



HAL
open science

Activation par transfert d'électron : applications aux systèmes commutables et à l'ingénierie moléculaire

Adriana Iordache

► **To cite this version:**

Adriana Iordache. Activation par transfert d'électron : applications aux systèmes commutables et à l'ingénierie moléculaire. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT : . tel-00553066

HAL Id: tel-00553066

<https://theses.hal.science/tel-00553066>

Submitted on 6 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité Chimie Organique

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

IORDACHE Adriana

le **3 Novembre 2010**

« **Activation par transfert d'électron : applications aux systèmes commutables et à l'ingénierie moléculaire** »

Thèse dirigée par **SAINT-AMAN Eric** et codirigée par **BUCHER Christophe**

JURY

M. LEVILLAIN Eric	Directeur de recherche CNRS Université d'Angers	Rapporteur
M. WEISS Jean	Directeur de recherche CNRS Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme. MALDIVI Pascale	Directrice de Recherche CEA	Présidente
M. ANDRIOLETTI Bruno	Professeur Université de Lyon	Examineur
M. BUCHER Christophe	Chargé de recherche CNRS Université de Grenoble	Examineur
M. BUDA Mihai	Assistant Professeur Université Polytechnique de Bucarest	Examineur
M. SAINT-AMAN Eric	Professeur	Examineur

Thèse préparée au sein du « **Département de Chimie Moléculaire** » dans « **l' Ecole Doctorale Chimie et Sciences du Vivant** »

A mes parents.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Eric Levillain et M. Jean Weiss d'avoir accepté d'examiner mes travaux et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Mme Pascale Maldivi, Mme Anne Milet, M. Bruno Andrioletti et M. Mihai Buda d'avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Eric Saint-Aman et Christophe Bucher, de m'avoir encadré durant ces années de thèse. Je te remercie Eric pour les conseils scientifiques, l'humour et un grand MERCI pour les leçons de grammaire ☺. Merci Christophe pour ta disponibilité, ta patience, ton enthousiasme, tes qualités humaines et tes conseils avisés qui m'ont permis de me forger une expérience scientifique et un « appétit » pour la recherche. Merci plus particulièrement pour la confiance que tu m'as accordée au cours de ces années. C'est à toi de payer la bière !

Je remercie sincèrement à Pascal Dumy, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je remercie également à Jean-Claude Moutet, Guy Royal, Damien Jouvenot, Fabrice Thomas, Carole Duboc, Anne Milet, Bruno Galland qui m'ont conseillé de façon plus ou moins quotidienne au laboratoire. Et encore à l'ensemble des permanents de l'équipe CIRE, des personnes formidables au contact desquelles j'ai énormément appris.

Un très grand merci à mes amis thésard, postdoc ou aucun de deux, Ella, Mircea, Thib, Juan Fran, Marc, Seb, Fab, Raoudha, Marcello, Florian, Sélim, Matilte et aux petits « bébés » Nikita et Diego pour leur écoute, les moments de complicité au labo et en dehors. Leur présence a permise de surmonter les épreuves difficiles. Et je n'ai pas oublié ceux qui ne sont plus au labo, Xavier, Ludivine, Laura&Aurélien, Jean, Marie&Ludo, Isabel. Je garderai de très bons souvenirs des journées passées à vos côtés.

Deux personnes tiennent une place importante dans mon cœur, mes deux vraies copines, Cristina qui a été toujours très proche malgré la distance qui nous sépare, j'ai beaucoup apprécié son côté positif et son désir de vivre à la « façon roumaine » ; Jess la copine que j'ai découverte au labo et je suis sûre qu'elle y sera pour toujours.

Je remercie à mes parents, à Emi&Dan de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de mes études. Enfin, merci à mon chéri, Marius pour son soutien au long de ces années, sa bonne humeur, son amour.

Résumé

Ce mémoire s'articule autour de deux aspects complémentaires des processus qui accompagnent le transfert d'électron. Le cœur de ce projet concerne la valorisation de l'électrochimie moléculaire comme technique d'activation dans deux directions : activation de processus mécaniques ou de mouvements moléculaires dans des architectures commutables pour lesquelles un transfert d'électron fournit l'impulsion tout en permettant le contrôle et la lecture de l'état d'un système dynamique, et activation de processus chimiques pour lesquels l'électrochimie est exploitée en ingénierie moléculaire pour élaborer des molécules complexes et proposer une alternative efficace aux méthodes classiques de la synthèse organique.

Le fil conducteur « activation électrochimique » est déroulé autour deux grandes classes de composés : les π -dimères de dérivés du viologène et les macrocycles conjugués à base de pyrrole.

Dans la première partie de ce mémoire, nous présenterons nos résultats en matière de systèmes moléculaires commutables dont les mouvements intramoléculaires et les propriétés sont activés et contrôlés par simple transfert d'électron tandis que la deuxième partie est centrée sur l'ingénierie électrochimique de porphyrines étendues.

Mots clés : synthèse/électrosynthèse, transfert d'électron, machines moléculaires/systèmes commutables, π -dimères intramoléculaires, viologène, cyclisation, porphyrines étendues.

Abstract

One of the most important keys to the development of nanosciences lies in our ability to monitor, modify or control nanometric materials. The addition or removal of electrons to or from given molecular objects can find useful applications in numerous areas of nanosciences: as signal transduction of interactions processes, as impulse to trigger conformational, configurational or directional mechanical changes at the molecular level or even as a way to control and activate the reactivity of molecular building blocks in organic synthesis.

This work deals with two complementary processes associated to electron transfer: molecular movements in switchable architectures and activation of molecular building blocks to form conjugated macrocyclic structures.

The first part of this research work is devoted to the synthesis of porphyrin-based molecular tweezers and of ferrocene-based molecular pivots. The dynamic properties of these switchable molecular objects; relying on reversible π -dimerization processes, have been investigated by spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical methods.

In the second part of this manuscript we show few examples of electrochemically driven synthetic procedures for preparation of expanded porphyrins. Unlike chemical oxidants, which must often be tested empirically for a given transformation, under electrochemical conditions, one has the opportunity to tune the reactivity of the pyrrole-based reagent via the choice of anodic voltage. We especially established that the use of bipyrrrole allows for the clean and high-yield production of cyclo[8]pyrrole; the requisite electrochemically-induced cyclization of four bipyrrrole building blocks likely involving an electrolyte-based templating effect. The success of this approach leads us to propose that analogous electrochemical oxidation processes could be used to generate a range of new expanded porphyrin products.

Keywords: synthesis/electrosynthesis, electron transfer, molecular machines/ switchable systems, intramolecular π -dimer, viologen, cyclization, extended porphyrin.

