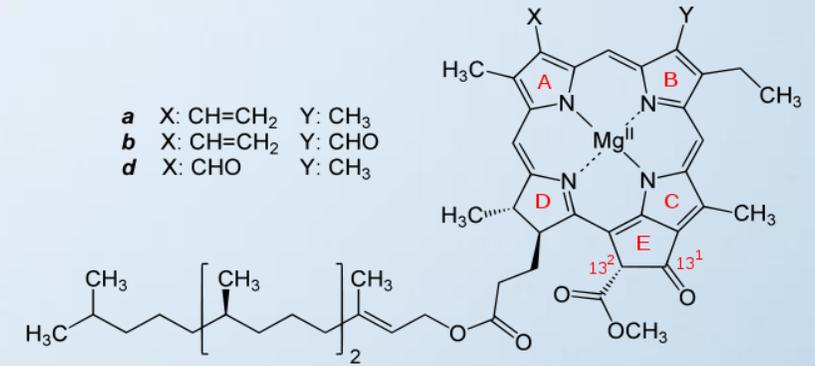


Figure 3: Structures de différentes chlorophylles (a,b,d)

Intérêts des porphyrines :

- Nombreuse fonctions dues à la variété des métaux qui peuvent se lier dans la «poche»
- Fluorophores
- Marqueurs de réactifs biologiques
- Peuvent servir en thérapie

Introduction

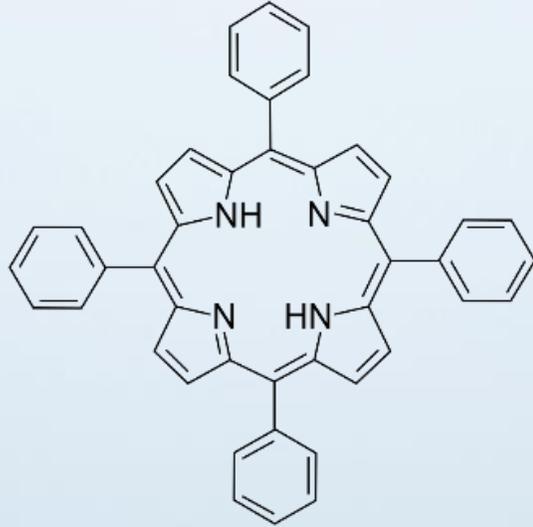


Figure 4: TPP

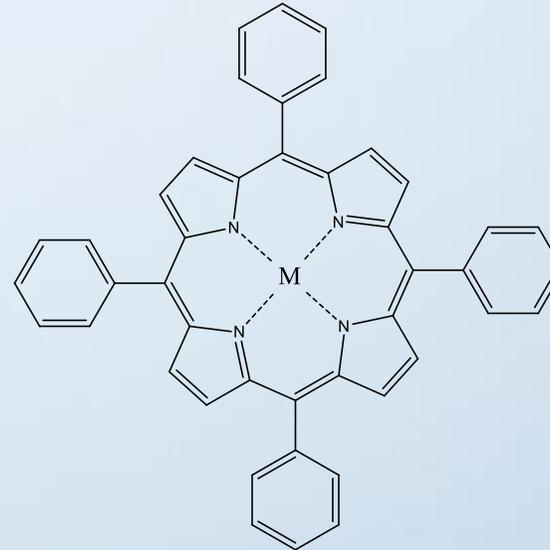


Figure 5 : TPP métallée; $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$

Objectif :

Etude des propriétés d'absorption et d'émission de la tétraphénylporphyrine (TPP) et effet de la métallation sur ces propriétés

I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée



Figure 6: TPP dans le toluène

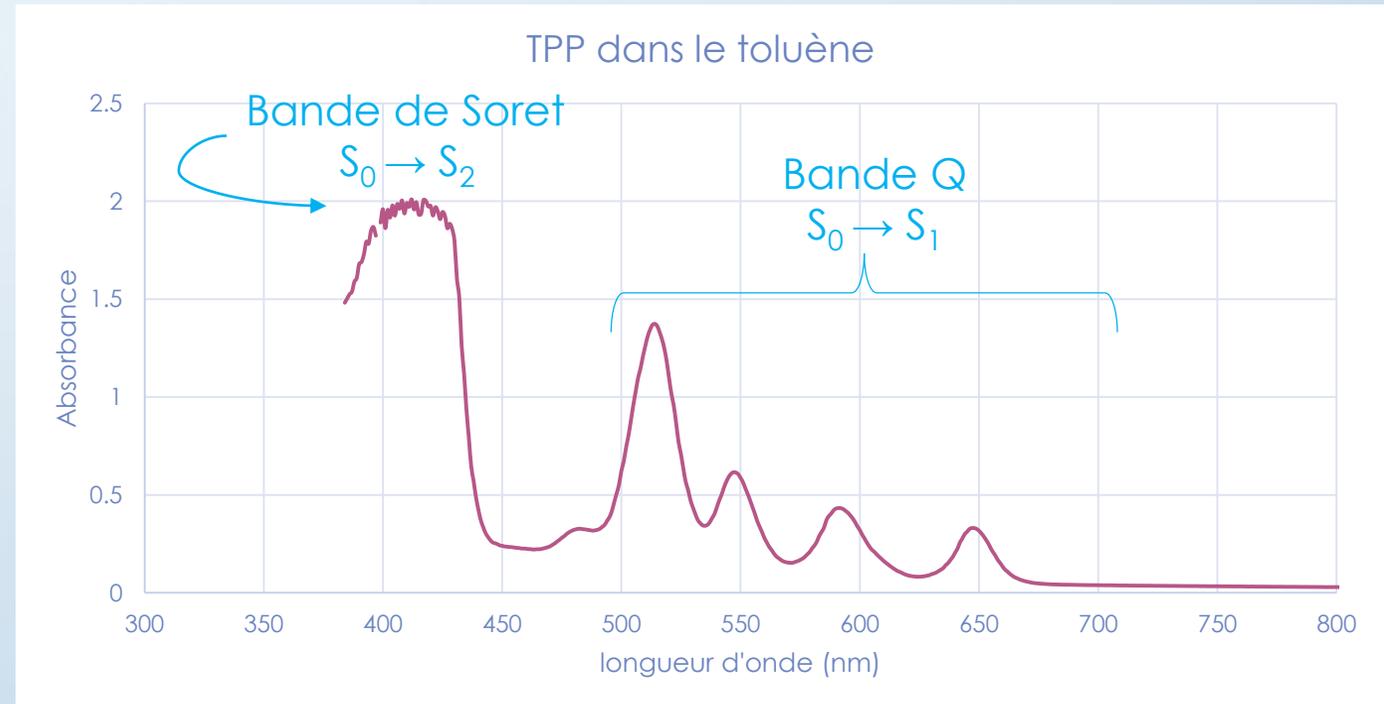


Figure 7 : Absorbance de la solution de TPP dans le toluène

I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée

Comparaison des spectres d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée :

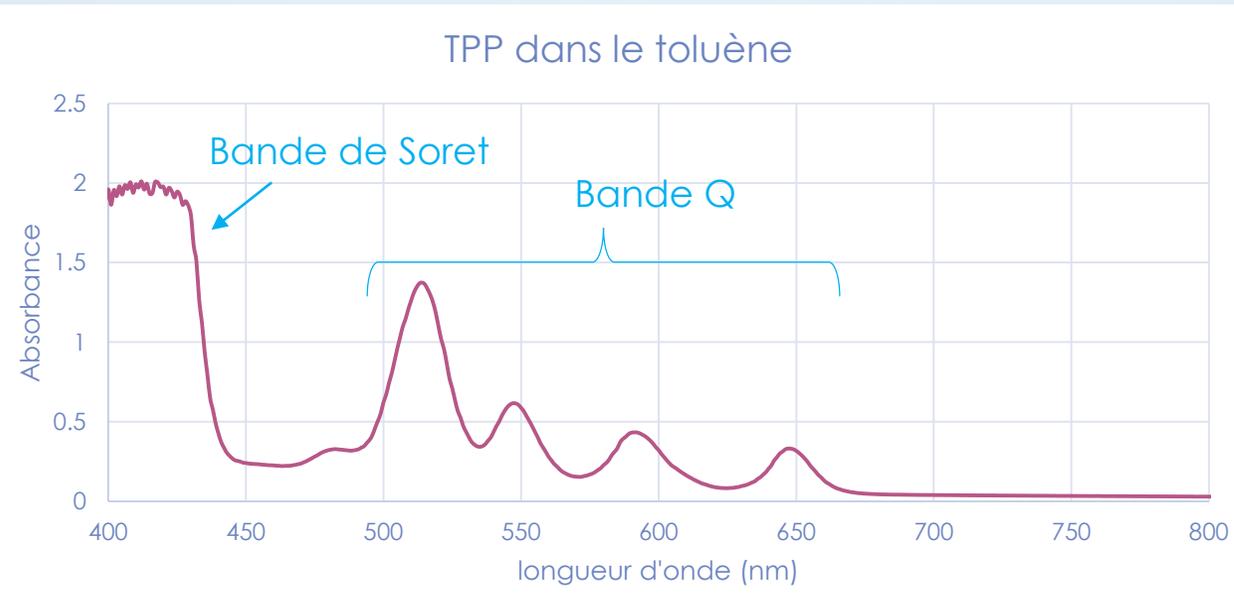


Figure 7 : Absorbance de la solution de TPP dans le toluène

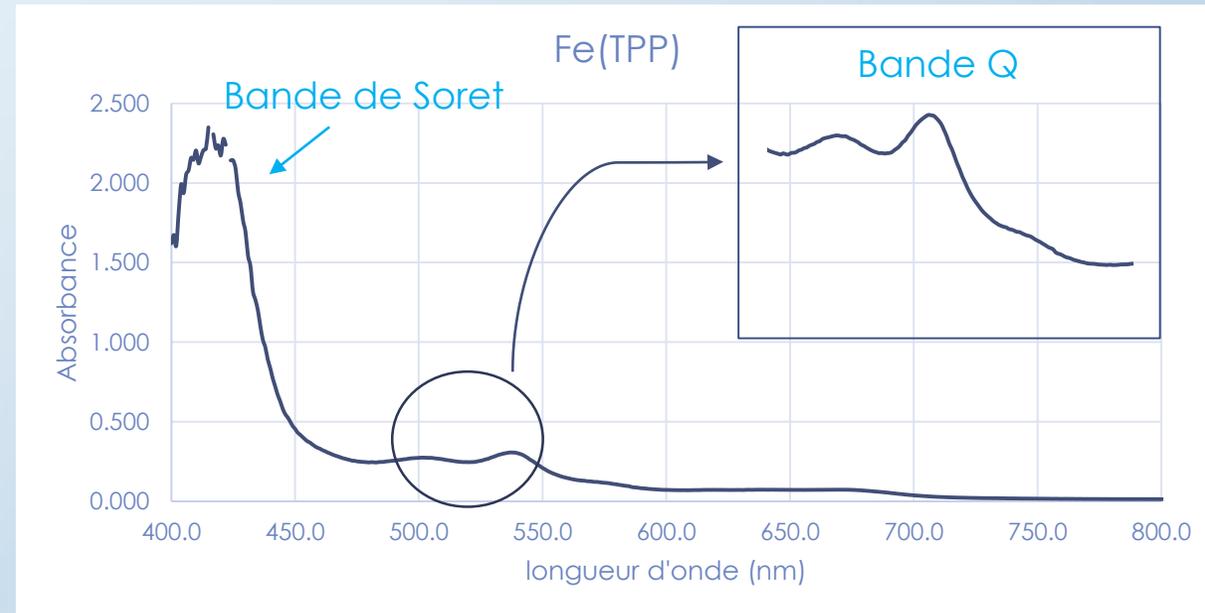


Figure 8 : Absorbance de la solution de Fe(TPP) dans le toluène

I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée

Origine des bandes sur les spectres d'absorption des porphyrines :

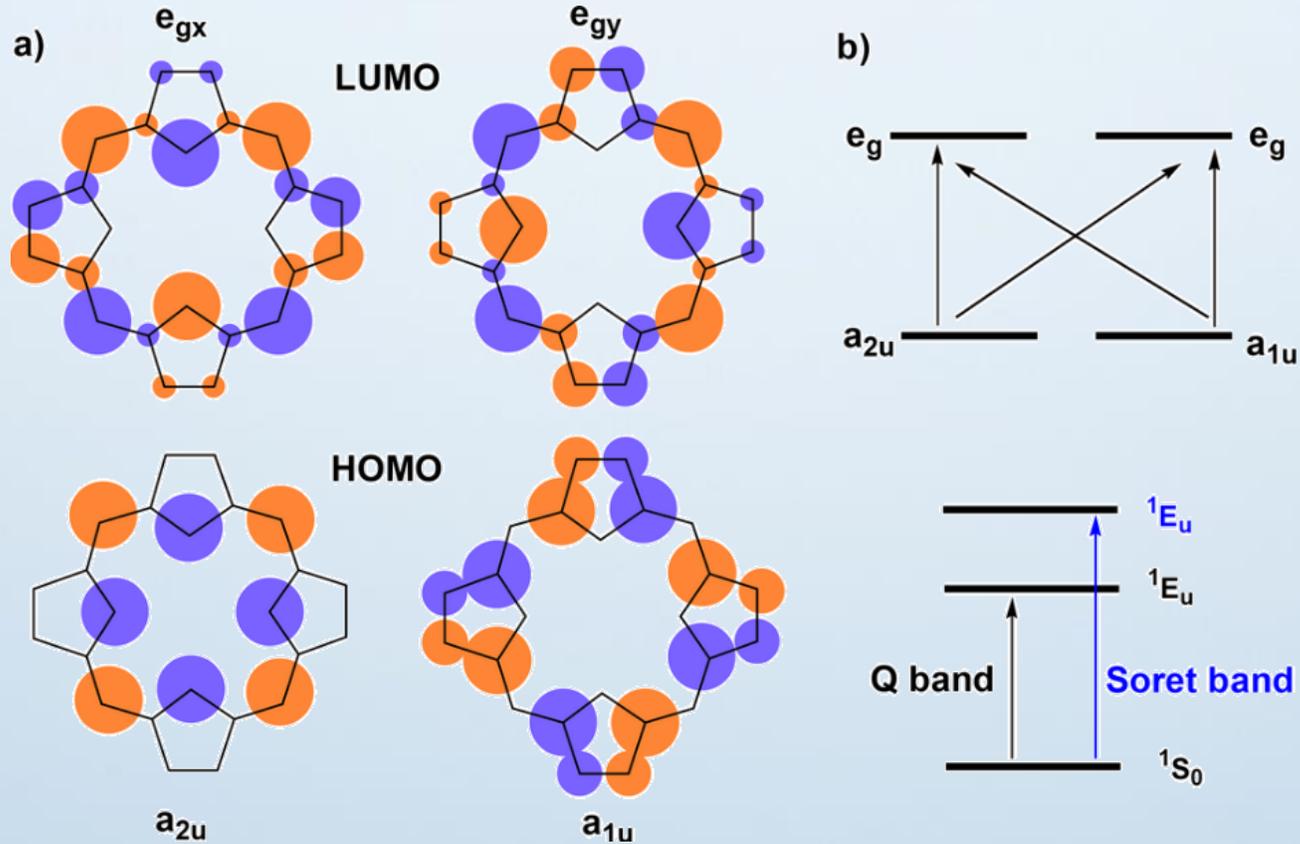
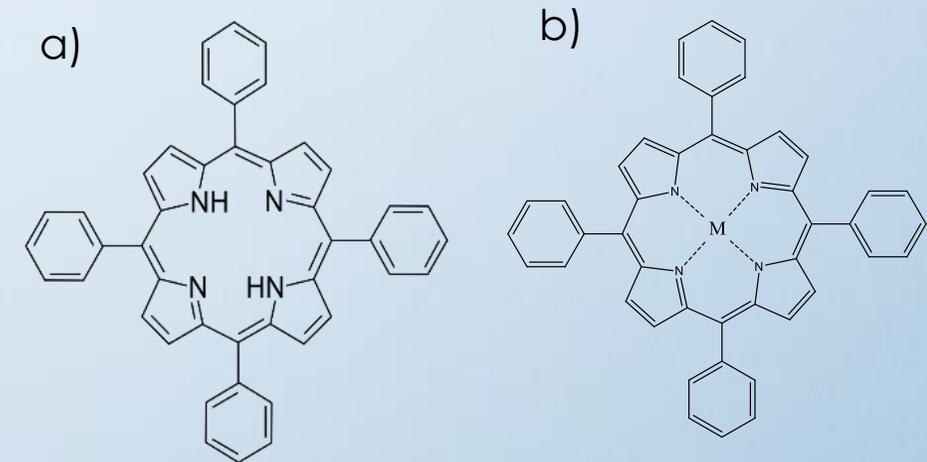


Figure 9 : Modèle de Guterman à 4 orbitales

a) Orbitales frontières de la porphyrine

b) Transitions à l'origine des bandes (Soret et bande Q)



I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée

Effets de la métallation:



Figure 11: 1. Solution de TPP dans le toluène,
2. Solution de Cu(TPP) dans le toluène,
3. Solution de Fe(TPP) dans le toluène,
4. Solution de Ni(TPP) dans le toluène