Abréviations et sigles utilisés

Å : angstrom (10^{-10} m)

Ac : acétyl

AcOEt : acétate d'éthyle

ADP : adénosine diphosphate

ATP : adénosine triphosphate

Bu : butyl

*n*BuLi : *n*-butyl lithium

*t*BuLi : *tert*-butyl lithium

CLOA : combinaison linéaire d'orbitales atomiques

CV : voltammétrie cyclique

COSY : correlation spectroscopy

Cp : cyclopentadiényle

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DCI : désorption-ionisation chimique

DCM : Département de Chimie Moléculaire de Grenoble ou dichlorométhane

DMF : *N,N*-diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DME : diméthoxyéthane

DMV : diméthyl-viologène ou 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium

DPV : 1,1'-(1,3-propanediyl)-bis[1'-carbamoylméthyl-4,4'-bipyridinium]

ϵ : coefficient d'extinction molaire

E_{app} : potentiel appliqué

EDT : électrode à disque tournant

eq. : équivalent molaire

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague ($(E_{pa} + E_{pc})/2$)

E_{pa} : potentiel de pic anodique

E_{pc} : potentiel de pic cathodique

ΔE_p : différence entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique

$$(\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} |)$$

EDTA : acide éthylène diamine tétra-acétique

Et : éthyl

EtOH : éthanol

Et₂O : éther diéthylique

Et₃N : triéthylamine

ESI : ionisation par électrospray

Fc : ferrocène

HMBC : heteronuclear multiple bond correlation

HMQC : heteronuclear multiple quantum correlation

HOAc : acide acétique

HOMO : highest occupied molecular orbital

i-Pr₂NH : diisopropylamine

IR : infra rouge

K_{dim} : constante de dimérisation

K_{disp} : constante de dismutation

LDA : diisopropylamidure de lithium

LUMO : lowest unoccupied molecular orbital

λ : longueur d'onde

Me : méthyl

MeOH : méthanol

Ms : mésyl ou méthanesulfonyl

MsCl : chlorure de mésyle

NC : nombre de coordination

NOESY : nuclear Overhauser effect spectroscopy

OEP: octaéthylporphyrine

ORTEP : representation « Oak Ridge thermal ellipsoid plot »

P : porphyrine ou phosphate

Pd(dppf)Cl₂ : [1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]palladium(II)

RPE : résonance paramagnétique électronique

RX : rayons X

RMN : résonance magnétique nucléaire

SM : spectrométrie de masse

SOMO : singly occupied molecular orbital
TBAX : sel (X) de tétra-*n*-butylammonium
TEAP : perchlorate de tétra-*n*-éthylammonium
TFA : acide trifluoroacétique
THF: tétrahydrofurane
TMEDA : *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine
TPPH₂ : 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine
TPPZn : 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine de zinc(II)
TTF : tétrathiafulvalène
V : viologène, notation générique
Vis : visible
UV : ultraviolet.

Sommaire

ABREVIATIONS ET SIGLES UTILISES.....	1
SOMMAIRE	5
INTRODUCTION GENERALE	9
PARTIE I	13
I.1 Vers des interrupteurs moléculaires contrôlés par des processus de π-dimérisation	15
I.1.1 Introduction.....	15
I.1.2 Interrupteurs et machines moléculaires	17
I.1.2.1 Généralités.....	17
I.1.2.2 Activation et contrôle d'interrupteurs moléculaires par transfert d'électron	20
I.1.3 Caractéristiques générales des π -dimères et du processus de π -dimérisation.....	27
I.1.3.1 Cas particulier des viologènes et de leurs π -dimères	30
I.1.4 Conclusion	36
I.2 Vers des pinces moléculaires rédox de type bis-porphyrine « pacman »	41
I.2.1 Généralités sur les bis-porphyrines cofaciales	41
I.2.2 « Pacman-rédox » bis-(viologène-porphyrine).....	44
I.2.3 Résultats et discussions	45
I.2.3.1 Synthèse.....	45
I.2.3.2 Caractérisation par RMN.....	49
I.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	52
I.2.3.4 Etudes électrochimiques	52
I.2.3.5 Etudes spectroélectrochimiques.....	57
I.2.3.6 Caractérisation par RPE.....	61
I.2.3.7 Déterminations structurales par calculs théoriques.....	63
I.2.3.8 Etude de la complexation des π -dimères intramoléculaires bis-porphyriniques avec le DABCO	64
I.2.4 Conclusion	73
I.3 Vers des rotors moléculaires électroactivables de type ferrocène-viologène	79
I.3.1 Généralités	79
I.3.2 Résultats et discussion	84
I.3.2.1 Synthèse.....	84
I.3.2.2 Caractérisation par RMN.....	88
I.3.2.3 Caractérisations conformationnelles.....	90

I.3.2.4	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	95
I.3.2.5	Etudes électrochimiques	96
I.3.2.6	Etudes spectroélectrochimiques, caractérisation par RPE et calculs théoriques.....	100
I.3.3	Conclusions et perspectives	110
PARTIE II.....		117
II.1	Electrosynthèse de porphyrines étendues par couplage anodique de synthons à base de pyrrole	119
II.1.1	Introduction.....	119
II.1.1.1	Généralités sur les porphyrines étendues et leur synthèse	119
II.1.1.2	Généralités sur l'oxydation de synthons pour la construction de macrocycles	120
II.1.1.3	Electrooxydation et polymérisation du pyrrole et de ses dérivés.....	122
II.1.1.4	Les rares exemples d'électrosynthèse de macrocycles par oxydation électrochimique de dérivés du pyrrole	124
II.1.2	Electrosynthèse de l'isoaméthrine ou [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0).....	125
II.1.2.1	Etude électrochimique de l'oxydation du précurseur hexapyrrolique	126
II.1.2.2	Etude spectroélectrochimique de l'électrosynthèse de l'isoaméthrine	127
II.1.2.3	Electrosynthèse de l'isoaméthrine à l'échelle préparative	128
II.1.2.4	Etude spectroélectrochimique de la [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0)	130
II.1.2.5	Conclusion.....	131
II.1.3	Electrosynthèses de cyclo[n]pyrroles assistées par effet gabarit.....	131
II.1.3.1	Synthèse du cyclo[8]pyrrole par oxydation électrochimique du 3,3',4,4'-tetraéthyl-2,2'-bipyrrole	133
II.1.3.2	Synthèse de macrocycles par oxydation électrochimique du 3,4-diéthylpyrrole.....	140
II.1.3.3	Oxydation électrochimique du 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène : vers de nouveaux macrocycles ?	145
II.1.4	Conclusion	157
CONCLUSIONS GENERALES.....		163
PARTIE III		167
III.1	General Synthesis.....	169
III.1.1	Solvents and Reagents.....	169
III.1.2	Apparatus and Spectroscopic Characterizations.....	169
III.2	Electrochemical Studies	170
III.2.1	Solvents and Electrolytes	170
III.2.2	Apparatus and Spectroelectrochemical Characterization	170
III.2.3	Curve Fitting	171

III.3	Synthetic procedures relevant for I.1.....	172
III.4	Synthetic procedures relevant for I.2.....	177
III.5	Spectroelectrochemical procedures relevant for I.1 and I.2	186
III.6	Synthetic procedures relevant for II.1	187
ANNEXES.....		193

Introduction générale

L'électrochimie joue un rôle important dans le domaine de la chimie supramoléculaire, comme complément enrichissant pour la caractérisation des systèmes, mais également pour l'activation ou la désactivation d'événements ou de fonctions à l'échelle moléculaire. En effet, l'électrochimie moléculaire est à la fois un outil et une science qui répond à cette double exigence : elle peut être utilisée pour apporter l'énergie nécessaire au déroulement d'un processus complexe et comme technique pour analyser, contrôler, orienter et lire l'état d'un système moléculaire. Par conséquent, il n'est pas surprenant que le « mariage » de l'électrochimie et de la chimie supramoléculaire ait permis l'émergence d'une grande variété de dispositifs originaux suscités par des attentes au niveau applications pratiques en direction de la conversion de l'énergie, du stockage de l'information, ou encore dans le domaine du diagnostic. L'électrochimie moléculaire peut également être considérée comme une méthode de choix très attractive pour l'ingénierie moléculaire car respectueuse de l'environnement ou en raison de son faible coût économique et de mise en œuvre. En choisissant convenablement le milieu électrolytique et le matériau d'électrode à laquelle vont se dérouler les processus électrochimiques, il est possible de s'affranchir de l'utilisation d'agents chimiques potentiellement dangereux, peu sélectifs et plus chers que l'électron.