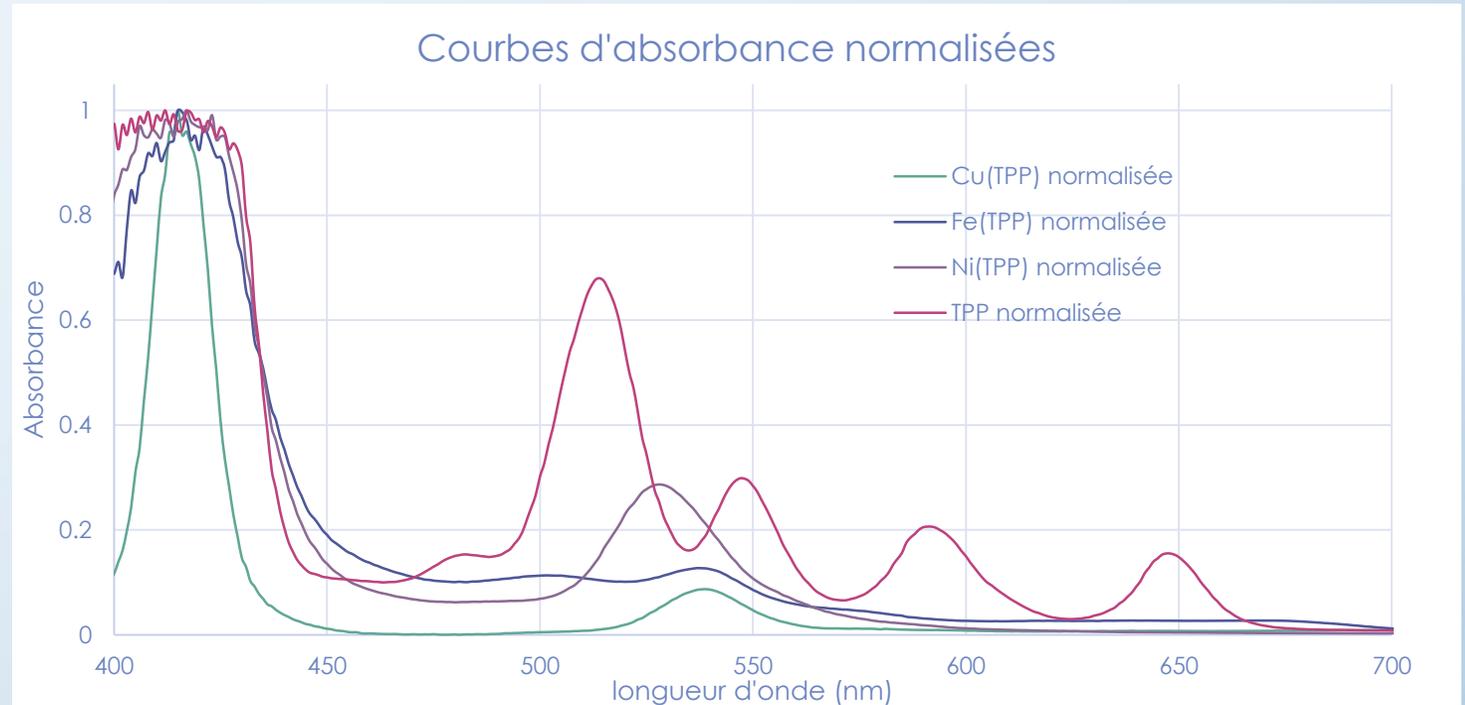
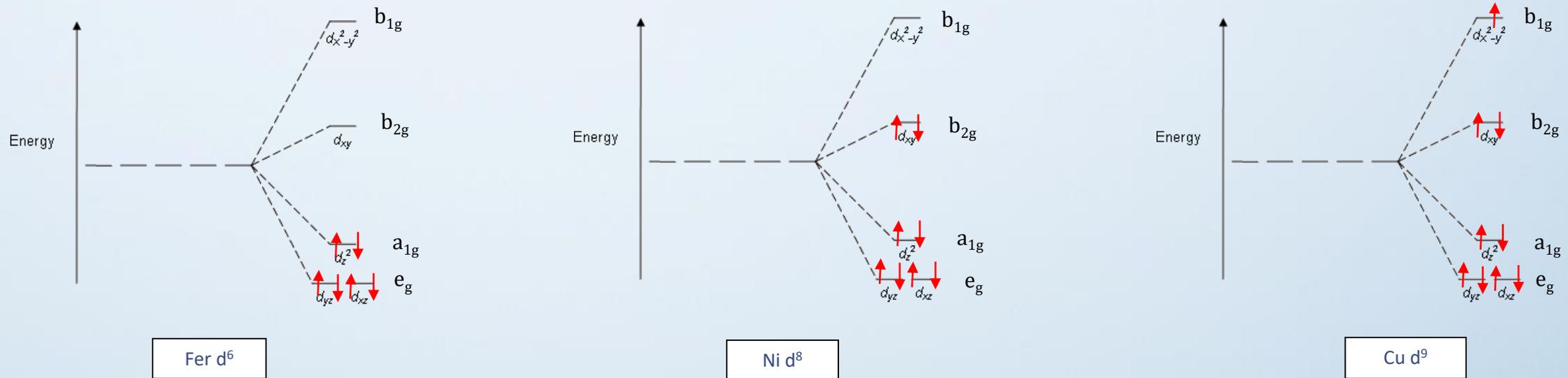


Figure 12: Courbes d'absorbance des différentes porphyrines étudiées

On considère le centre de la bande Q :

- TPP seule : 582.5 nm
 - Cu(TPP) : 540 nm (d^9)
 - Ni (TPP) : 527 nm (d^8)
 - Fe(TPP) : 519.5 nm (d^6)
- Décalage hypsochrome
qui corrèle avec le degré
 d^n du métal

I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée



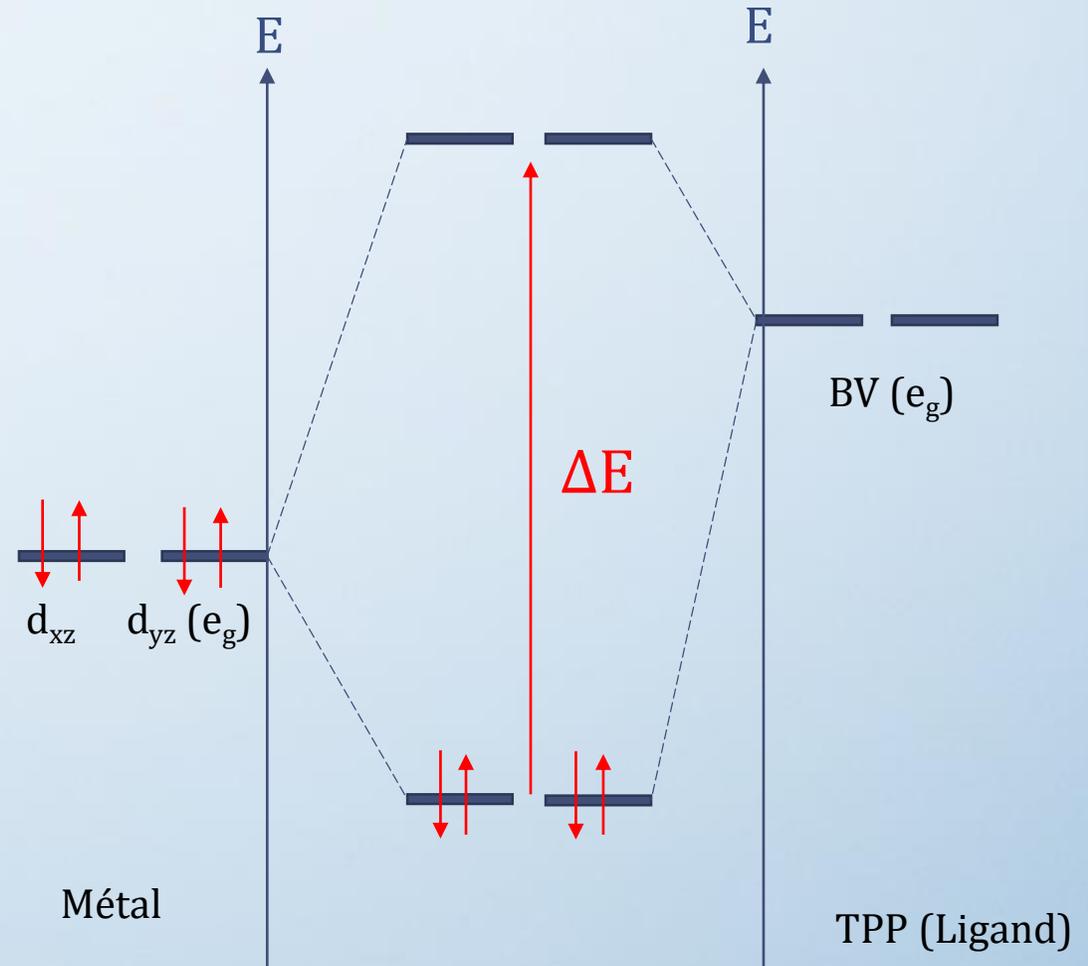
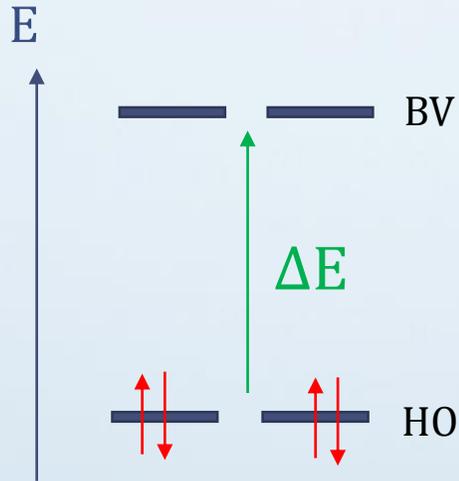
Les HO de la TPP sont a_{1u} et a_{2u} et les BV sont e_g donc les seules OA du métal pouvant interagir avec la TPP sont les d_{yz} et d_{xz}

Plus on ajoute des e^- sur les autres OA d du métal, moins le décalage **hypsochrome** est important :

- TPP seule : 582.5 nm
 - Cu(TPP) : 540 nm (d^9)
 - Ni (TPP) : 527 nm (d^8)
 - Fe(TPP) : 519.5 nm (d^6)
- ↓

λ diminue donc ΔE augmente

I. Etude des propriétés d'absorption de la TPP libre et de la TPP métallée



TPP libre : la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se fait à une énergie $E = \frac{h\nu}{\lambda}$.

TPP métallée : les OA de même symétrie interagissent :
 on a apparition d'une transition ayant une énergie $E' = \frac{h\nu}{\lambda'} > E = \frac{h\nu}{\lambda}$.
 On observe un décalage hypsochrome.

II. Etude des propriétés d'émission de la TPP libre et de la TPP métallée

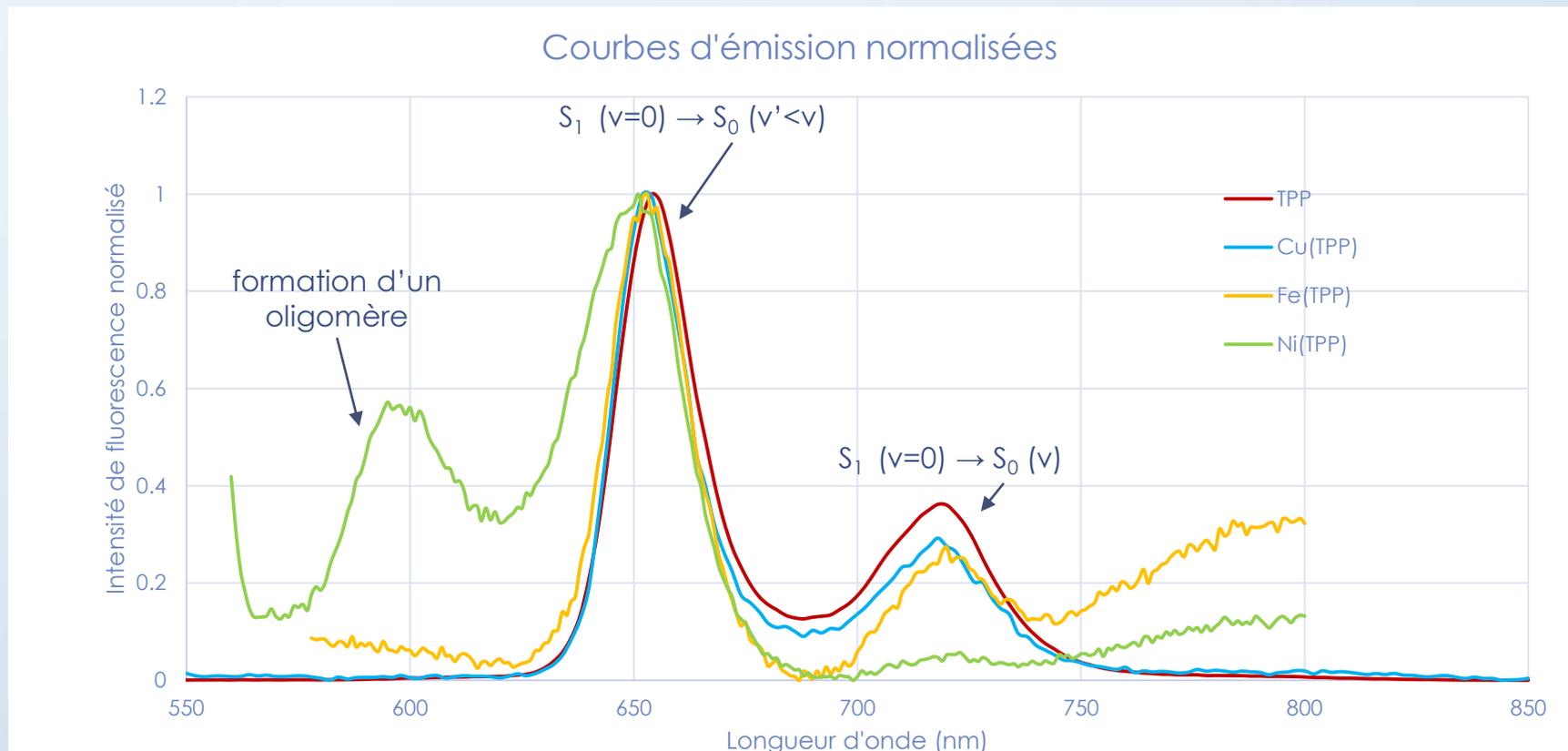


Figure 13: Courbes d'émission normalisées des différentes porphyrines étudiées

- Conversion interne $S_2 \rightarrow S_1$ rapide
- La fluorescence est détectée seulement partir de l'état S_1
- Deux transitions dues à la rigidité du composé (transition vers deux états vibrationnels différents)

II. Etude des propriétés d'émission de la TPP libre et de la TPP métallée

Calcul du rendement quantique :

$$\Phi_f = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

On peut utiliser l'équation suivante :

$$\Phi_f(x) = \Phi_f^0 \frac{1-10^{A_0}}{1-10^{A_x}} \frac{S_x}{S_0} \left(\frac{n_x}{n_0}\right)^2$$

Avec :

- x : grandeur désignant l'espèce étudiée, 0 désignant la référence
- Φ_f le rendement quantique de fluorescence, on a $\Phi_f^0 = 0.11$
- A absorbance à la longueur d'onde d'excitation $\lambda=540\text{nm}$, on $A_0=0.435$, $A_x=0.094$
- S l'intégrale sous les bandes d'émissions, on a $S_0=11016$, $S_x=519.1$
- n le coefficient de réflexion du solvant, ici $n_x=n_0$ (on est toujours dans le toluène)

Remarque : Les mesures sur la référence et le composé x doivent être faites dans les mêmes conditions expérimentales.

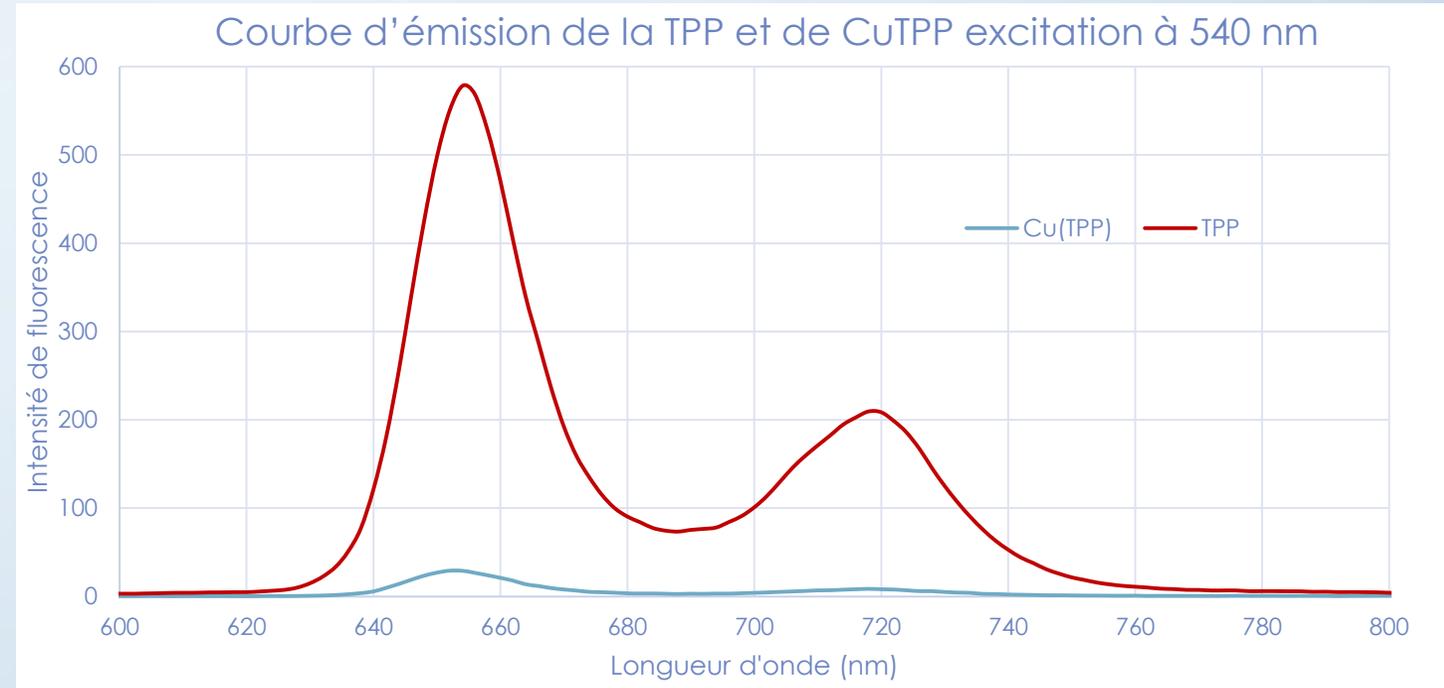


Figure 14: Courbes d'émission de la TPP et de Cu(TPP)

II. Etude des propriétés d'émission de la TPP libre et de la TPP métallée

Calcul du rendement quantique :

$$\Phi_f = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

On peut utiliser l'équation suivante :

$$\Phi_f(x) = \Phi_f^0 \frac{1-10^{A_0}}{1-10^{Ax}} \frac{S_x}{S_0} \left(\frac{n_x}{n_0}\right)^2$$

On trouve :

$$\Phi_f(\text{Cu(TPP)}) = 0.016$$

Valeurs expérimentales :

- $\Phi_f^0 = \Phi_f(\text{TPP}) = 0.11$
- $\Phi_f(\text{Zn(TPP)}) = 0.033$
- $\Phi_f(\text{Mg(TPP)}) = 0.15$

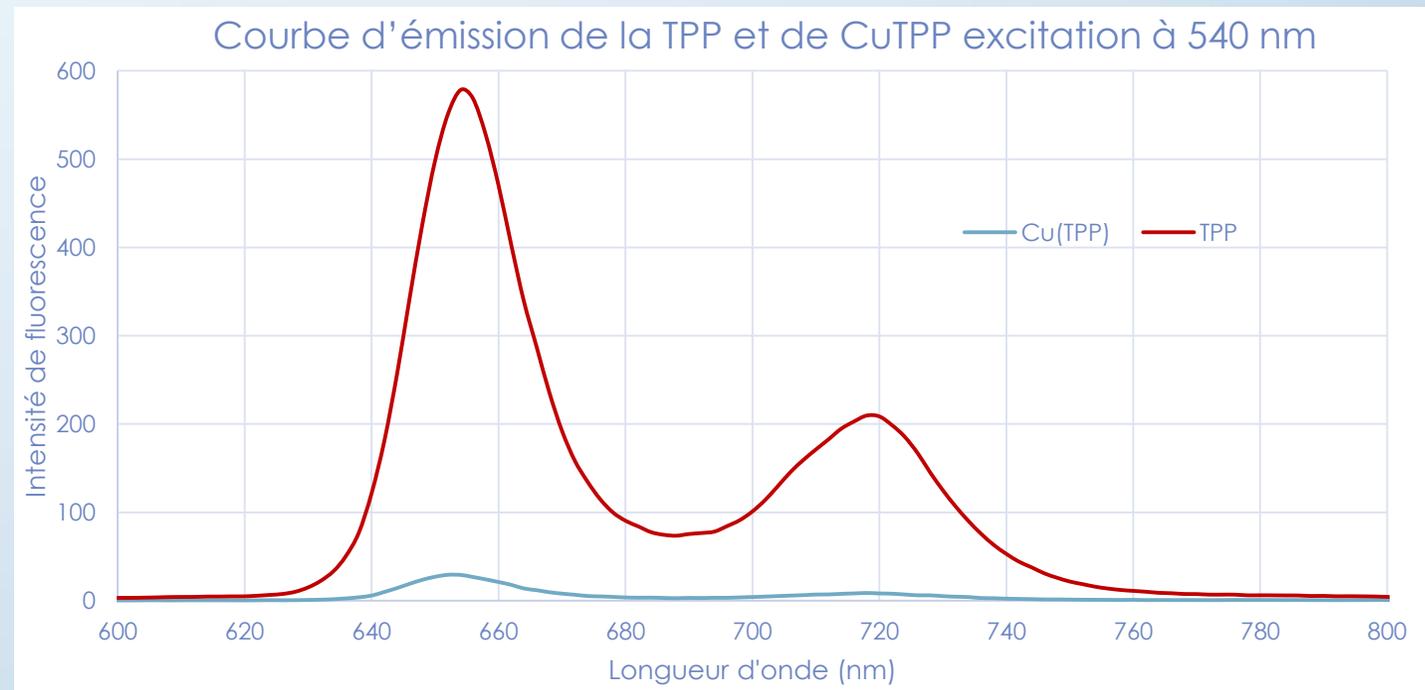


Figure 14: Coubes d'émission de la TPP et de la CuTPP

III. Fluorescence résolue en temps

But : suivre l'évolution temporelle d'une population excitée.

Méthode : comptage à photon unique.

Principe : on chronomètre le temps entre l'impulsion d'excitation et l'émission du photon unique de fluorescence. On peut remonter à la durée de vie de fluorescence.

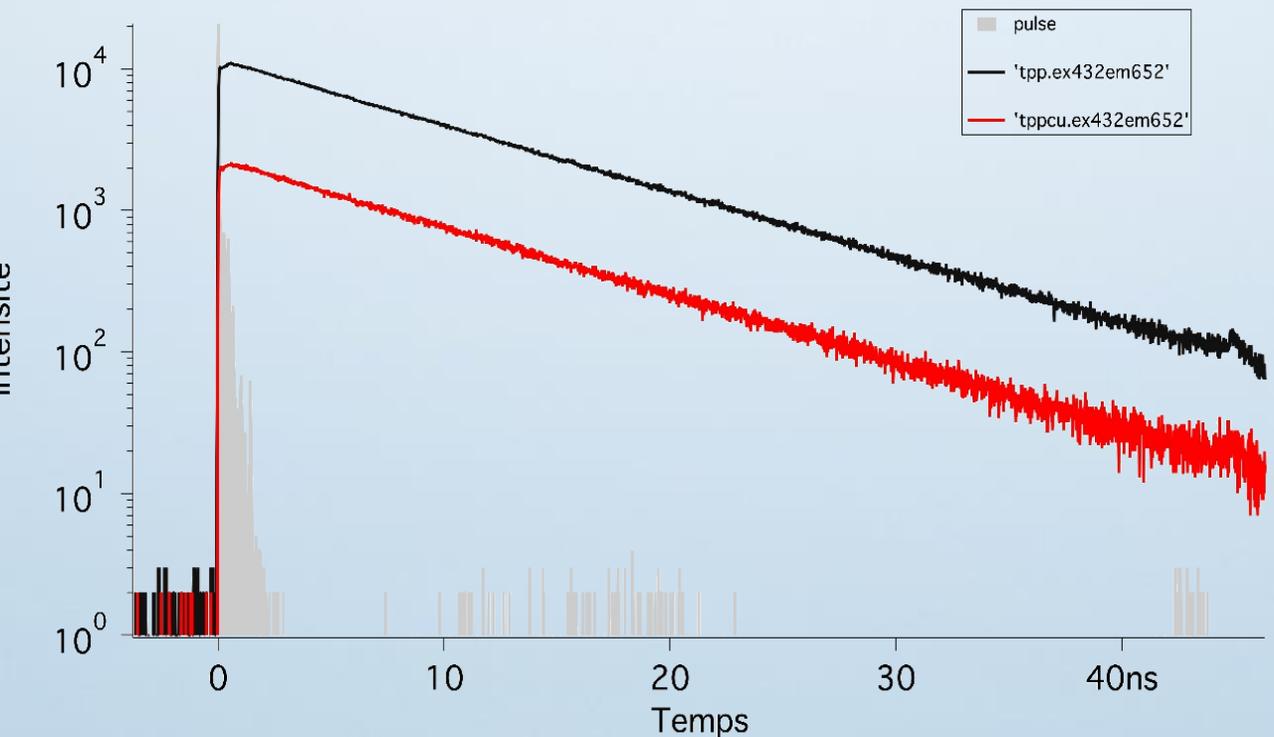


Figure 15 : Spectre de fluorescence résolue en temps de la TPP et de Cu(TPP)

Dans notre cas la fluorescence est émise d'un seul état excité S_1 .

La désactivation de cet état peut être décrite par l'équation :

$$\text{Or : } \frac{dn(t)}{dt} = -kn(t) \quad \text{et : } I(t) \propto -\frac{dn(t)}{dt}$$

$$\text{donc : } I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

durée de vie de fluorescence

$$\text{De plus : } \tau = \frac{1}{k_r + \sum k_{nr}} = \frac{1}{k} \quad \text{et : } \Phi_f = \frac{k_r}{k} \quad \text{donc : } \frac{\Phi_f}{\tau} = k_r$$

Bilan : connaissant Φ_f et τ , on remonte à k_r et $\sum k_{nr}$

III. Fluorescence résolue en temps

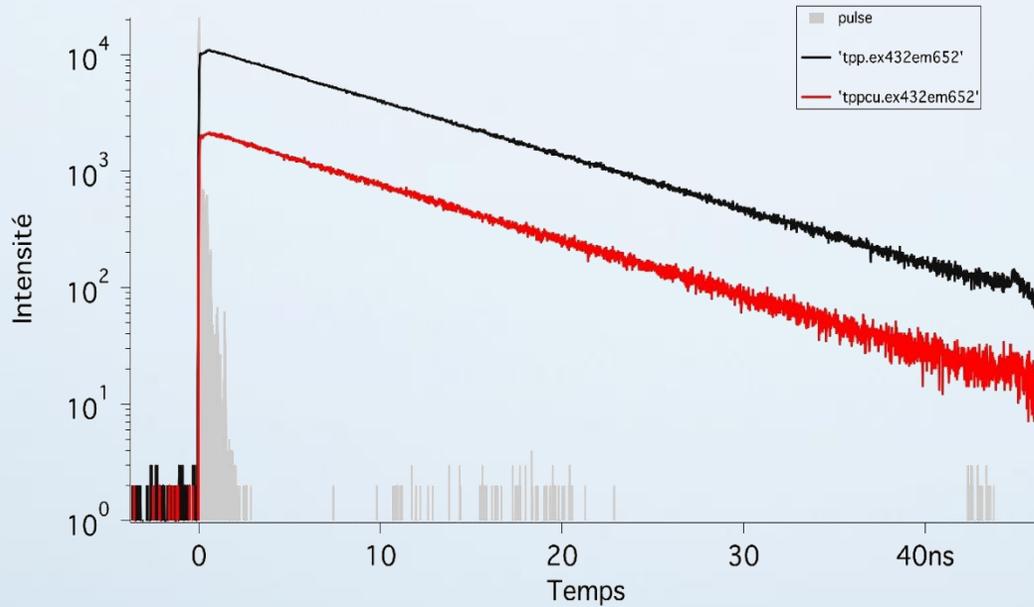


Figure 15 : Spectre de fluorescence résolue en temps de la TPP et de Cu(TPP)

Les spectres de fluorescence résolue en temps donnent :

- $\tau(\text{TPP})=9.3 \text{ ns}$
- $\tau(\text{Cu(TPP)})=9.03 \text{ ns}$

Sachant que :

- $\Phi_f(\text{TPP})=0.11$
- $\Phi_f(\text{Cu(TPP)})=0.016$

Pour la TPP :

$$k_r = \frac{\Phi_f}{\tau} = 0.12 \text{ ns}^{-1}$$

$$\tau_r = 84.5 \text{ ns}$$

$$\Sigma k_{nr} = \frac{1 - \tau k_r}{\tau} = 0.095 \text{ ns}^{-1}$$

Pour Cu(TPP)

$$k_r = \frac{\Phi_f}{\tau} = 0.0018 \text{ ns}^{-1}$$

$$\tau_r = 564.4 \text{ ns}$$

$$\Sigma k_{nr} = \frac{1 - \tau k_r}{\tau} = 0.11 \text{ ns}^{-1}$$

Conclusion

Ce qui a été réalisé :

- Etude des spectres d'absorption de la TPP libre
- Effet hypsochrome dû à la métallation
- Etude des spectres d'émission
- Détermination du rendement quantique de Cu(TPP)
- Spectroscopie résolue en temps
- Détermination des constantes de vitesses radiatives et non radiatives de Cu(TPP) et TPP

Ce qui est envisagé :

- Effet d'un greffage d'atome sur le cycle de la TPP (bromation) : étude des spectres d'absorption, d'émission et de spectroscopie résolue en temps
- Etude de la formation O_2 singulet via des porphyrines

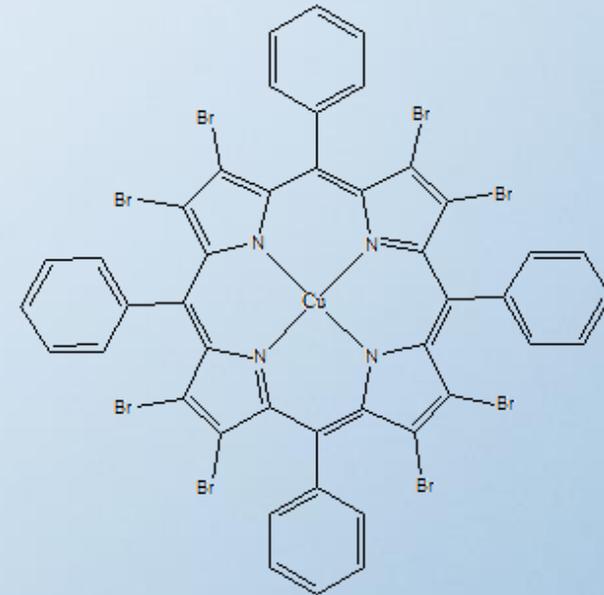


Figure 16 : Cu(TPP) bromée



Merci pour votre attention

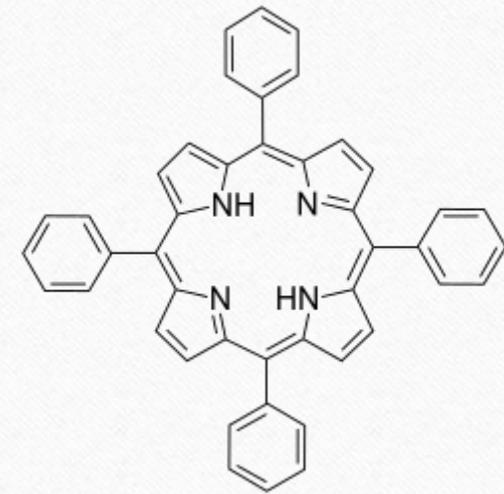
Photoélectrostimulation

Photo-Electro-Stimulation

Tétraphénylporphyrine (TPP)

Etude de la Tétraphénylporphyrine

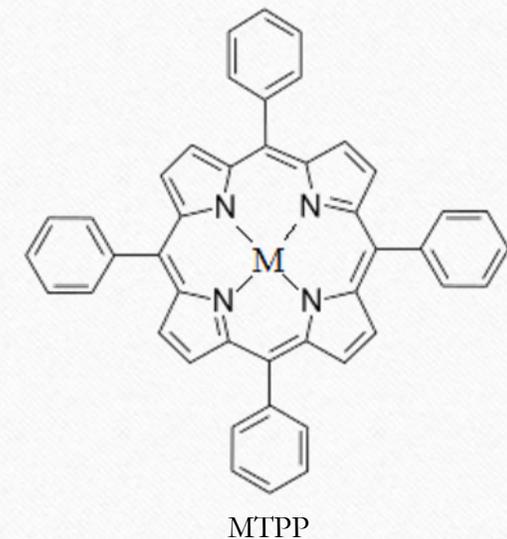
- Métallation de la TPP
- Cinétique des états excités de la TPP et de CuTPP
- Bromation de CuTPP



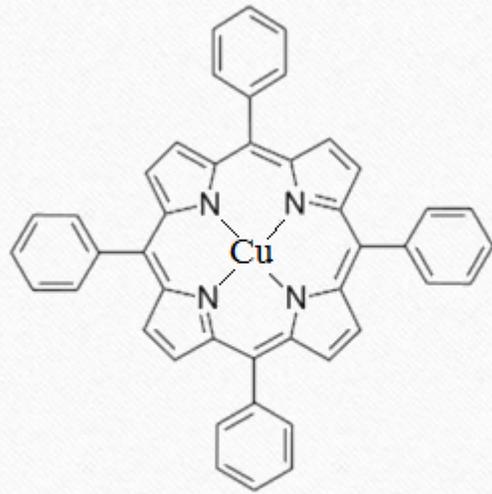
Tétraphénylporphyrine

Etude de la Tétraphénylporphyrine

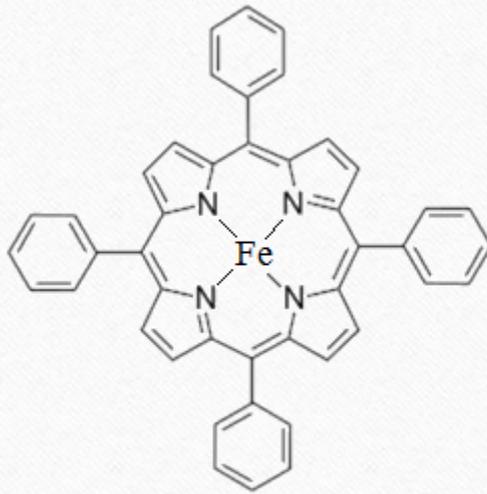
- Métallation de la TPP
- Cinétique des états excités de la TPP et de CuTPP
- Bromation de CuTPP



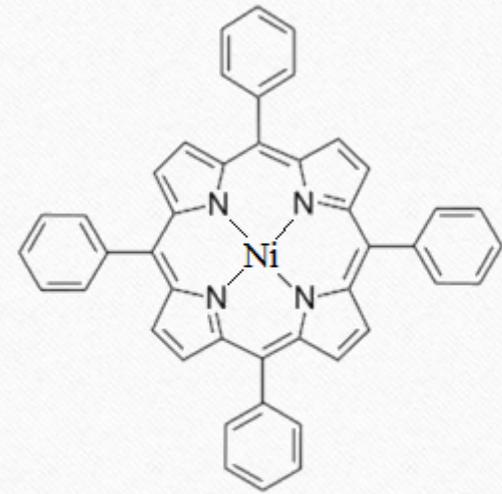
Synthèse



CuTPP

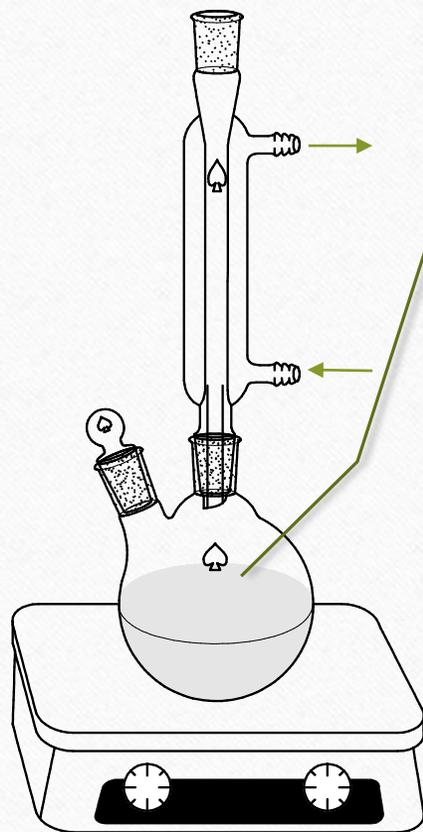


FeTPP



NiTPP

Protocole



Montage à reflux

10 mL d'une solution de TPP dissous dans l'acide acétique est traitée par ajout d'acétate de métal ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) à reflux (120°C) pendant 15 minutes.

20 mL de toluène est ajouté au mélange réactionnel. Ce mélange est extrait 3 fois avec 10 mL d'eau. La phase organique est récupérée puis séchée avec du MgSO_4 anhydre



De gauche à droite : solution de TPP dans l'acide acétique, solutions de TPP, CuTPP, FeTPP et NiTPP dans le toluène.