C'est dans ce contexte général que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire qui est articulé autour de deux aspects complémentaires des processus qui accompagnent le transfert d'électron. Le cœur de ce projet concerne la valorisation de l'électrochimie moléculaire comme technique d'activation dans deux directions : activation de processus mécaniques ou de mouvements moléculaires dans des architectures commutables pour lesquelles un transfert d'électron fournit l'impulsion tout en permettant le contrôle et la lecture de l'état d'un système dynamique, et activation de processus chimiques pour lesquels l'électrochimie est exploitée en ingénierie moléculaire pour élaborer des molécules complexes et proposer une alternative efficace aux méthodes classiques de la synthèse organique.

Le fil conducteur « activation électrochimique » est déroulé autour deux grandes classes de composés : les π -dimères de dérivés du viologène et les macrocycles conjugués à base de pyrrole.

Dans la première partie de ce mémoire, nous présenterons nos résultats en matière de systèmes moléculaires commutables dont les mouvements intramoléculaires et les propriétés sont activés et contrôlés par simple transfert d'électron tandis que la deuxième partie est centrée sur l'ingénierie électrochimique de porphyrines étendues.

La première partie bibliographique présente quelques exemples significatifs d'interrupteurs et de machines moléculaires. Après un bref rappel historique sur la conception des interrupteurs moléculaires et leur évolution vers des machines moléculaires, nous décrivons deux grands types de systèmes commutables en se focalisant sur ceux qui répondent à un stimulus électrochimique : les systèmes inorganiques où le transfert d'électron est centré sur l'ion métallique complexé, la force motrice étant assurée par les modifications induites de la sphère de coordination, et les architectures purement organiques principalement basées sur des interactions de transfert de charge donneur-accepteur. Nous avons exploité une forme d'interaction peu explorée jusqu'alors, l'interaction π -dimère, pour promouvoir des mouvements intramoléculaires permettant d'assimiler les systèmes moléculaires envisagés à de véritables interrupteurs. Enfin, le dernier paragraphe, détaille les processus de π -dimérisation et, en particulier, la classe des π -dimères de viologène et nous montrons comment ce type d'interaction peut être mis à profit pour concevoir des commutateurs moléculaires.

Le chapitre I.2 décrit la synthèse et les caractérisations physicochimiques d'une architecture porphyrinique de type « pacman-rédox ». Nous présentons en particulier une voie originale de synthèse permettant d'accéder à une nouvelle famille de dérivés associant porphyrine et viologène. Nous montrons comment dans cette architecture, un mouvement de fermeture, analogue à celui d'une pince, peut être déclenché par transfert d'électron, forcé par l'activation d'un processus de π -dimérisation intramoléculaire qui conduit au rapprochement face à face des deux chromophores porphyriniques. Nous proposons dans un dernier paragraphe une application en reconnaissance moléculaire de ce mouvement qui est mis à profit pour « pincer » une molécule invitée exogène.

Dans le dernier chapitre I.3 de cette première partie, nous montrons comment il est possible d'exploiter l'activation électrochimique de ce même processus de π -dimérisation pour promouvoir une rotation de sous-unités moléculaires autour d'un axe de la molécule. Cette nouvelle classe de « pivots » moléculaires repose sur l'association des fragments ferrocène et viologène. La synthèse et les propriétés électrochimiques, spectroélectrochimiques et

spectroscopiques de ces composés sont décrites et nous insistons sur l'importance de la nature de l'espaceur ferrocène-viologène dont dépend l'ampleur et l'efficacité du mouvement.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à l'exposé de nos résultats en matière d'activation électrochimique pour promouvoir des réactions de cyclisation, appliquées ici au cas de la synthèse de porphyrines étendues. Nous verrons en particulier que l'électrochimie est une technique tout à fait pertinente pour s'affranchir des méthodes classiquement utilisées en synthèse organique, en particulier pour réaliser des couplages oxydants de type C-C. Dans un premier exemple, nous montrons que la cyclisation d'un précurseur hexapyrrolique linéaire peut être réalisée par couplage anodique dans des conditions plus « vertes » que celles requises pour le couplage oxydant classique par voie chimique qui s'effectue en présence d'un oxydant très fort à base de chrome(+VI) et dans l'acide trifluoroacétique pur. Nous examinons plus en détails le point clé de ce type de réaction de cyclisation, l'effet gabarit de l'anion de l'électrolyte support, en considérant comme réaction modèle le processus de macrocyclisation de cyclo[8]pyrrole par couplage anodique de synthons bipyrrole. Nous étendons ensuite cette stratégie très efficace à la macrocyclisation de synthons encore plus simples comme le pyrrole, en cyclo[n]pyrroles et nous montrons que nous pouvons accéder électrochimiquement, dans des conditions douces, à des macrocycles originaux dont la synthèse ne peut être, ou n'a pas encore été, réalisée en utilisant des stratégies classiques de synthèse.

Partie I

I.1 Vers des interrupteurs moléculaires contrôlés par des processus de π -dimérisation

L'objectif de la première partie de notre travail réside dans la conception de commutateurs moléculaires dont le passage d'un état à l'autre s'accompagne d'un mouvement intramoléculaire. Nous avons visé deux types de mouvement : celui de fermeture/ouverture analogue au mouvement d'une « pince » et celui de rotation, beaucoup moins abordé dans la littérature. Notre stratégie repose sur la force motrice d'un type particulier d'interaction, celle liée à la formation des π -dimères, activable par impulsion électrochimique. Dans cette partie bibliographique, nous exposons l'état de l'art sur les différentes facettes constitutives des interrupteurs moléculaires visés. Nous présentons donc successivement les assemblages doués de mouvement, en insistant sur ceux qui peuvent être qualifiés d'interrupteurs moléculaires et en nous attachant plus particulièrement à décrire ceux qui sont activables par voie électrochimique ou qui font intervenir dans leur conception les π -dimères, dont nous détaillons les caractéristiques en fin de chapitre.