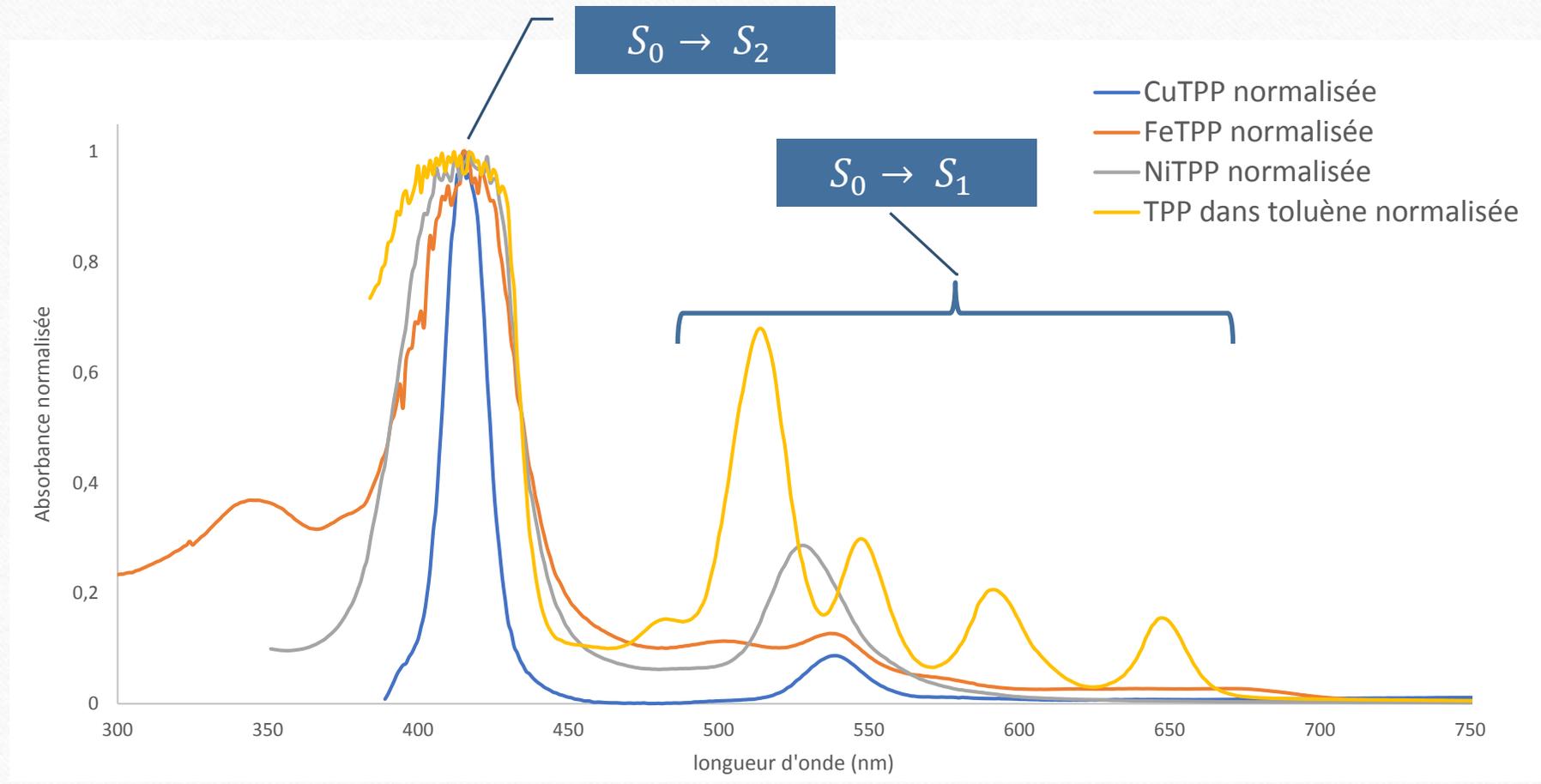


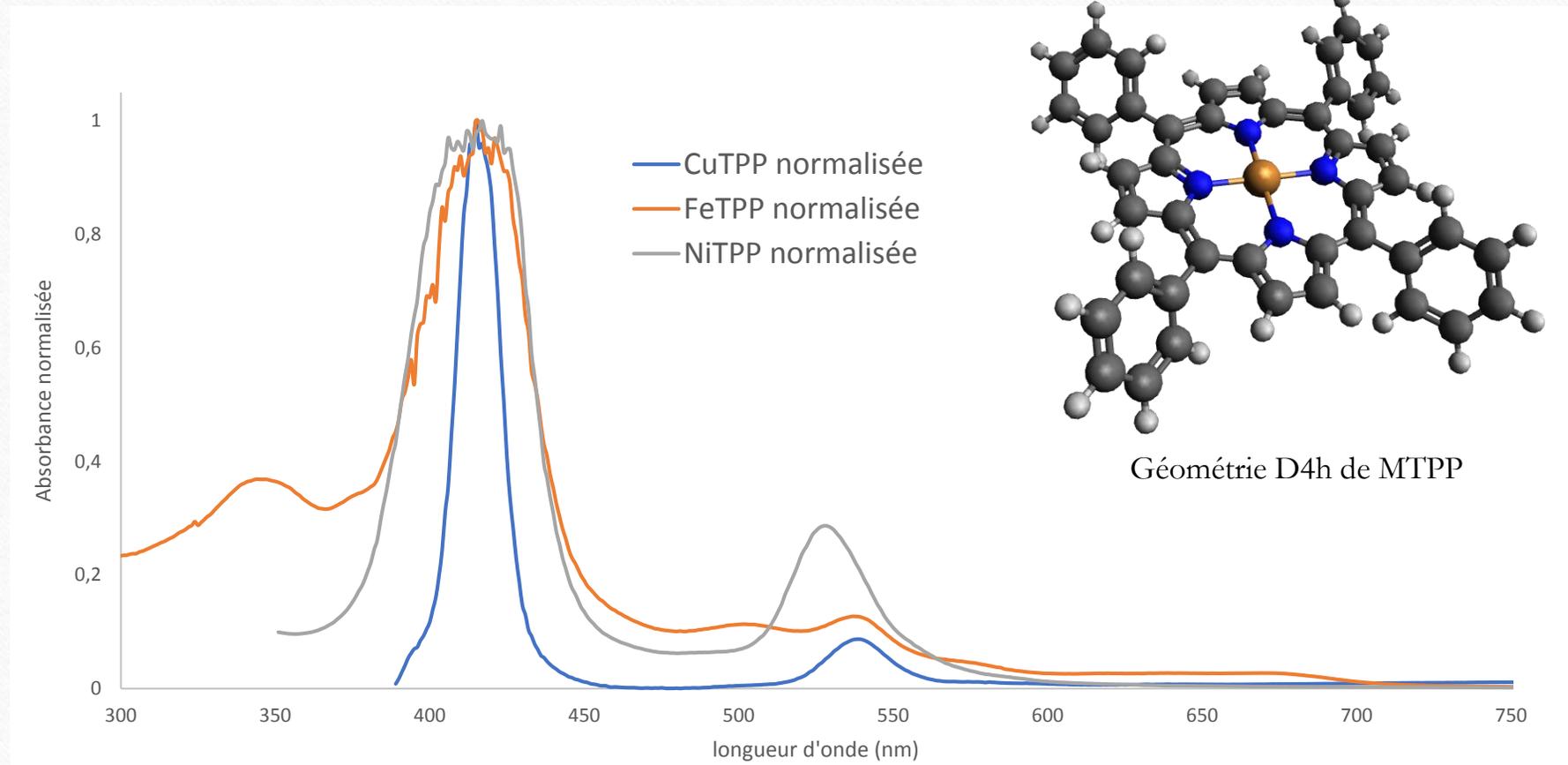
Extraction

Etude des propriétés d'absorbance

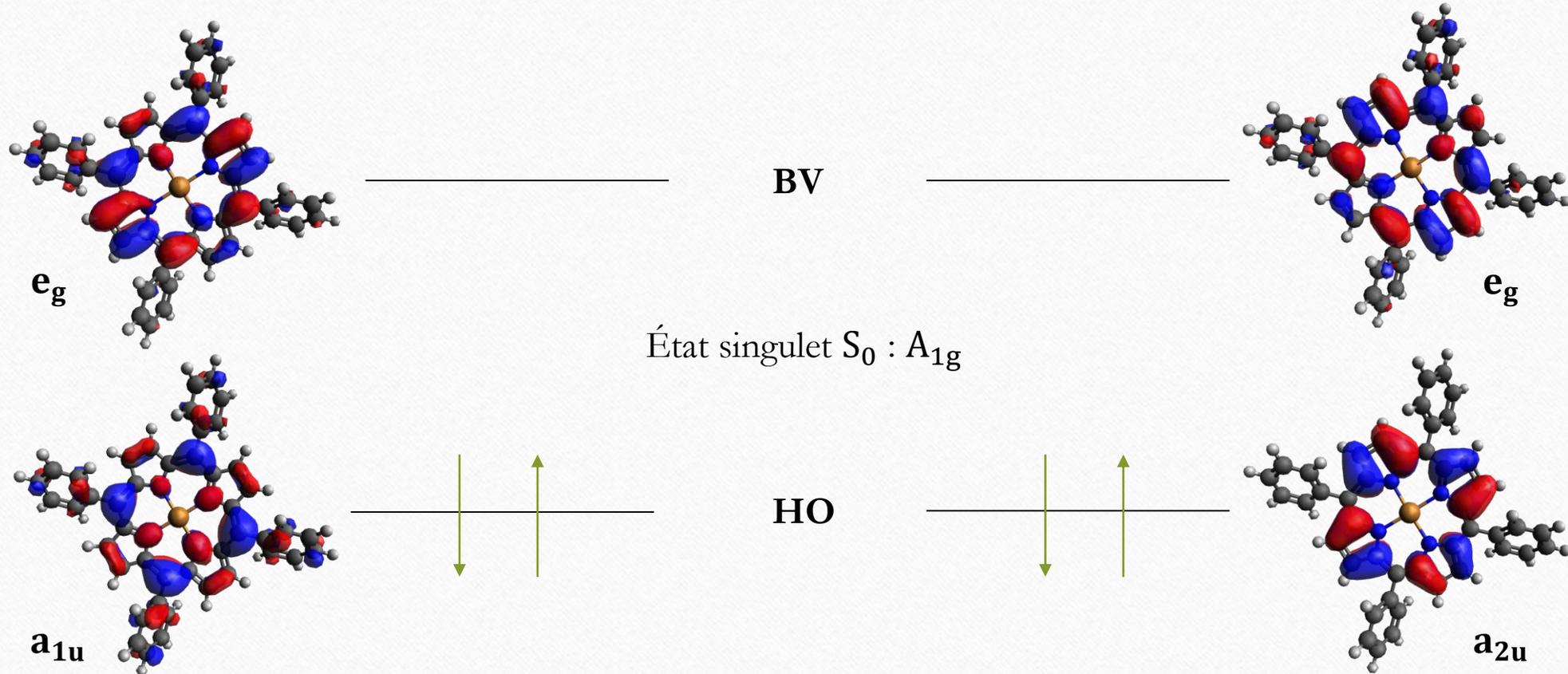


- Analyser l'influence de la métallation
- Analyser l'influence de la nature de l'ion métallique

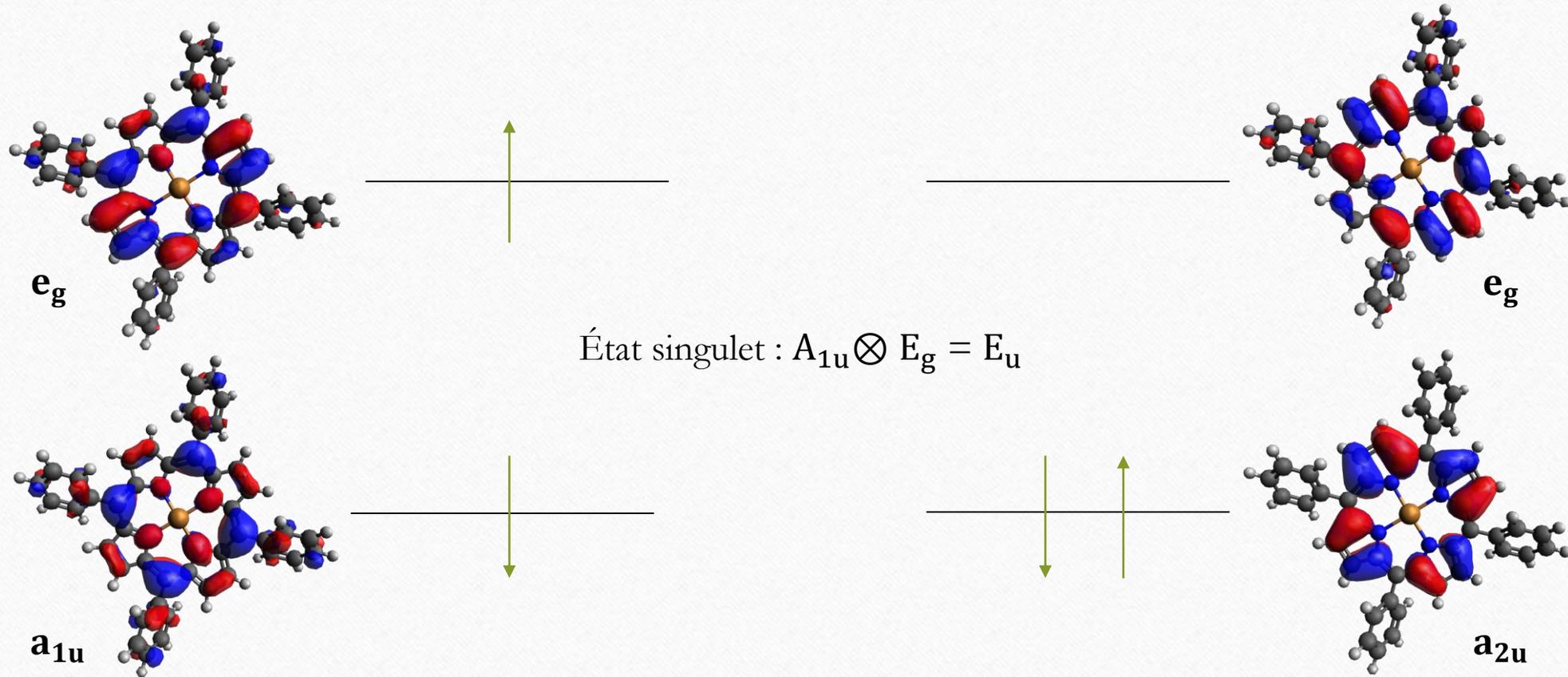




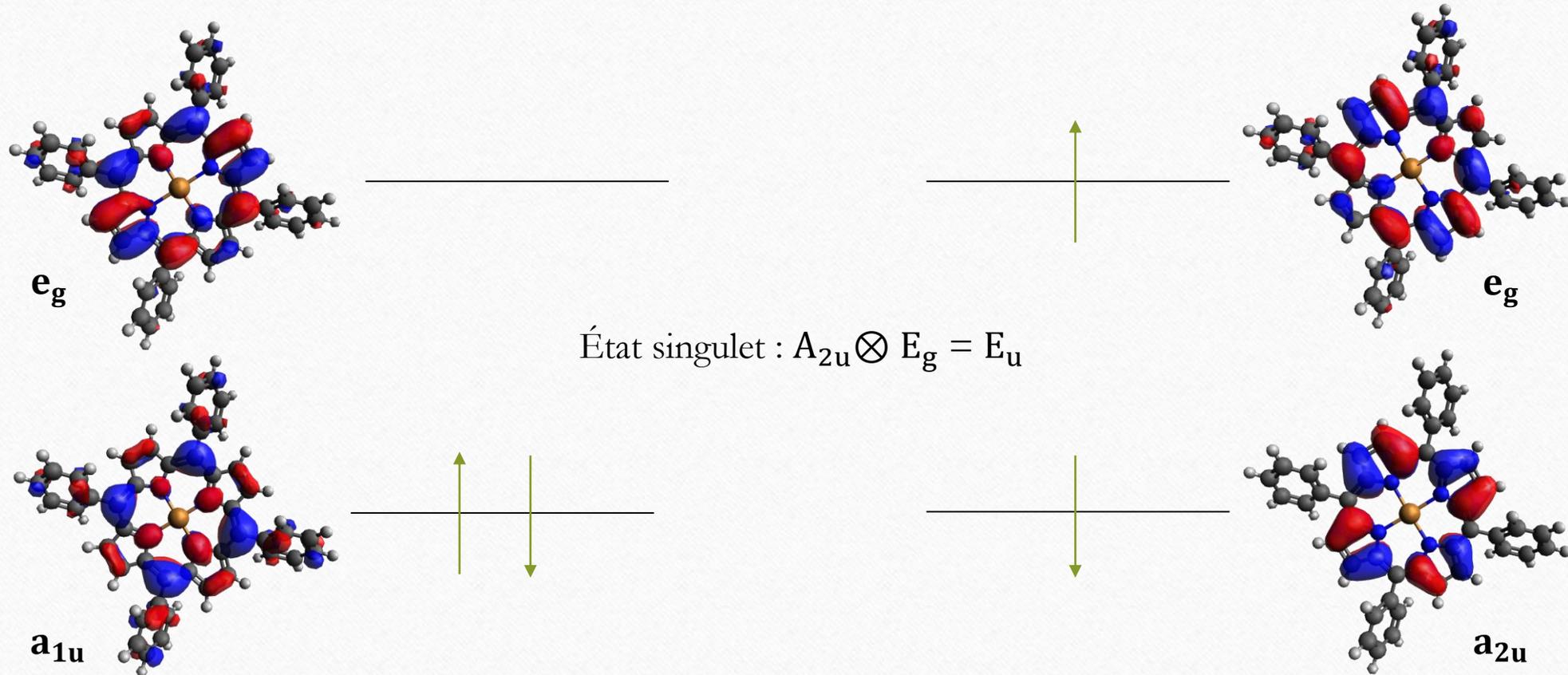
Modèle à 4 orbitales de Gouterman

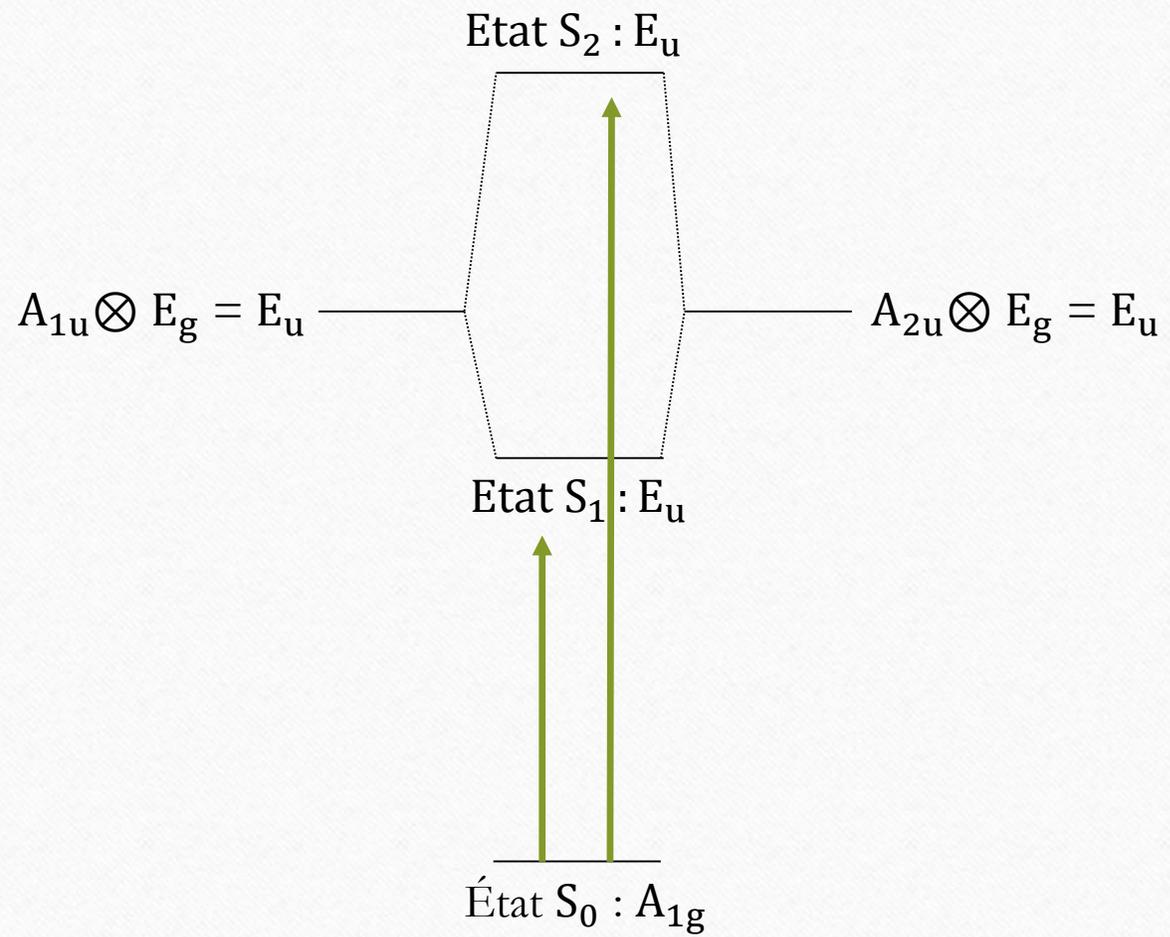


Modèle à 4 orbitales de Gouterman

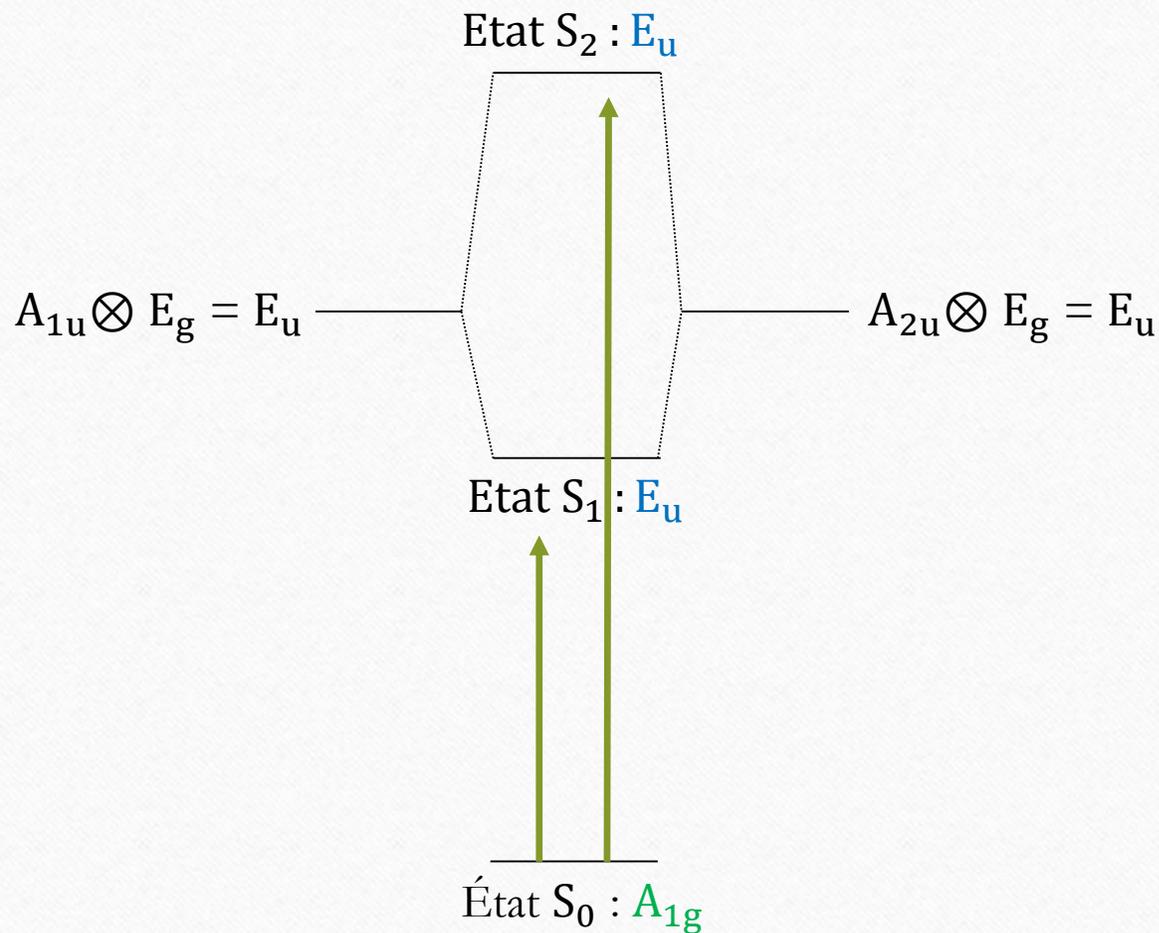


Modèle à 4 orbitales de Gouterman





- Transition permise $\Delta S = 0$



- Transition permise $\Delta S = 0$

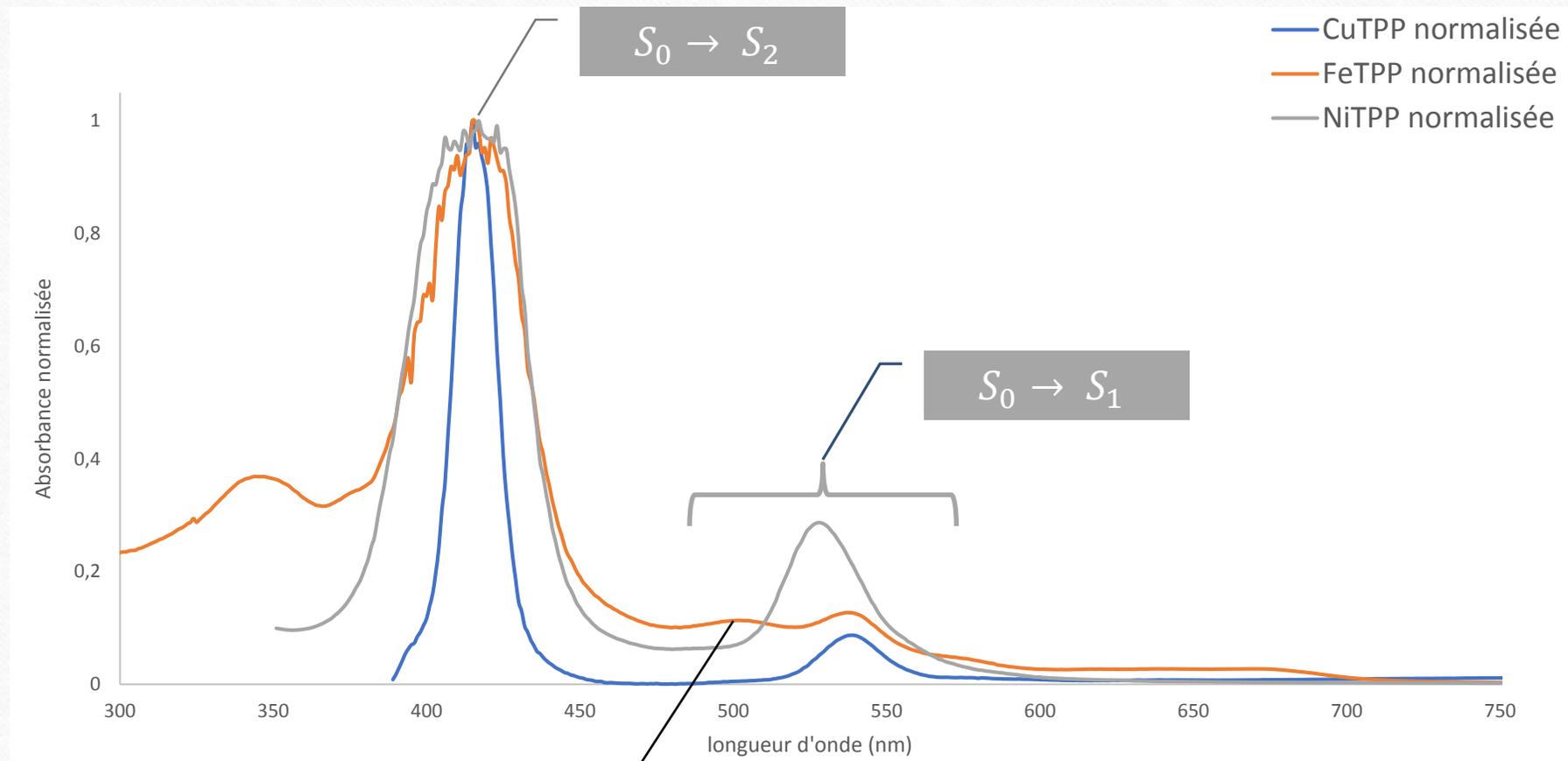
- $\Gamma_{\text{finale}} \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_{\text{fondamentale}} \supset A_{1g}$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	(R_x, R_y)	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		(x, y)

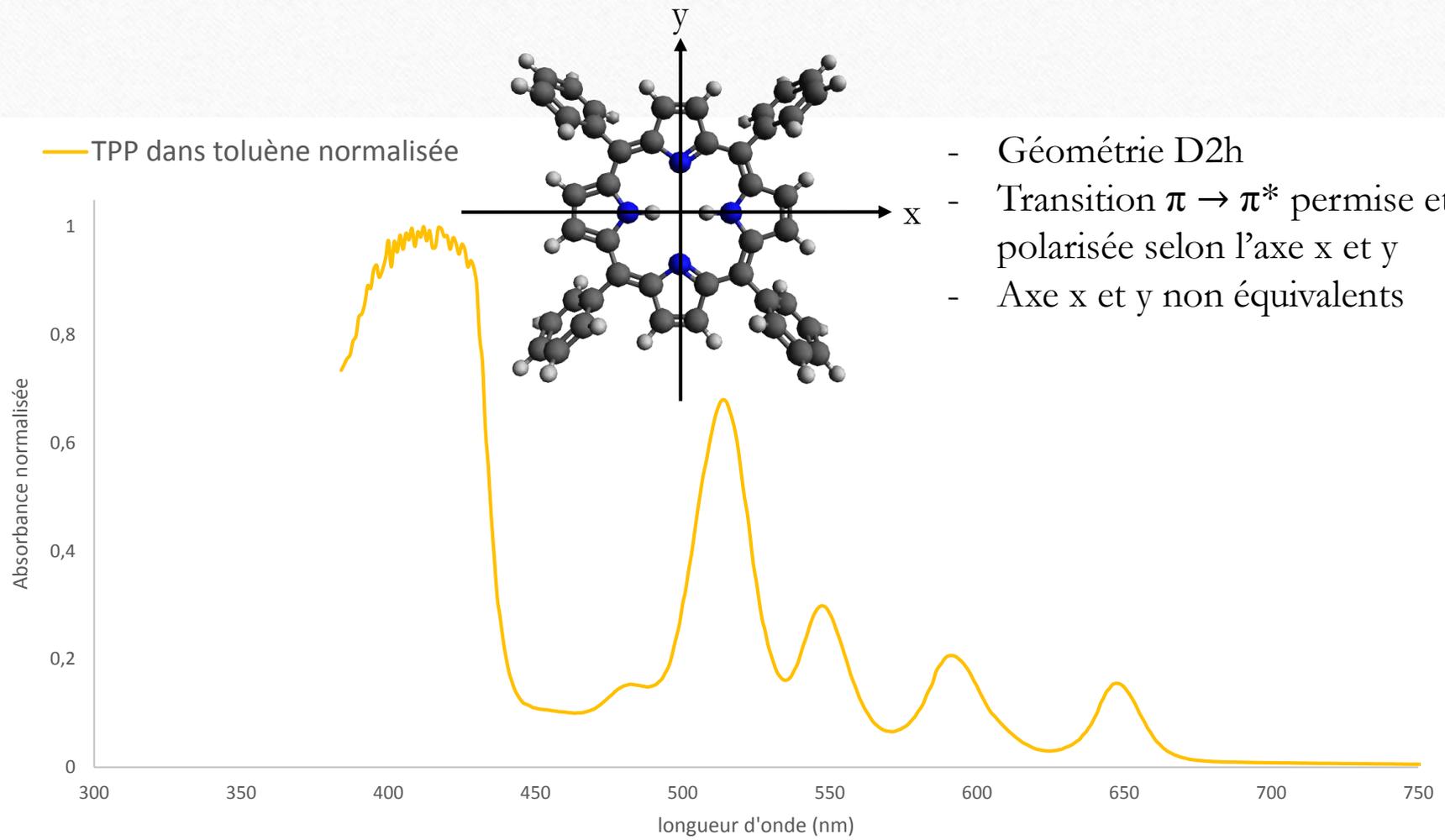
$E_u \otimes A_{2u} \otimes A_{1g} = E_g$

$E_u \otimes E_u \otimes A_{1g} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$

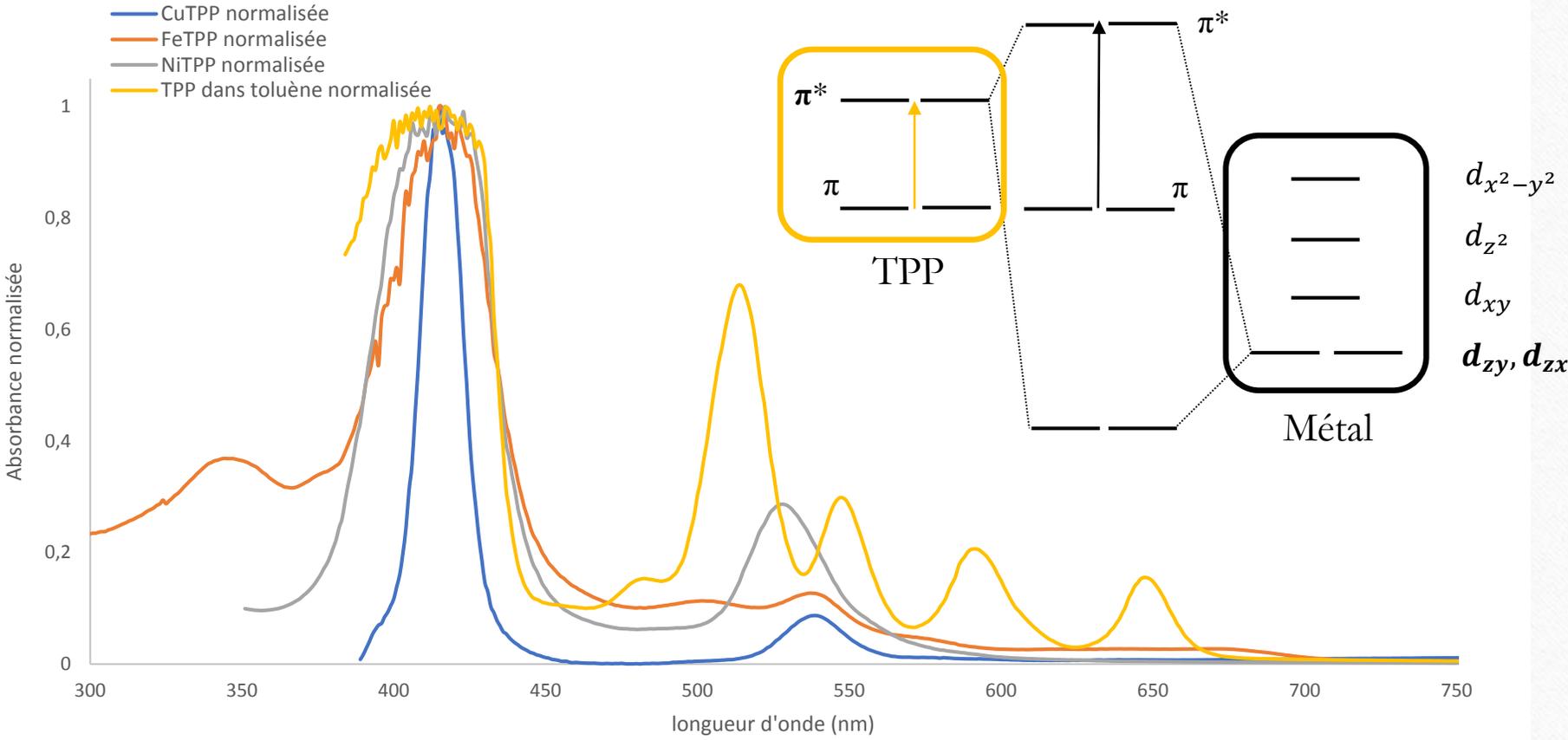
Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ permise et polarisée selon l'axe x et y