I.1.1 Introduction

L'une des clés les plus importantes du développement des nanosciences réside dans notre capacité à contrôler et à modifier les matériaux à l'échelle nanométrique. Les architectures moléculaires ou supramoléculaires activables ont attiré une attention considérable au cours de la dernière décennie, cet intérêt étant principalement motivé par leurs applications potentielles dans de nombreux domaines relevant des nanosciences. La maîtrise d'architectures moléculaires « obéissantes » permet en particulier d'envisager le stockage d'information, voire l'élaboration de machineries de taille nanométrique capable de convertir une impulsion énergétique en énergie mécanique. Ces matériaux « intelligents », qui peuvent posséder plusieurs états stables et dès lors être considérés comme des interrupteurs, sont capables de subir des changements de structure, de configuration ou de conformation sous l'effet d'impulsions énergétiques, dans la plupart des cas de nature chimique, électrique ou photochimique (Figure 1). Le stockage d'informations (bits) au niveau moléculaire qui repose sur des objets possédant plusieurs états stables et commutables est ainsi une stratégie réaliste qui est intensivement étudiée dans le monde entier.

L'impulsion contrôlée ainsi que l'exploitation du mouvement relatif de fragments d'un système moléculaire artificiel représentent un vrai défi scientifique tant au niveau théorique que technologique. Le lien conceptuel avec les principes macroscopiques a permis l'élaboration d'architectures originales qualifiées d'interrupteurs, d'engrenages, de navettes ou encore de tourniquets moléculaires dont la fonction peut être activée par un simple stimulus (pH, réaction chimique, complexation...).¹⁻³

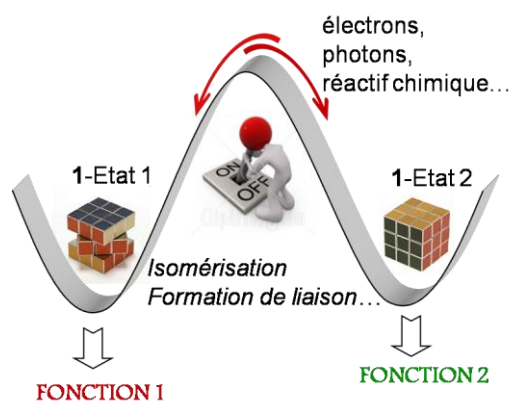


Figure 1 : schéma montrant le principe d'un interrupteur moléculaire **1** présentant deux états stables intercommutables.

Contrairement aux interrupteurs moléculaires dont le contrôle implique une simple oscillation réversible entre plusieurs états stables, le fonctionnement d'une machine moléculaire repose sur la stimulation d'un déplacement directionnel de large amplitude d'une sous-unité par rapport à une autre au sein d'une même molécule. Les machines moléculaires sont par conséquent des architectures capables de transformer une énergie chimique ou photo-, électro-chimique en une énergie mécanique. Dans ce domaine, la nature nous offre les plus beaux exemples. L'une des machines naturelles parmi les plus fascinantes est l'ATP synthase (Figure 2).⁴ Cet assemblage est un complexe protéique enzymatique dont le rôle est de synthétiser l'ATP (adénosine triphosphate) à partir d'ADP (adénosine diphosphate), et de phosphate inorganique, selon la réaction suivante : $ADP + P \rightarrow ATP + H_2O$, l'ensemble étant régulé par un gradient électrochimique de protons entretenu par la chaîne respiratoire. L'ATP représente un véritable « combustible » biologique qui permet le stockage dans la cellule de l'énergie indispensable à la vie des organismes. Cet assemblage de protéines est apparenté à un moteur rotatif, composé d'un stator (sous-unités $\alpha_3\beta_3\gamma\delta\epsilon$) et d'un rotor (sous-unités ab_2c_{10-15}). Sur la Figure 2, ces sous-unités mobiles sont indiquées en bleu et celles statiques sont indiquées en orange et vert. Au cours de la synthèse de l'ATP, des ions H^+ (représentés par des billes oranges) provoquent la rotation, permettant ainsi au stator de synthétiser de l'ATP.

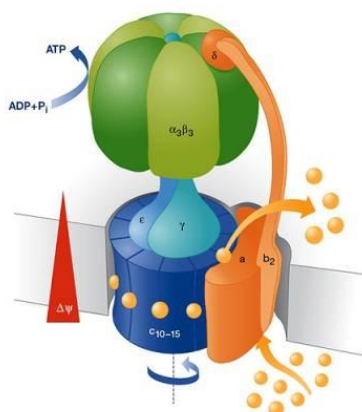


Figure 2 : représentation schématique du fonctionnement de l'ATP synthase.^{4,5}

Notre travail s'est inscrit dans ce contexte général et notre objectif a consisté à démontrer l'intérêt des processus de π -dimérisation pour l'activation et le contrôle rédox de mouvements moléculaires. Avant de présenter nos résultats, nous décrivons dans les paragraphes suivants quelques exemples tirés de la littérature d'interrupteurs moléculaires activés par voie électrochimique, photochimique ou chimique, en portant une attention particulière aux systèmes basés sur les processus de π -dimérisation.

I.1.2 Interrupteurs et machines moléculaires

I.1.2.1 Généralités

Sauvage et ses collaborateurs ont été parmi les premiers à élaborer des rotors moléculaires non-directionnels par activation rédox de caténanes.⁶ Le mouvement moléculaire repose sur des phénomènes d'isomérisation induits par transfert d'électron sur un centre métallique cuivre complexé entre deux anneaux entrelacés (Figure 3). Le complexe stable 2Cu(I)(NC=4) formé avec deux sous-unités phénanthroline de deux anneaux différents est oxydé pour conduire au complexe 2Cu(II)(NC=4) instable qui évolue par rotation relative des deux anneaux vers un complexe de cuivre pentacoordiné noté 2Cu(II)(NC=5) . Ce nouveau complexe est stabilisé par une sous-unité phénanthroline d'un anneau et une sous-unité terpyridine de l'autre anneau. Cette stabilisation s'accompagne formellement d'une rotation de 180° d'un anneau par rapport à l'autre. Inversement, la réduction de la forme stable du complexe 2Cu(II)(NC=5) entraîne une nouvelle rotation de 180° pour former le complexe de cuivre de départ 2Cu(I)(NC=4) . Néanmoins, ce système ne peut que difficilement être qualifié de moteur dans la mesure où il n'est pas certain que l'anneau dit 'mobile' fasse un tour complet, la rotation de 180° pouvant s'opérer dans les deux sens à chaque étape. Donc le défi

actuel, au-delà de la conception d'interrupteurs moléculaires, réside dans le contrôle de la directionnalité du mouvement.

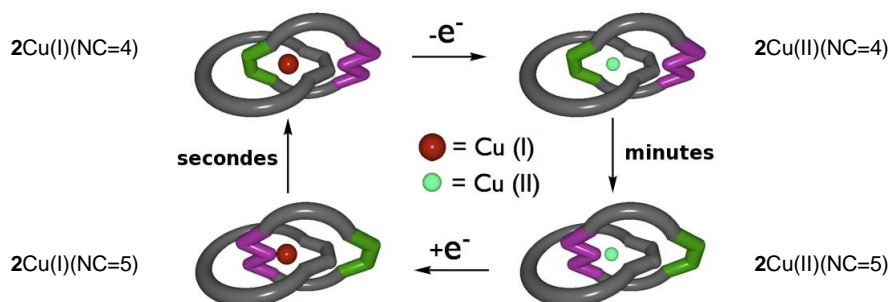


Figure 3 : mouvements moléculaires au sein d'un caténane induit par oxydation ou réduction d'un ion métallique cuivre(I) ou cuivre(II).⁶ Les motifs phénantroline et terpyridine sont représentés respectivement par **U** et **W**.