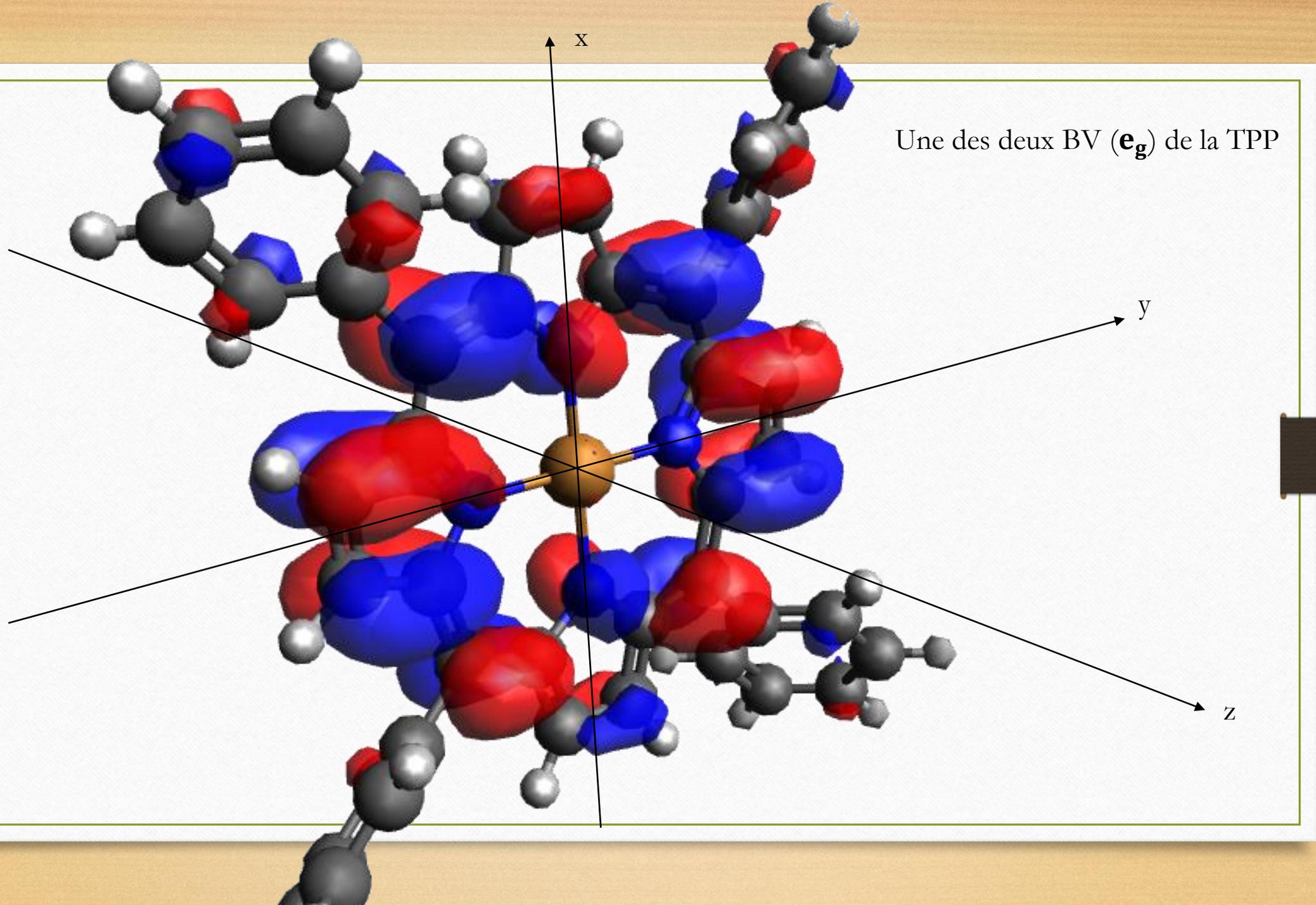


Transition vers un autre état vibrationnel de S_1

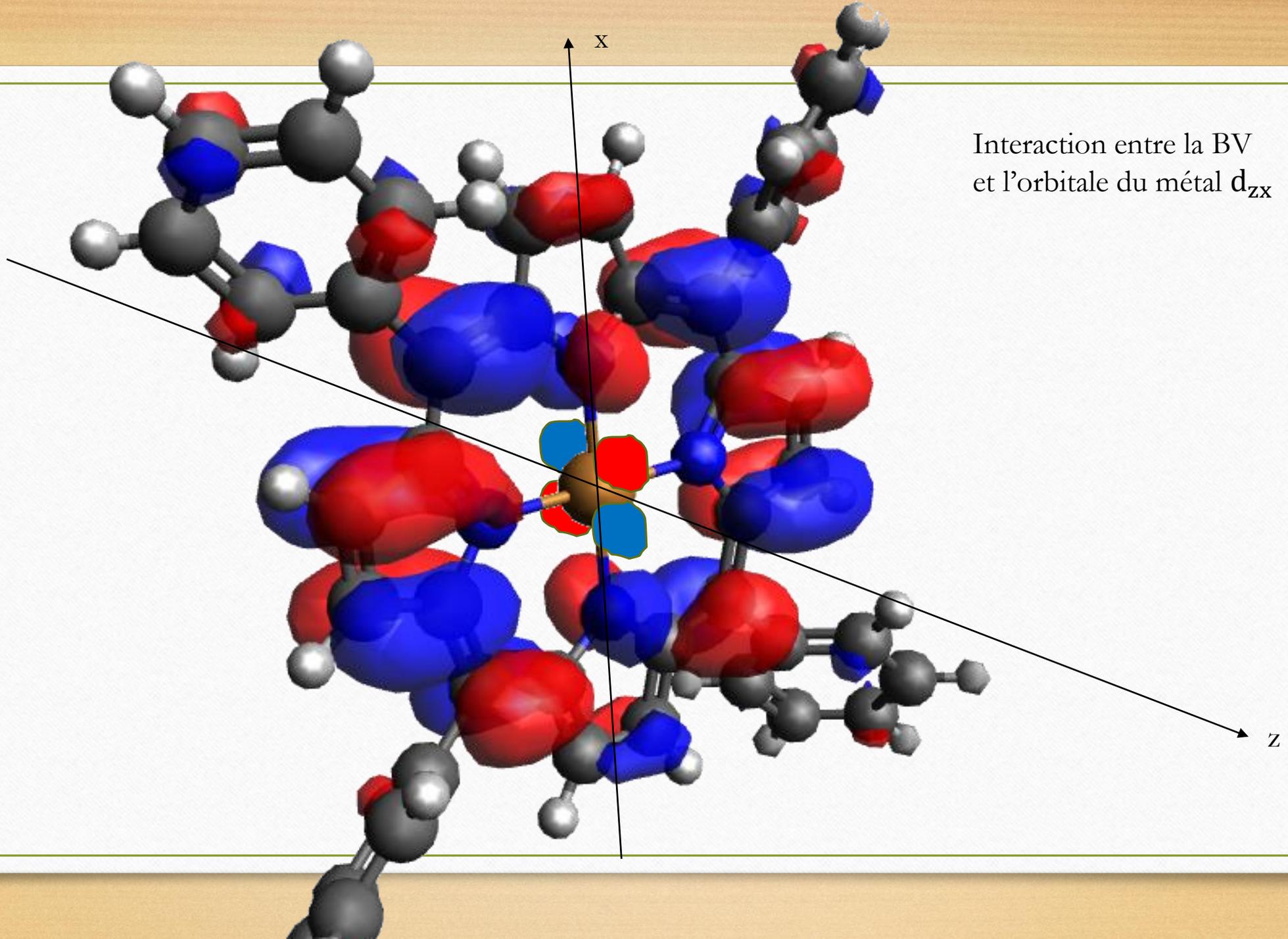


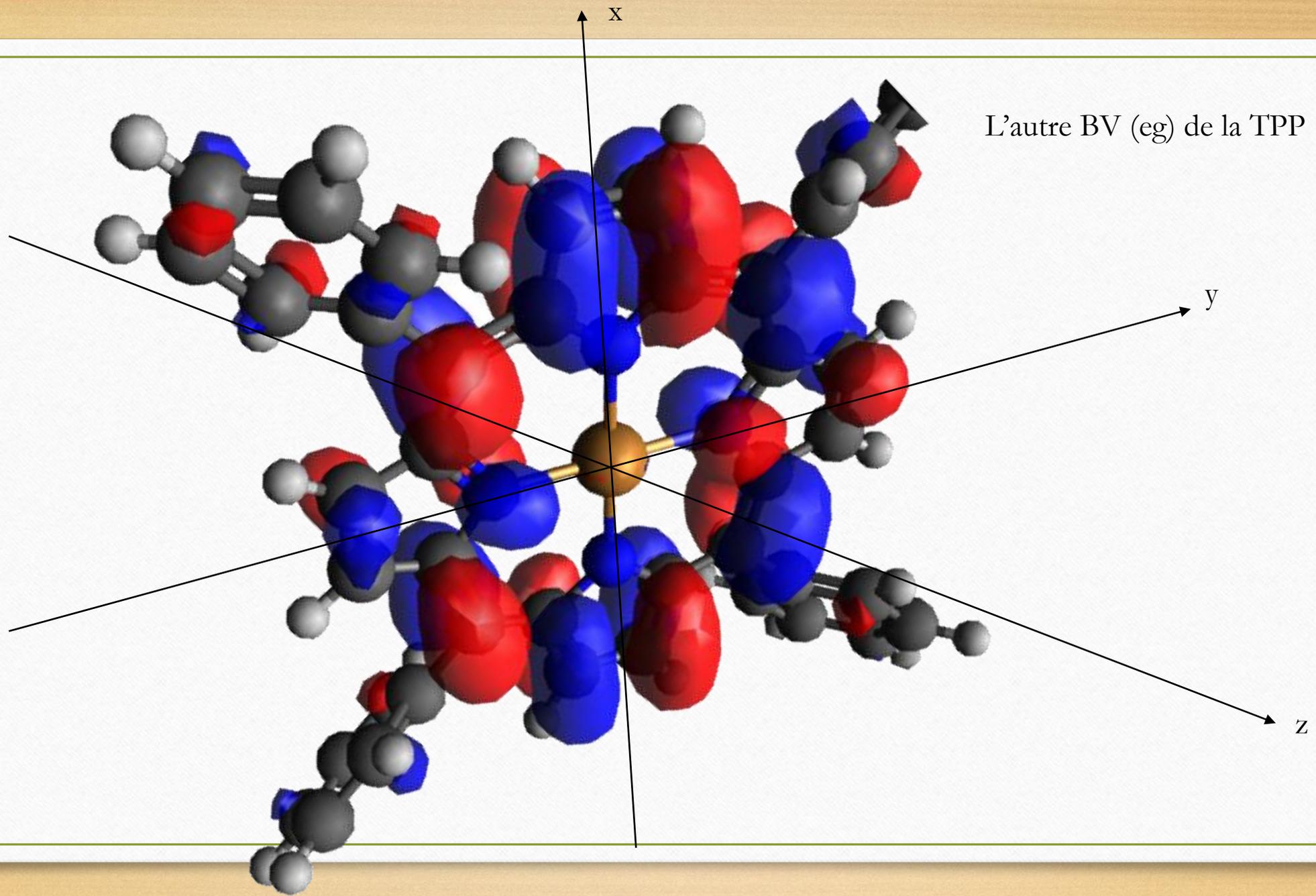
Effet de la métallation : décalage vers le bleu



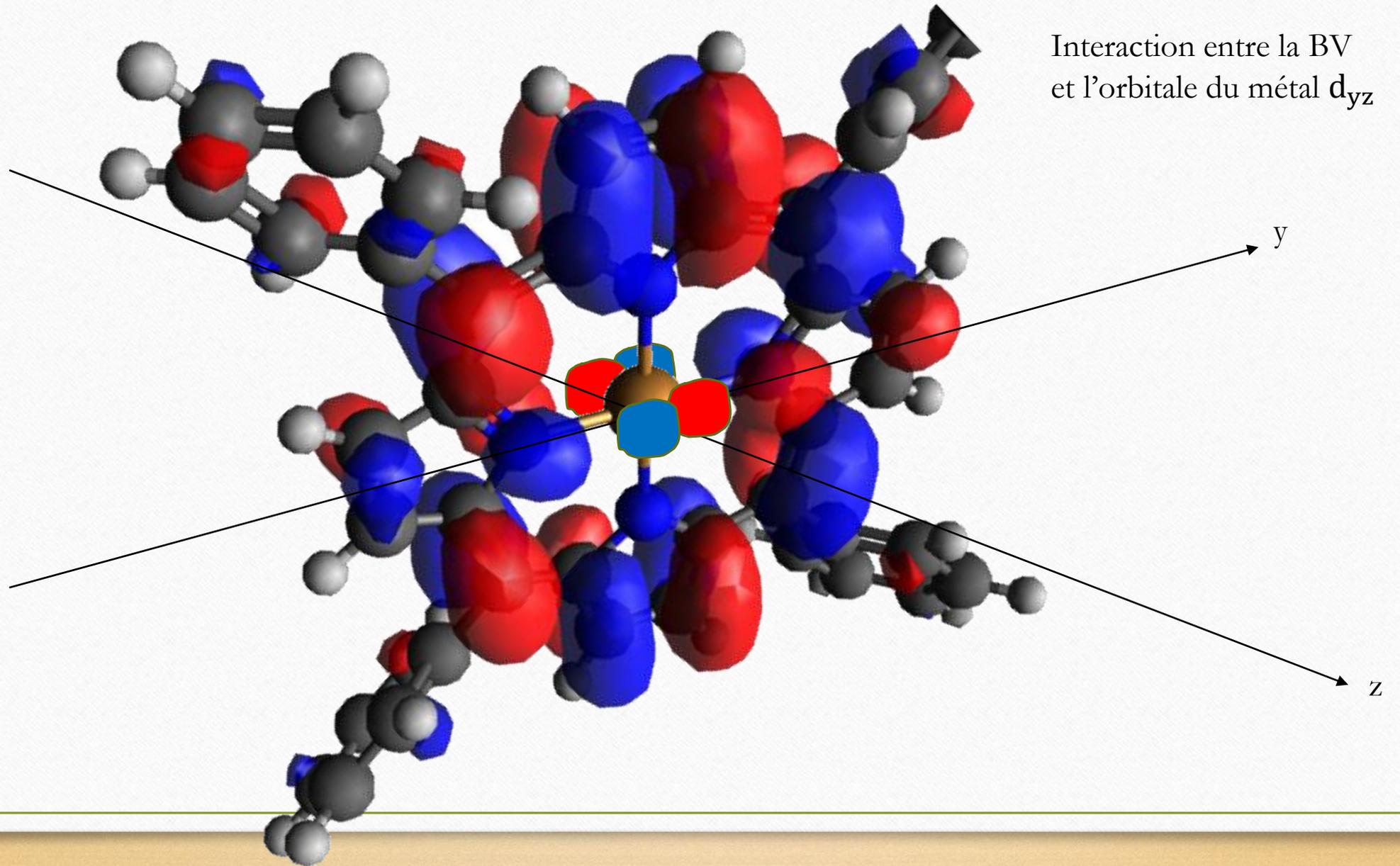


Une des deux BV (e_g) de la TPP

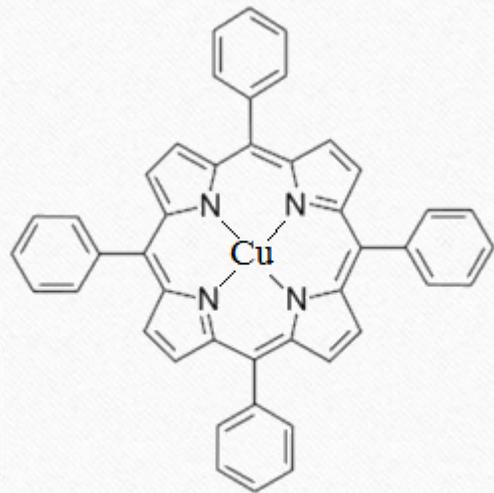




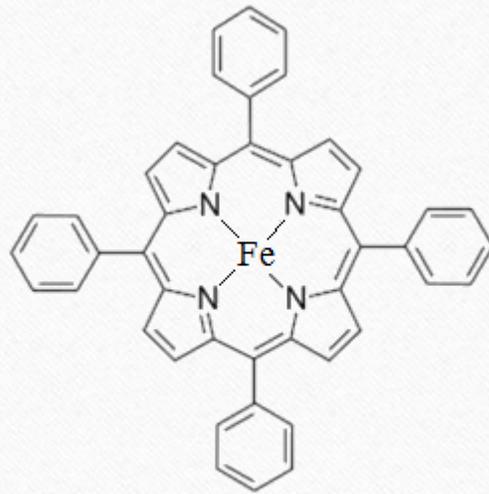
L'autre BV (eg) de la TPP



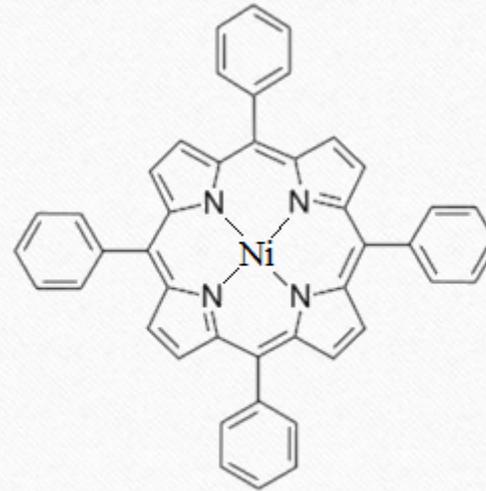
Effet de la nature du métal



CuTPP



FeTPP



NiTPP



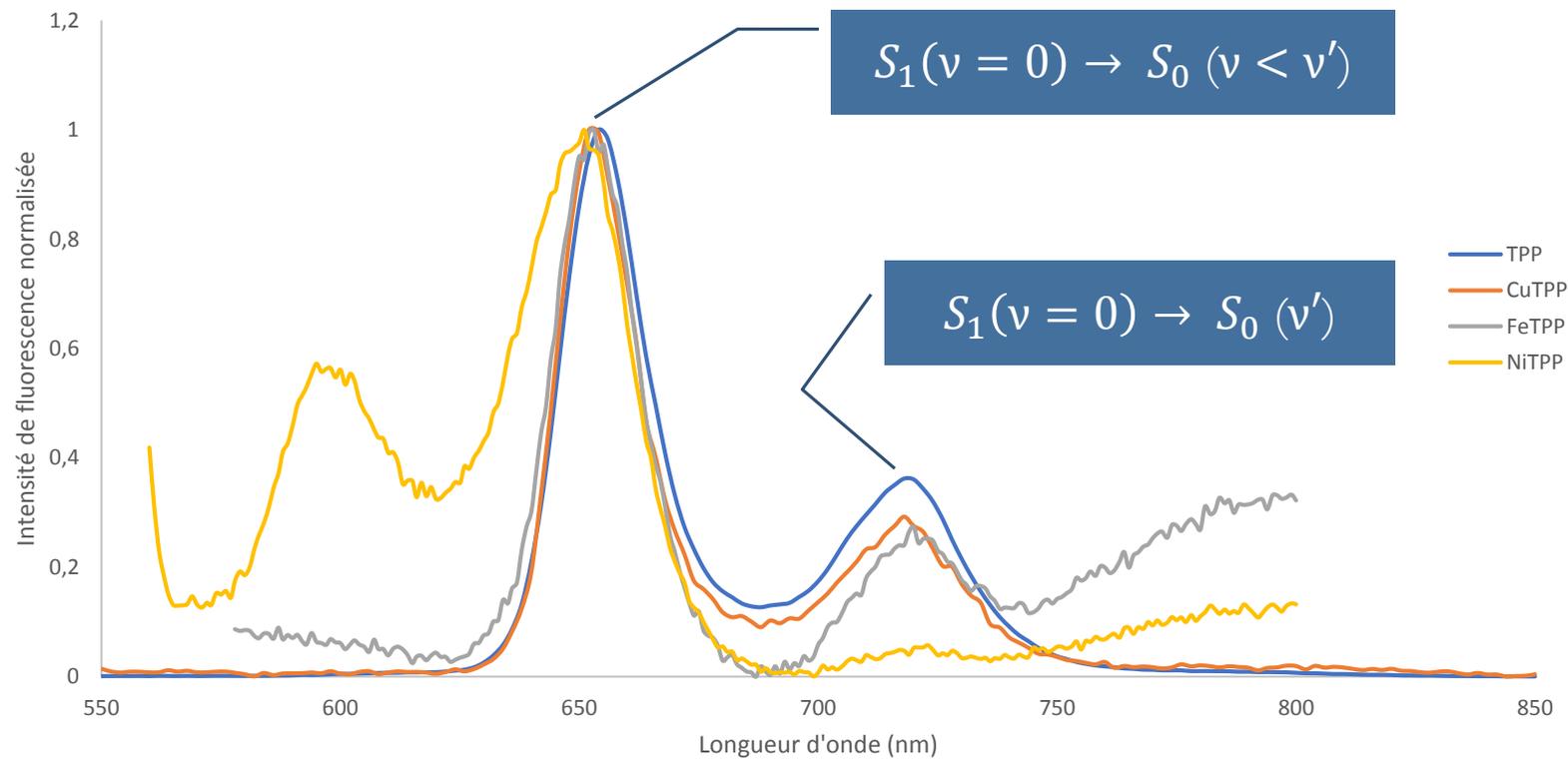
Nécessité de calculer, par simulation moléculaire (**Gaussian**), l'écart énergétique HO-BV pour chacun des trois complexes étudiés.