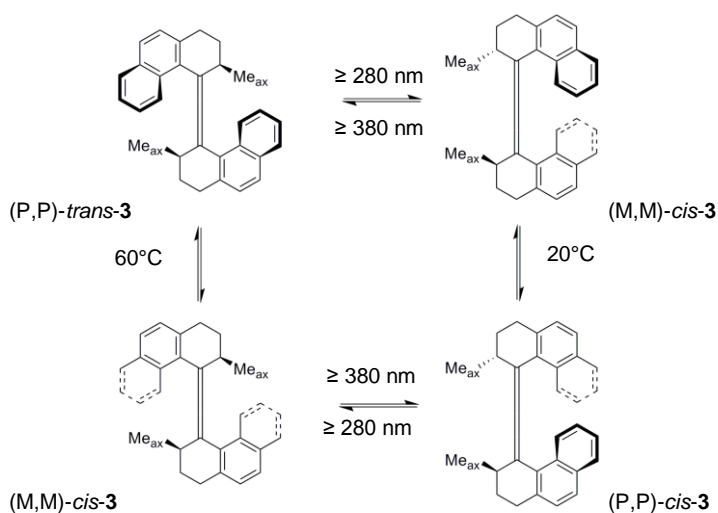


Figure 4 : exemple de moteur moléculaire unidirectionnel.⁷

Le groupe de Feringa a développé des architectures moléculaires qui fonctionnent comme de véritables moteurs moléculaires car elles sont capables d'effectuer un mouvement de rotation unidirectionnel et continu.⁷ Le système représenté sur la Figure 4 est constitué de deux unités tétrahydrophénantrène en position *trans* d'une double liaison. Si on considère l'unité tétrahydrophénantrène inférieure comme statique, l'unité supérieure se comporte alors comme un rotor qui peut effectuer une rotation de 360° en passant par quatre configurations distinctes. L'absorption d'un photon dans le domaine UV provoque une isomérisation *cis-trans* qui peut être considérée comme une rotation de 180° autour de la double liaison. Chaque photo-isomérisation est suivie d'une inversion thermique irréversible de l'hélicité. Cette irréversibilité confère à ce moteur son caractère unidirectionnel puisqu'elle permet

d'éviter que l'isomérisation photochimique suivante ne fasse revenir la molécule à sa configuration initiale (Figure 4).

Stoddart et ses collaborateurs ont conçu plusieurs exemples d'interrupteurs moléculaires. La Figure 5 illustre celui du rotaxane 4^{4+} pour lequel le glissement d'un anneau le long d'un brin moléculaire est induit par un transfert d'électron qui perturbe des interactions de type accepteur/donneur. Avant oxydation du brin, le macrocycle constitué de deux unités bipyridinium (accepteur) interagit préférentiellement avec le noyau benzidine (donneur). L'oxydation électrochimique de cette sous unité du brin génère une charge positive (4^{5+}) qui entraîne le déplacement de l'anneau accepteur, dans un mouvement de translation, vers le groupement bisphénol.⁸ Des cycles d'oxydation et réduction successifs permettent donc d'observer un mouvement de navette entre les deux stations du brin moléculaire.

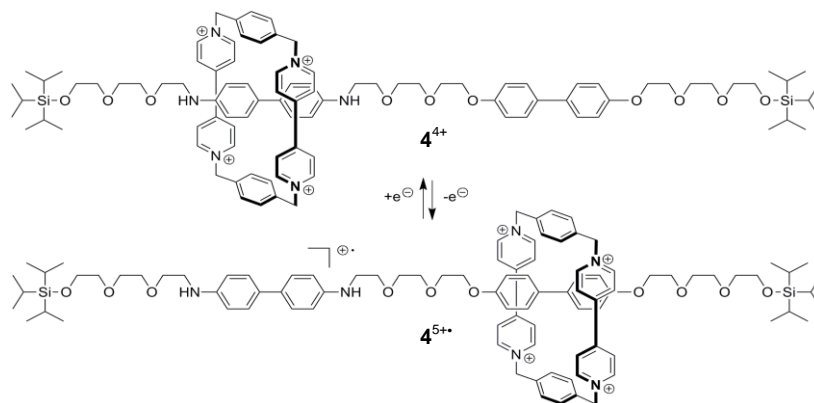


Figure 5 : navette moléculaire 4^{4+} contrôlée par oxydation/réduction électrochimique d'un rotaxane organique.⁸

Le groupe de Shionoya a décrit très récemment la synthèse et les propriétés dynamiques d'une architecture moléculaire encore plus complexe qui fonctionne comme un « roulement à billes » **5** comportant trois rotors indépendants (Figure 6).⁹ Cet objet complexe est formé à partir de trois ligands (a, b et c) connectés entre eux par des ions métalliques Ag(I) et Pt(II). Des études de RMN ^1H en température variable de cet assemblage ont permis de démontrer que les trois sous unités organiques bougent librement à température ambiante sans contrôle de directionnalité, le mouvement prenant place suite à des échanges intramoléculaires et à des mouvements de basculement des ligands.

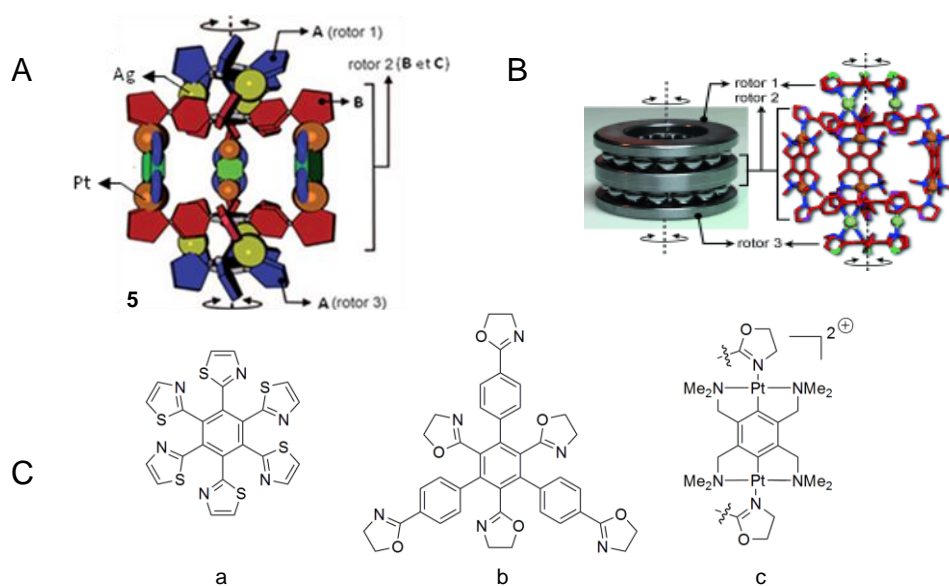


Figure 6 : représentation schématisée d'une architecture moléculaire de type « roulement à billes » **5** (A) le roulement à bille moléculaire (B) photo d'un roulement à bille et (C) différentes composantes du roulement à billes moléculaire a, b, c.⁹

I.1.2.2 Activation et contrôle d'interrupteurs moléculaires par transfert d'électron

Le fonctionnement de machines ou d'interrupteurs moléculaires nécessite un contrôle précis de la thermodynamique et de la cinétique des processus d'activation. Une stratégie simple et efficace consiste à faire appel à une activation par transfert d'électron dans des architectures potentiellement douées de propriétés de réorganisation à l'échelle moléculaire. Ces systèmes doivent présenter au moins deux états stables et distincts, dont l'interconversion doit être réalisable de façon réversible et rapide. De telles propriétés requièrent par ailleurs que les interactions mises en jeu pour stabiliser les différents états du système soient « labiles », par exemple de nature électrostatique, transfert de charge, liaison hydrogène ou liaison de coordination. Les premiers mouvements à l'échelle moléculaire activés et contrôlés par transfert d'électron ont été rapportés dans les années 90 et concernent des mouvements reposant sur des interactions de type donneur-accepteur⁸ au sein de rotaxanes ou sur des interactions métal-ligand⁶ dans des systèmes caténane.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons quelques exemples d'interrupteurs moléculaires dont la force motrice provoquant le mouvement à l'échelle moléculaire repose sur une modification forcée de la sphère de coordination d'un centre métallique puis sur des interactions de type donneur – accepteur et, dans une dernière partie, sur des processus de π -dimérisation.

en jeu le déplacement de l'ether-couronne entre les deux stations cationiques de l'anneau métallé.

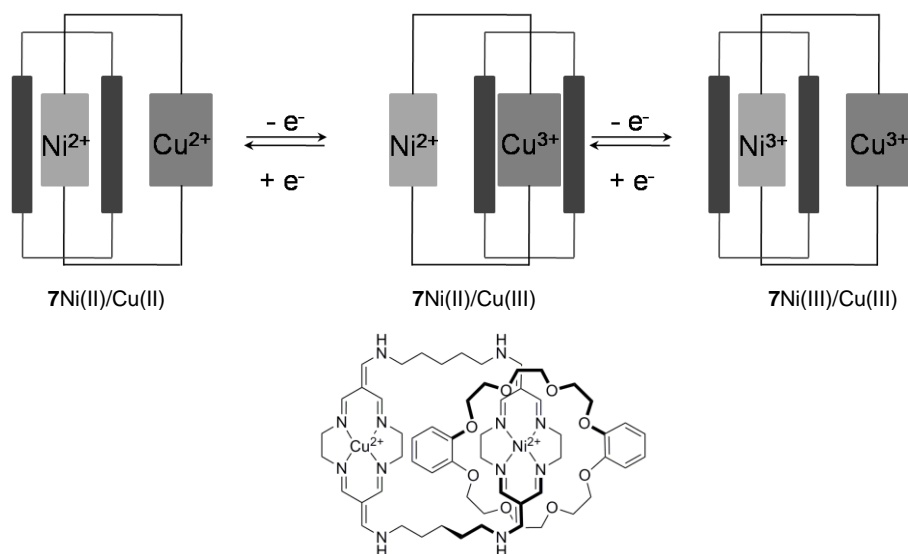


Figure 8 : représentation schématisée de mouvements moléculaires contrôlés par transfert d'électron centré sur un caténane hétéro-bimétallique.¹⁶

Le mouvement de l'unité ether-couronne d'un centre métallique à l'autre est donc contrôlé électrochimiquement, par application d'un potentiel judicieusement choisi. La position de l'anneau ether-couronne sur l'un ou l'autre des centres métalliques est déterminée par le caractère « accepteur d'électron » de ces complexes de transition : dans un état rédox donné, l'anneau ether-couronne interagit préférentiellement avec le complexe métallique le plus pauvre en électrons. Partant du composé réduit 7Ni(II)/Cu(II) , l'ether-couronne se place autour du centre Ni(II). Une première oxydation du Cu(II) conduit à la formation du composé 7Ni(II)/Cu(III) qui provoque le glissement de l'ether-couronne vers le centre Cu(III) autour duquel il se positionne. Une oxydation ultérieure, à plus haut potentiel, de Ni(II) en Ni(III) provoque le mouvement inverse, l'ether-couronne se déplaçant vers le centre Ni(III). L'ensemble de ce processus est réversible puisque des réductions successives permettent de retrouver la situation initiale. Notons également que cette dynamique moléculaire est plus facilement observée à basse température ou aux échelles de temps plus courtes.

Un autre exemple très intéressant d'interrupteur moléculaire contrôlé par simple transfert d'électron a été proposé par notre laboratoire. Il repose sur le changement de la configuration d'un cyclame-ferrocène lié au processus d'oxydation-réduction du couple redox Cu(II)/(I) complexé par l'unité cyclame (Figure 9A).¹⁷ Etudiée par CV, la réduction électrochimique du complexe I-8Cu(II) en I-8Cu(I) est mise en évidence par un pic de réduction irréversible (Figure 9B). Cette irréversibilité est attribuée à une réaction chimique couplée au transfert

1.1.2.2.1 Interrupteurs moléculaires contrôlés par un changement dans la sphère de coordination d'un centre métallique

On trouve dans la littérature un grand nombre de complexes métalliques qui subissent des phénomènes de réorganisation moléculaire sous l'effet d'un transfert d'électron centré sur le métal.¹⁰ Le changement du degré d'oxydation d'un cation métallique complexé peut en effet provoquer des modifications structurales susceptibles d'entraîner des mouvements moléculaires de grande amplitude, le NC et la géométrie préférentielle autour du métal dépendant de son degré rédox. Les couples rédox $\text{Cu}^{2+/+}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$, $\text{Ni}^{3+/2+(+)}$, $\text{Co}^{2+/+}$ sont parmi les plus utilisés pour développer des interrupteurs moléculaires.¹¹⁻¹⁴ Dans l'exemple de la Figure 7, l'atome de Fe subit une translocation entre deux sites de complexation distincts du même récepteur.¹⁵ Les deux sous-unités tridentates introduites en positions 2 et 6 du phénol central offrent des environnements dur et mou adaptés respectivement à la coordination du Fe(III) et du Fe(II). L'atome d'oxygène central du groupement phénolate agit comme un pivot dans le processus de translocation provoquée par transfert d'électron sur le cation métallique. La courbe de voltampérométrie cyclique (CV) enregistrée pour le complexe de **6**Fe(II) permet de mettre en évidence la translocation du Fe(III) électrogénéré vers le compartiment dur dans un mouvement pendulaire (Figure 7). Le processus est électrochimiquement irréversible mais renversible puisque la réduction du complexe **6**Fe(III) entraîne le retour du cation métallique dans le site de complexation mou.