Etude des propriétés de fluorescence

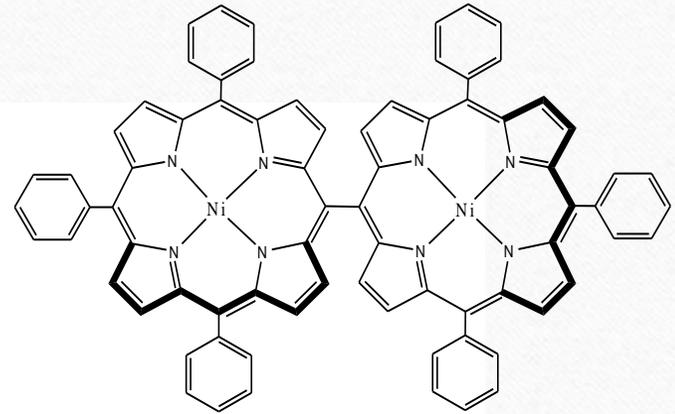
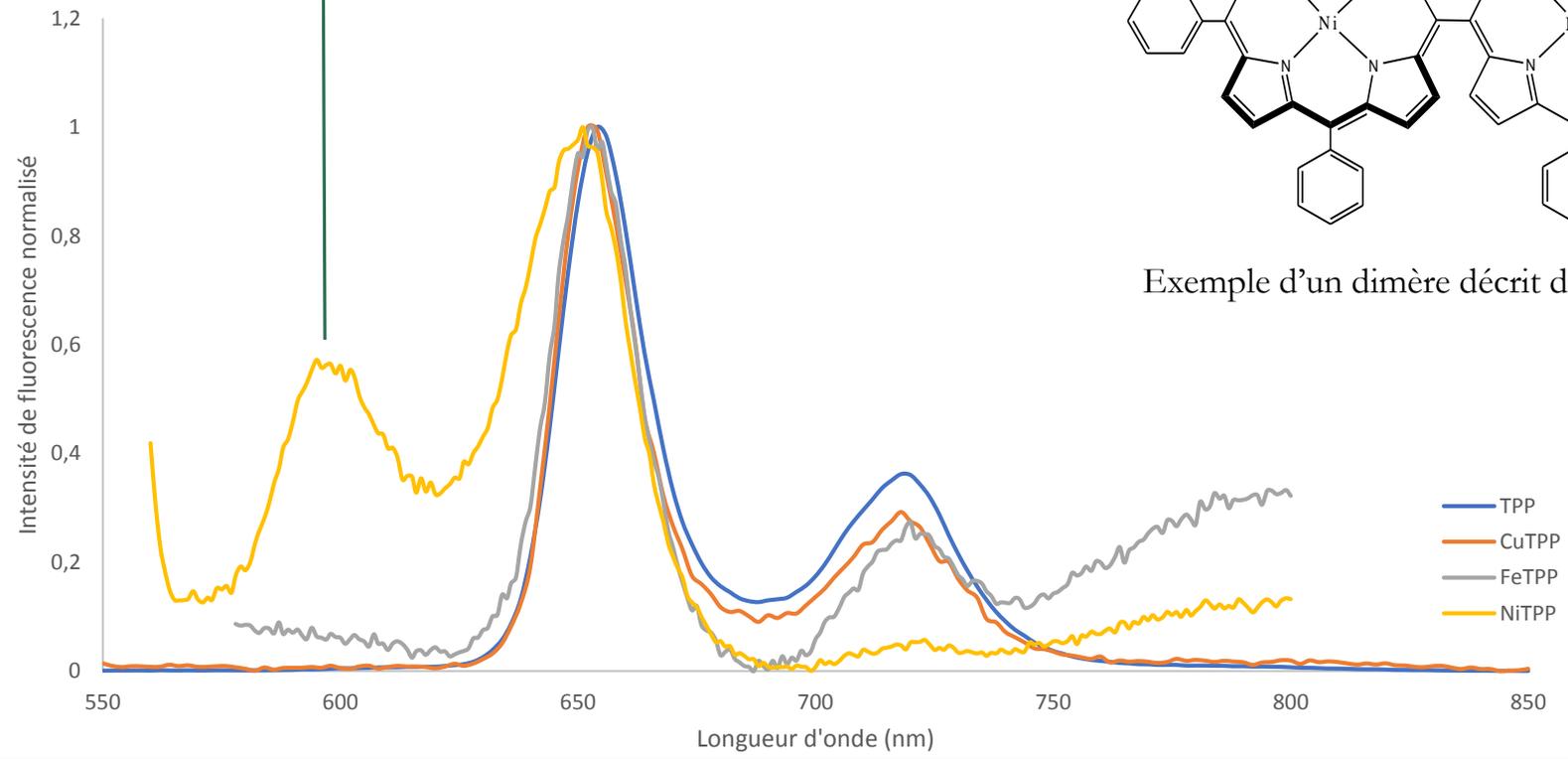


- Analyser l'influence de la métallation
- Analyser l'influence de la nature de l'ion métallique

Courbes d'émission normalisées



Formation d'oligomères ?
Dédoubllement du pic à ~ 650 nm



Exemple d'un dimère décrit dans la littérature

Propriétés de fluorescence de la TPP

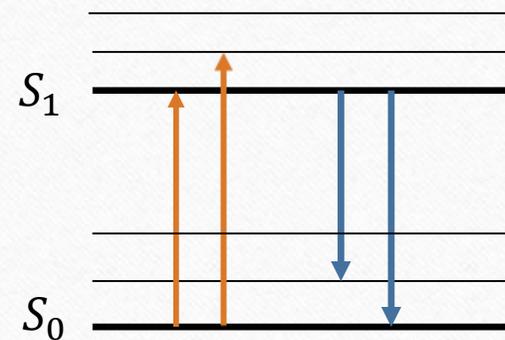
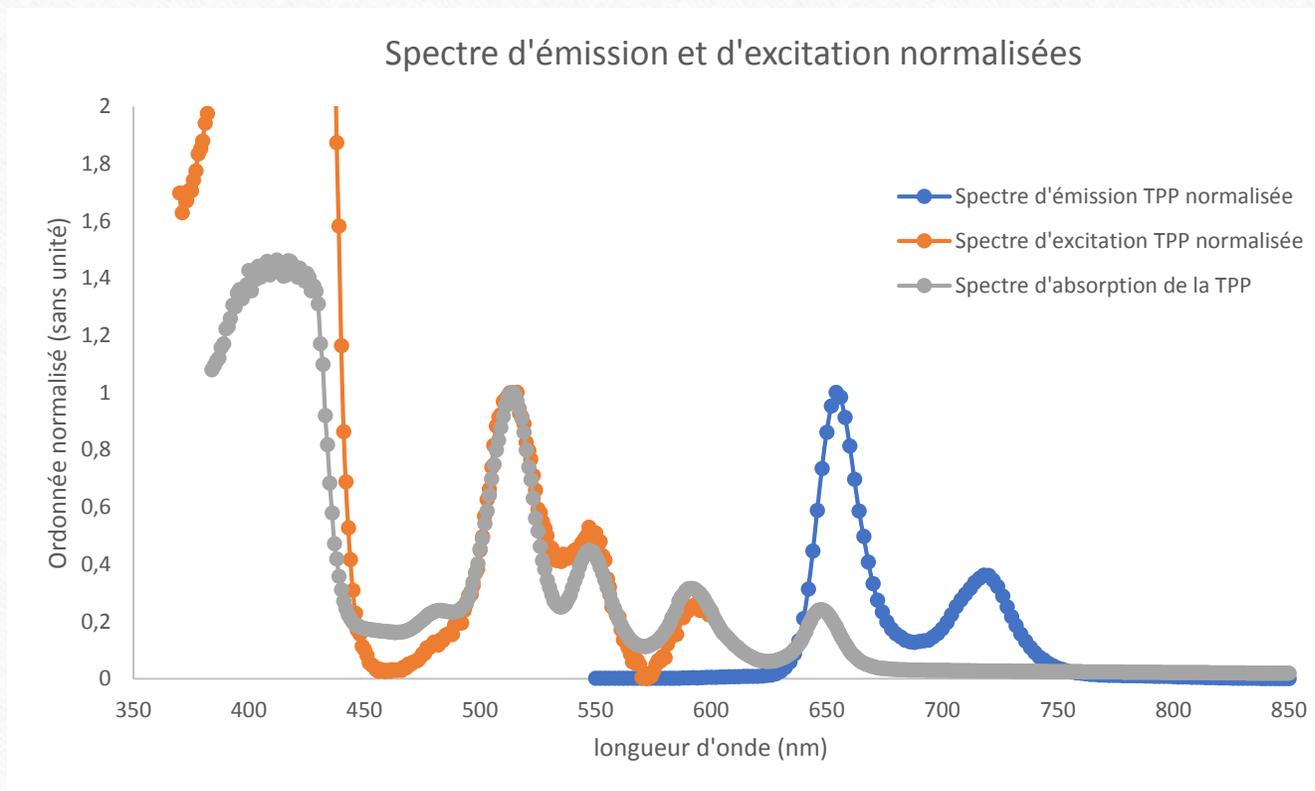


Schéma simplifié des phénomènes de fluorescence et d'absorption

Propriétés de fluorescence de la TPP

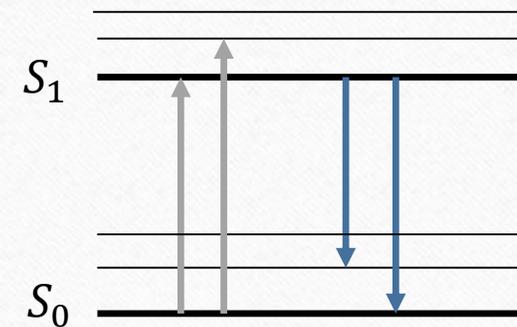
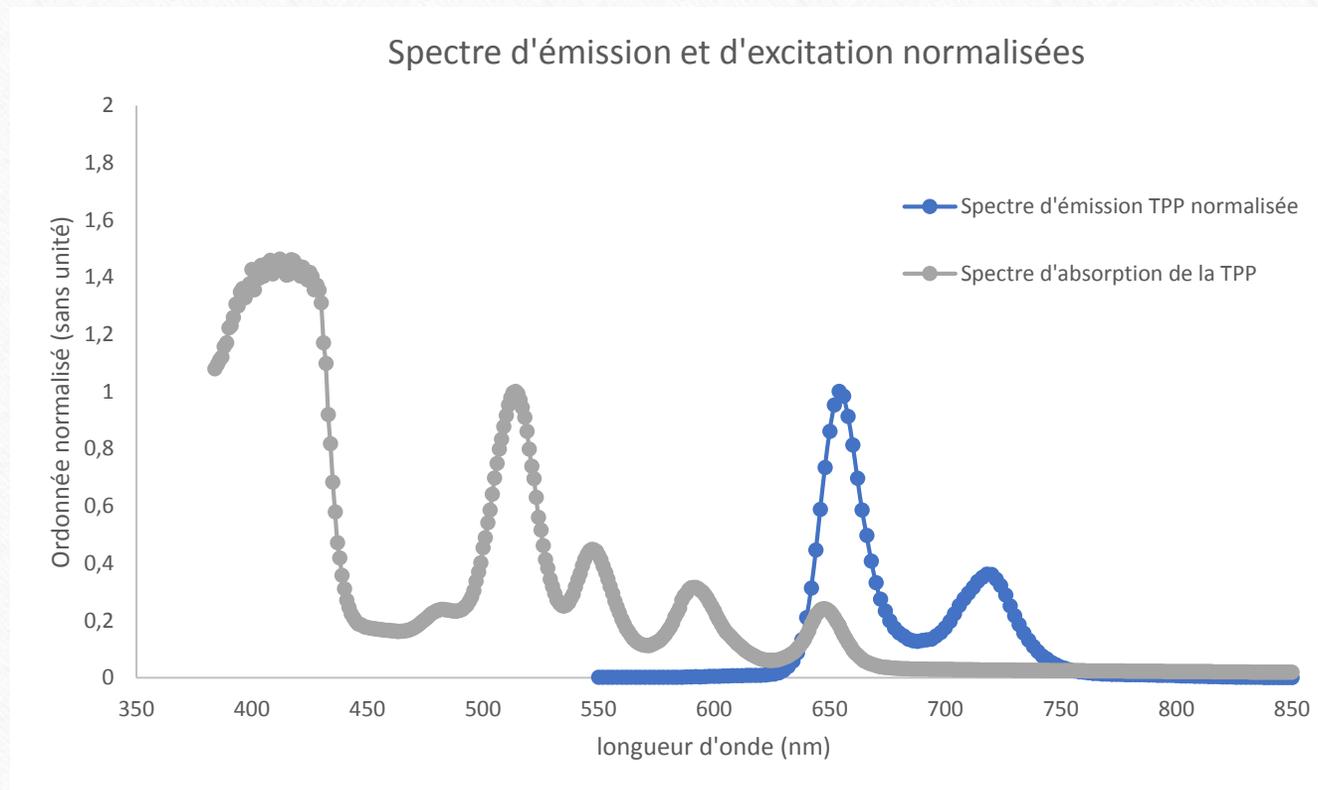
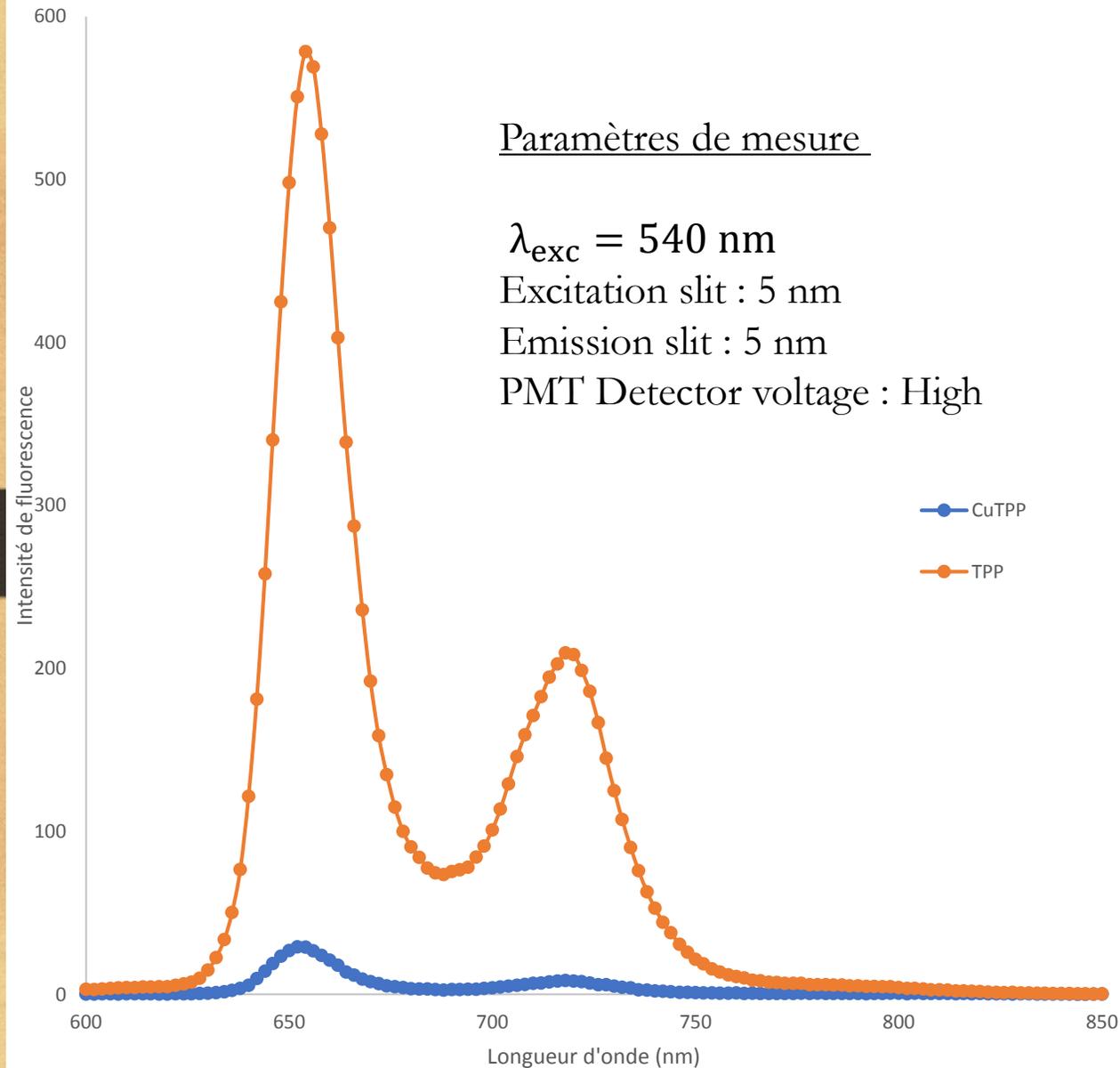


Schéma simplifié des phénomènes de fluorescence et d'absorption

Déplacement de Stokes : $140,8 \text{ cm}^{-1}$.

Faible modification de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité de la TPP : **composé aromatique.**

Dans le toluène, le rendement de fluorescence de la TPP est $\Phi_f = 0,11$.