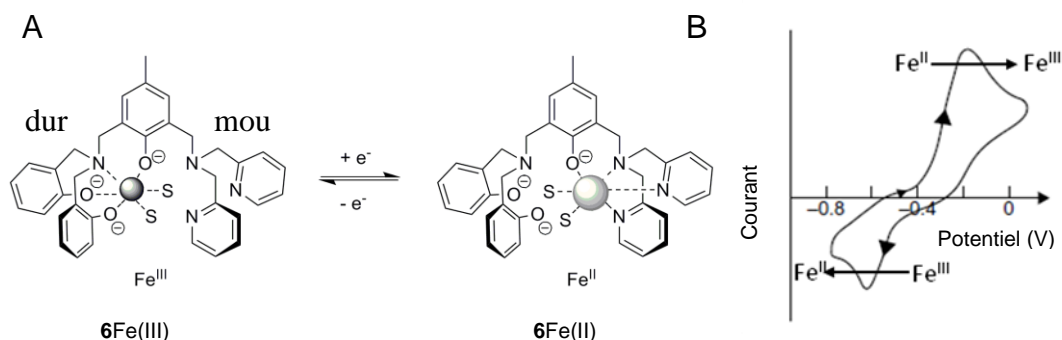


Figure 7 : (A) illustration d'une translocation métallique induite électrochimiquement dans un récepteur présentant deux sous-unités complexantes différentes. (B) Courbe de CV de la structure de Fe(II) en milieu CH_3CN .¹⁵

Wozniak et ses collaborateurs ont décrit une architecture originale de type caténane constituée de deux complexes macrocycliques hétérométalliques (Figure 8).¹⁶ Les mouvements relatifs des deux anneaux sont provoqués par oxydation successive du cuivre(II) puis du nickel(II). Ces deux processus électrochimiques sont couplés à des étapes de réorganisation qui mettent

d'électron, le réarrangement configurationnel de I-8Cu(I) en V-8Cu(I) avec basculement des substituants ferrocène du cyclame. L'oxydation retour de V-8Cu(I) en V-8Cu(II) est suivie du mouvement inverse au cours du passage de V-8Cu(II) en I-8Cu(II).

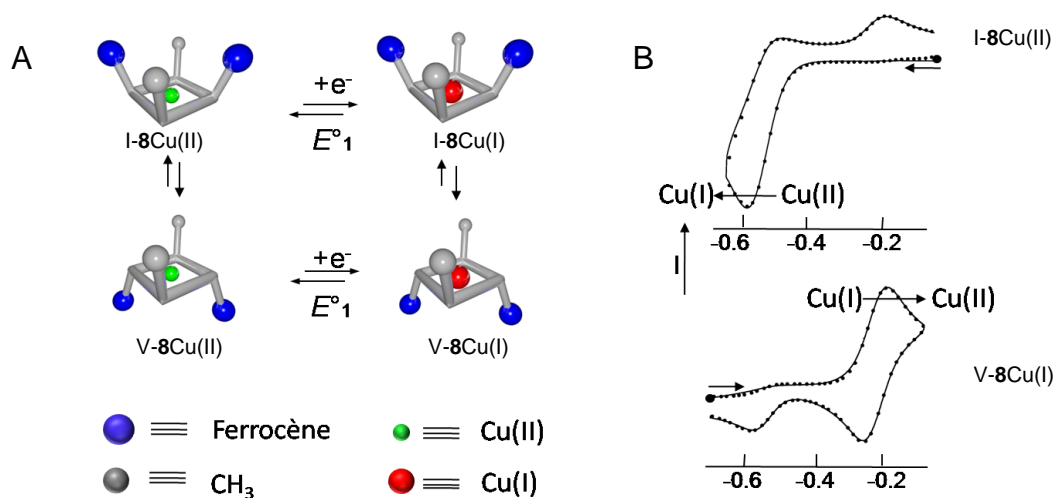


Figure 9 : (A) représentation schématique d'un changement de configuration dans un complexe cuivre-cyclame, contrôlé par transferts d'électron centrés sur le couple Cu(II)/(I) ; (B) courbes de CV pour la réduction de I-8Cu(II) et l'oxydation de V-8Cu(I).¹⁷

A côté des mouvements intramoléculaires observables dans les complexes métalliques, il est également possible de concevoir des systèmes purement organiques. Nous présentons dans la suite du mémoire des systèmes organiques doués de mouvements dont la force motrice est soit de type « interaction par transfert de charge » soit de type « interaction π -dimère ».

1.1.2.2.2 Interrupteurs moléculaires organiques contrôlés par la formation de complexes par transfert de charge.

Les interactions engagées dans un complexe organique par transfert de charge peuvent être modulées en jouant sur l'état rédox d'un des partenaires du complexe. Un certain nombre de commutateurs moléculaires organiques basés sur cette propriété ont été décrits ces dernières années. Ainsi, le tetrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés sont des espèces riches en électrons, qui peuvent être facilement oxydées, selon des processus monoélectroniques successifs et réversibles, de TTF⁰ en TTF⁺, puis en TTF²⁺. Le groupement TTF est donc une cible de choix pour la conception de structures supramoléculaires à propriétés commutables.

Une première illustration de ces systèmes est présentée sur la Figure 10.¹⁸ Dans l'état initial 9^{4+} , le système bis-viologène tétracationique constituant un des anneaux du caténane se situe sur la « station TTF », plus riche en électrons que la deuxième station, la sous-unité

alkoxynaphtalène. L'oxydation du TTF en son cation radical ou en son dication, réalisable par voie chimique ou électrochimique, conduit à un appauvrissement en électrons de cette station. Il en résulte un glissement du macrocycle bis-viologène vers l'unité alkoxynaphtalène (structures $9^{5+}/9^{6+}$). Le mouvement peut être inversé par réduction du $TTF^{+•}$ en l'espèce neutre TTF et il est cinétiquement dissymétrique : le passage de la station TTF vers la station alkoxynaphtalène est plus rapide que le mouvement inverse. De plus, il n'y a aucun contrôle de la direction dans laquelle le mouvement se produit, le système bis-viologène pouvant glisser dans le sens horaire ou anti-horaire avec la même probabilité. Cet exemple illustre le mouvement de deux molécules différentes entrelacées. Sur le même principe ont été décrits des systèmes pour lesquels le mouvement est intramoléculaire.¹⁹

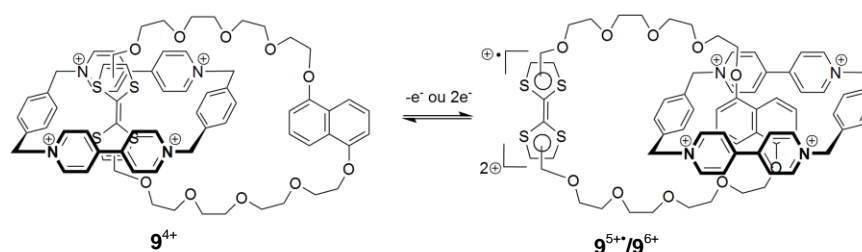


Figure 10 : représentation schématisée des mouvements d'un caténane générés par des cycles d'oxydation et de réduction de l'unité TTF. Les mouvements de rotation électro-induits peuvent se produire dans le sens horaire ou anti-horaire avec la même probabilité.¹⁸ Les structures 9^{5+} et 9^{6+} correspondent à la formation du radical cation $TTF^{+•}$ et du dication TTF^{2+} .