Rendement de fluorescence de CuTPP

$$\Phi_f(x) = \Phi_f^0 \frac{1 - 10^{A_0}}{1 - 10^{A_x}} \frac{S_x}{S_0} \left(\frac{n_x}{n_0}\right)^2$$

« x » désigne l'espèce étudiée (ici CuTPP)

« o » désigne la référence (ici TPP)

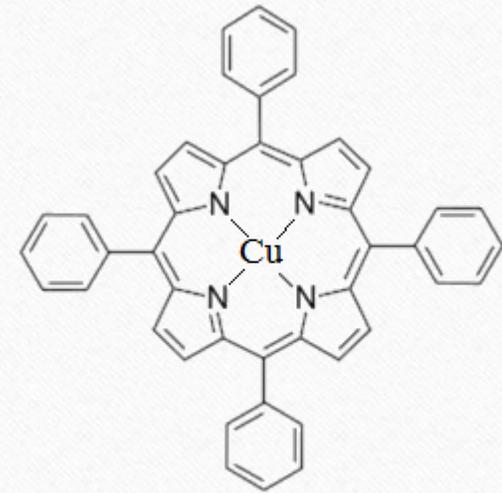
- Φ_f le rendement quantique de fluorescence, on a $\Phi_f^0 = 0,11$
- A absorbance à $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$: $A_0 = 0.435$ et $A_x = 0.094$
- S l'intégrale sous les bandes d'émissions : $S_0 = 11016 \text{ nm}$ et $S_x = 519.1 \text{ nm}$
- n le coefficient de réflexion du solvant, $n_x = n_0 = n_{\text{toluène}}$

$$\Phi_f(\text{Cu(TPP)}) = 0,016$$

On a observé : $\Phi_f(\text{Ni(TPP)})$, $\Phi_f(\text{Fe(TPP)}) \ll \Phi_f(\text{Cu(TPP)})$

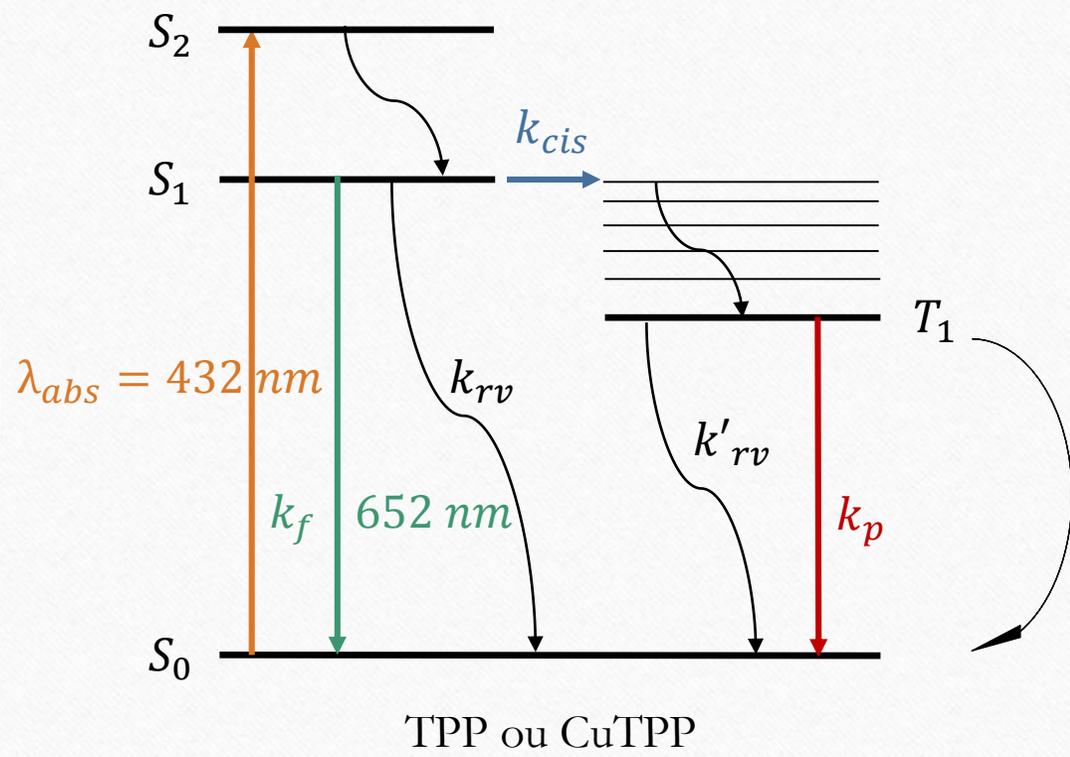
Etude de la Tétraphénylporphyrine

- Métallation de la TPP
- Cinétique des états excités de la TPP et de CuTPP
- Bromation de CuTPP



CuTPP

Modèle cinétique simplifié

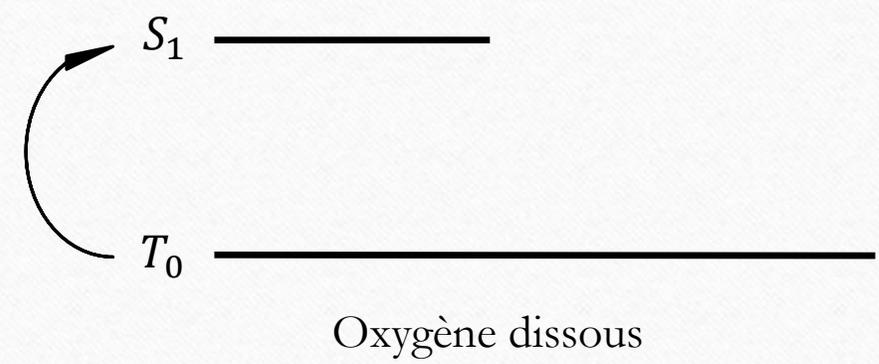


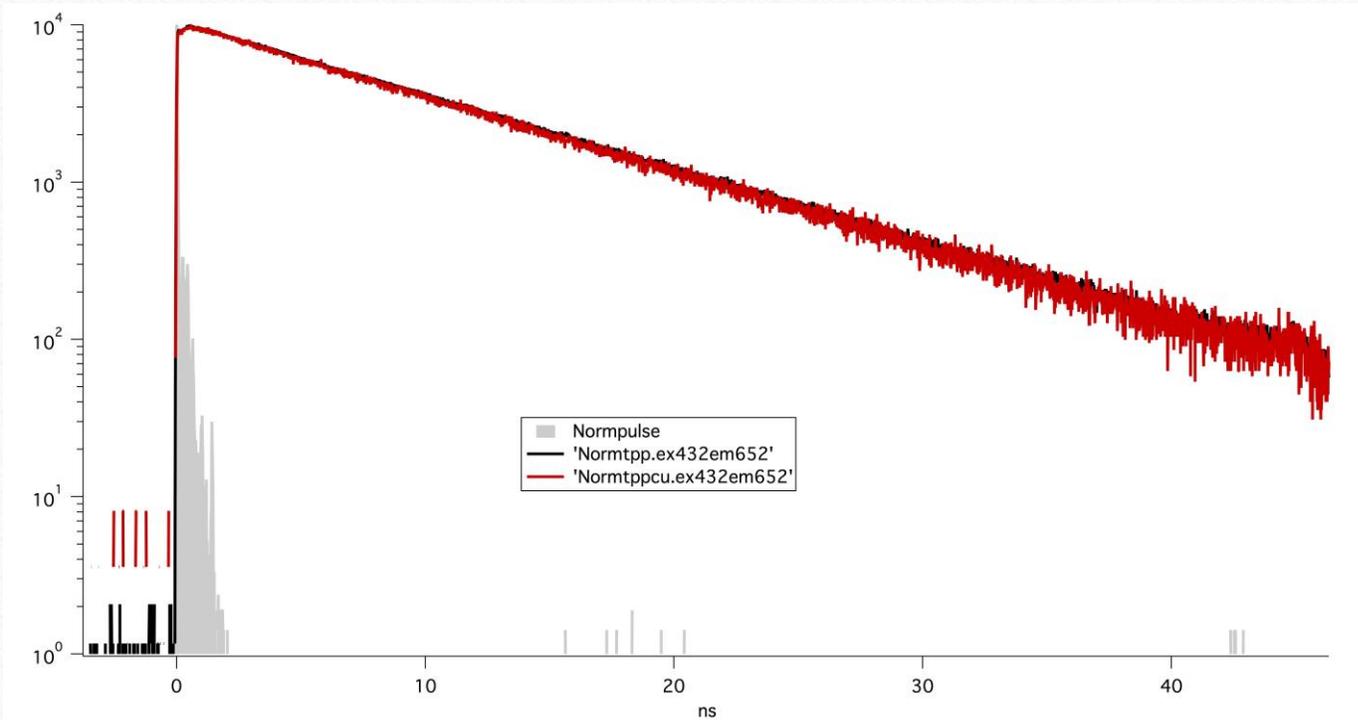
Nous avons sondé l'état S_1 de la TPP/CuTPP en observant le signal de fluorescence à **652 nm**

$$[TPP^*] = [TPP]_0 e^{-(k_{rv} + k_f + k_{cis})t}$$

$$I_f \propto [TPP^*]$$

$$\ln(I_f) = \ln(K) - \frac{1}{\tau} t$$





Courbes traitées par Rachel Meallet-Renault

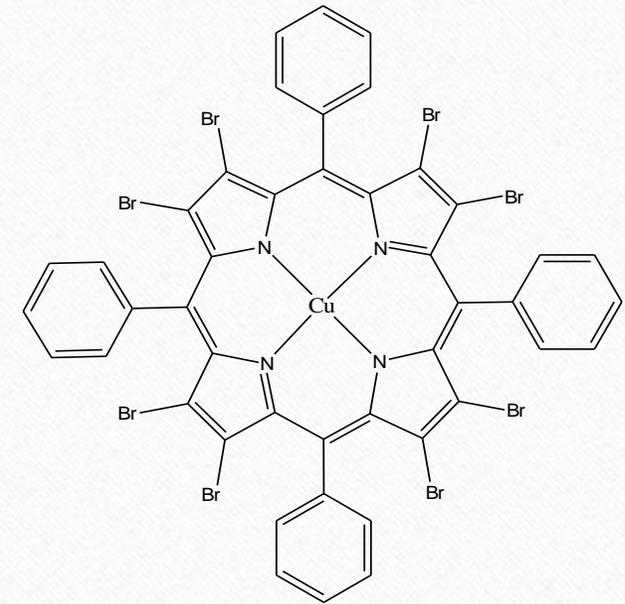
Sachant que $\Phi_f = \frac{k_f}{k_{rv} + k_f + k_{cis}} = k_f \cdot \tau$

$\tau_{TPP} = 9,3 \text{ ns}$
 $\tau_{CuTPP} = 9,03 \text{ ns}$

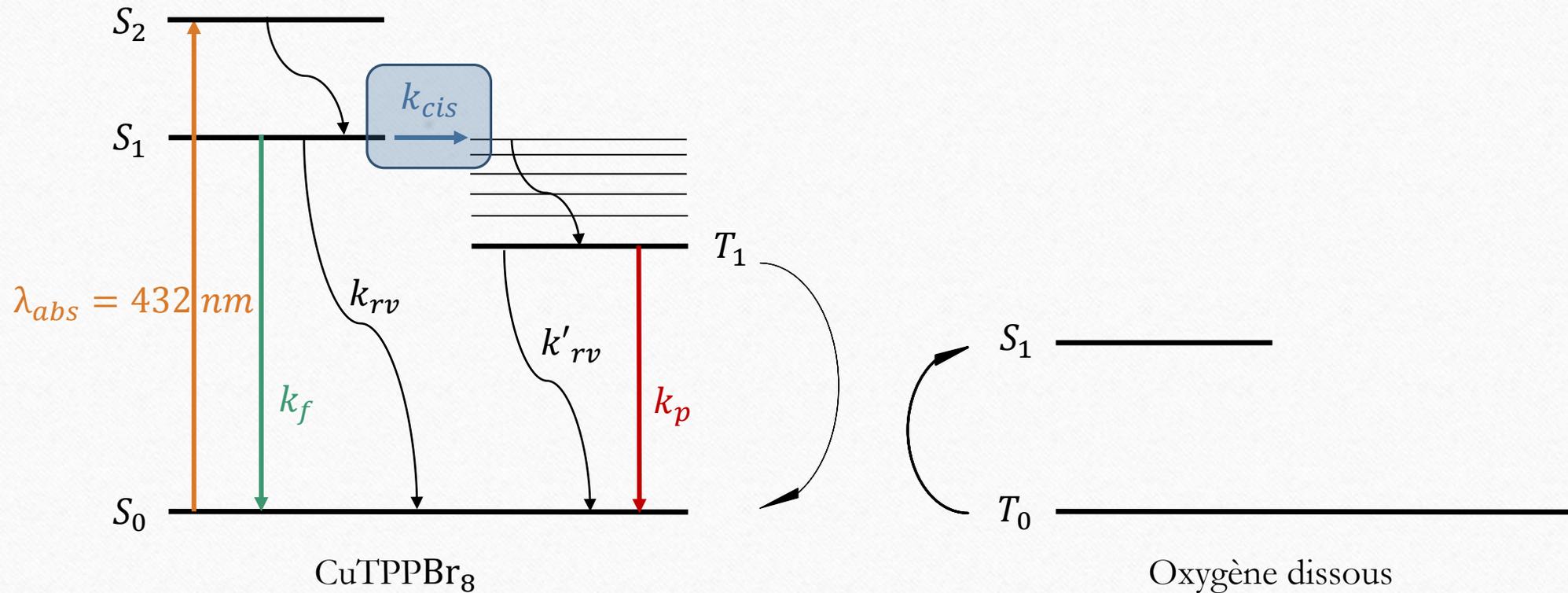
$k_{f,TPP} = 0,012 \text{ ns}^{-1}$
 $k_{f,CuTPP} = 0,002 \text{ ns}^{-1}$

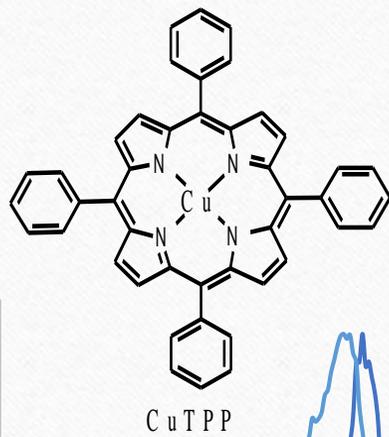
Etude de la Tétraphénylporphyrine

- Métallation de la TPP
- Cinétique des états excités de la TPP et de CuTPP
- Bromation de CuTPP

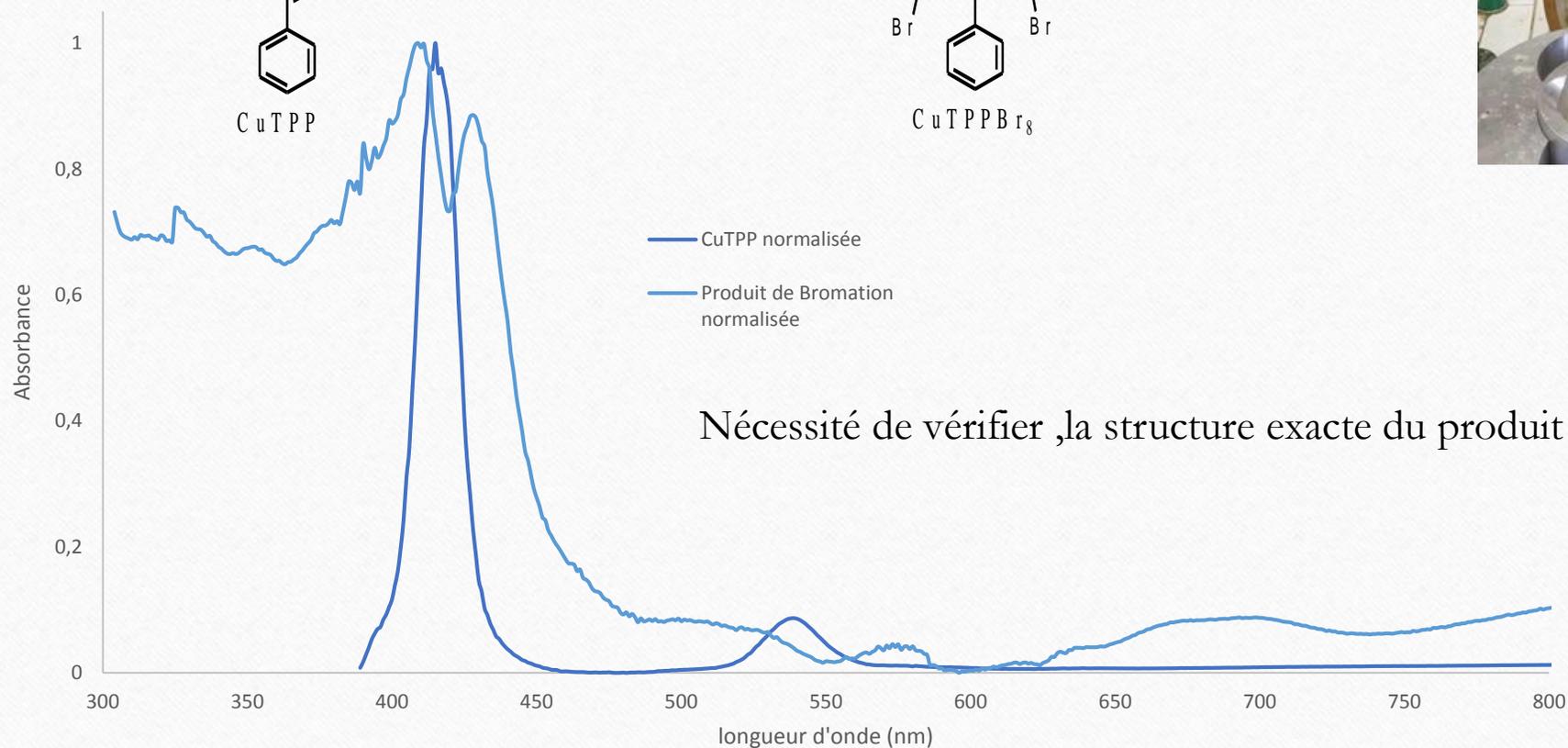
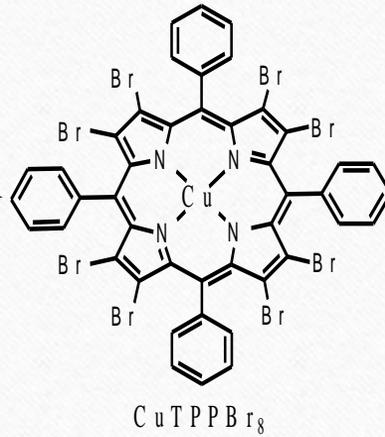


Les systèmes de type porphyrine sont couramment utilisés pour produire de **l'oxygène singulet**.
Bromation de CuTPP pour favoriser la Conversion Inter-Système par effet d'atome lourd.





NBS, DMF, Toluène
reflux, 1h30



Conclusion

- Mise au point d'expériences permettant d'analyser les propriétés photochimique de la TPP et de 3 dérivés métallés.
- Mise au point d'une expérience résolue en temps afin de sonder l'état singulet excité de la TPP et de CuTPP.
- **Perspectives** : Sonder l'état triplet excité, déterminer un rendement de formation d'oxygène singulet, modifier la structure de la TPP/MTPP pour optimiser ce dernier.