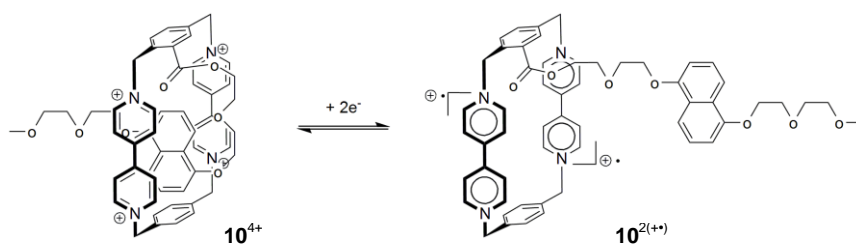


Figure 11 : contrôle électrochimique du mouvement intramoléculaire de dépliement-repliement d'un bras dans une structure macrocyclique.¹⁹

La Figure 11 présente un macrocycle bis-viologène fonctionnalisé par un bras d'alkoxynaphtalène 10^{4+} . Dans la forme oxydée du bis-viologène 10^{4+} le bras riche en électrons est replié et complexé dans la cavité macrocyclique, le complexe étant stabilisé à la fois par transfert de charge et par liaison hydrogène. La réduction électrochimique du bis-viologène contribue à un affaiblissement suffisant de ces interactions pour que le bras se

déplie suite à la decomplexation de l'unité alkoxyphthalène $\mathbf{10}^{2(+)}$. Ce processus est réversible puisque le dépliement/repliement du bras peut être répété par des cycles d'oxydation/réduction.

1.1.2.2.3 Interrupteurs moléculaires organiques contrôlés par des processus de π -dimérisation

Les interactions qui gouvernent la formation des π -dimères ont été mises à profit comme force motrice pour induire des mouvements dans des systèmes purement organiques. D'une manière générale les π -dimères sont formés par association de deux radicaux de composés polyaromatiques. Dans la plupart des cas, l'observation de ces espèces nécessite une concentration élevée en radicaux ou un abaissement important de la température. Afin de pouvoir observer et exploiter la formation des π -dimères dans des conditions standards, il est souvent nécessaire de préorganiser les objets moléculaires pour favoriser la π -dimérisation. Par exemple, les π -dimères de cations radicaux de viologène $V^{+\bullet}$ (V : viologène générique) et $TTF^{+\bullet}$ forment des complexes d'inclusion avec des molécules hôtes tels que le cucurbiturile[8] (noté CB[8]).²⁰⁻²³ En imposant une relative proximité des radicaux dans la cavité, la formation d'un complexe d'inclusion favorise la dimérisation qui peut alors être observée à température ambiante et à des concentrations millimolaires. La formation de ces complexes d'inclusion peut en outre être contrôlée par transfert d'électron centré sur le motif dimérisable et donc mise à profit dans la conception de systèmes supramoléculaires commutables électrochimiquement.

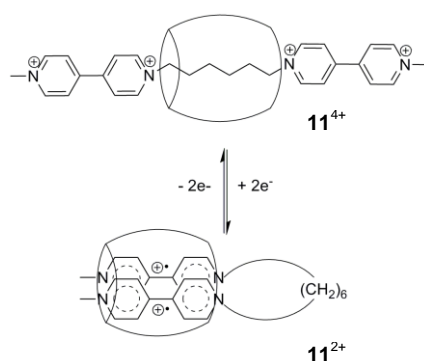


Figure 12 : interconversion d'une structure linéaire vers une structure « en boucle » par activation électrochimique centrée sur un fragment viologène.²⁴

Un exemple représentatif de cette stratégie, largement exploitée par Kim²⁵ et ses collaborateurs, est détaillé sur la Figure 12. Le pseudo-rotaxane $\mathbf{11}^{4+}$, élaboré par insertion d'un brin possédant deux groupements viologène terminaux dans un anneau CB[8], est

converti par transfert d'électron en une boucle moléculaire $\mathbf{11}^{2+}$ imposée par π -dimérisation intramoléculaire des radicaux cations du viologène dans la cavité hydrophobe du CB[8].²⁴

Une autre stratégie utilisée pour favoriser les processus de π -dimérisation réside dans la pré-organisation structurale, sur une plate-forme adaptée, de fragments susceptibles de former des π -dimères. Ceux-ci sont ainsi disposés à une distance convenable qui facilite le rapprochement des radicaux électrogénérés. Un tel système organique commutable a été décrit par Sallé et ses collaborateurs (Figure 13). Il est constitué de deux unités TTF greffées sur une plate-forme calix[4]arène $\mathbf{12}$.²⁶ Grâce à la préorganisation des unités TTF, il a été possible d'observer, suite à des oxydations successives de cette molécule, l'espèce à valence mixte $[\text{TTF}_2]^+$, $\mathbf{12}^{+\cdot}$ et le π -dimère $[\text{TTF}_2]^{2+}$, $\mathbf{12}^{2+}$ formé à température ambiante et à faible concentration ($\sim 7,5 \cdot 10^{-4}$ M). L'existence de ces espèces a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible et par des études électrochimiques. Il faut également souligner que ce π -dimère peut être dissocié par incorporation de cation Na^+ dans la cavité du calixarène qui entraîne l'éloignement des sous-unités radicalaires pour former $\mathbf{12}^{2(+\cdot)}$.

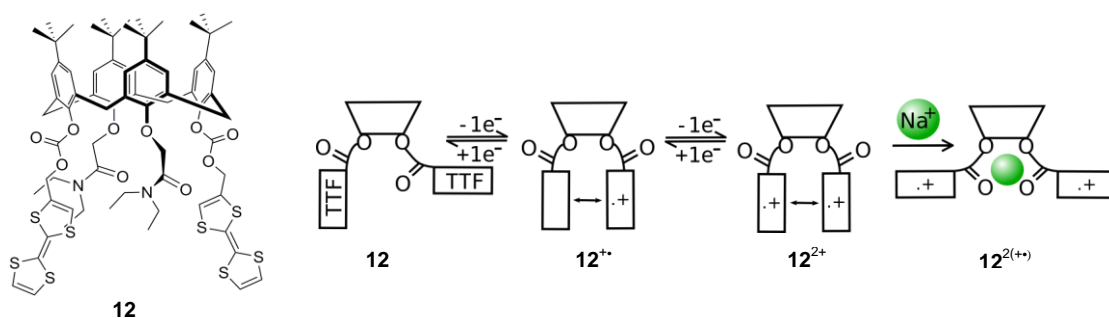


Figure 13 : modulation électrochimique et chimique des interactions entre deux fragments TTF portés par une plateforme calixarène.²⁶

Un commutateur à trois états stables a été publié récemment par le groupe de Stoddart. Le déplacement relatif de l'anneau dans le [2]rotaxane²⁷ représenté sur la Figure 14 repose sur la formation, contrôlée par transfert d'électron, de trois complexes distincts : deux complexes par transfert de charge (entre un macrocycle bis-viologène et deux groupes donneurs d'électron) et un complexe constitué de trois unités viologène réduites. Ce rotaxane comporte en effet deux sites donneurs d'électron différents portés par le brin moléculaire : un TTF et un groupement dialkoxy-naphtalène. Dans l'état initial ($\mathbf{13}$ état 0), l'accepteur (le macrocycle bis-viologène tétracationique) forme préférentiellement un complexe par transfert de charge avec le fragment TTF^0 , plus riche en électrons que la station dialkoxy-naphtalène. Par oxydation électrochimique, le TTF est facilement converti en $\text{TTF}^{+\cdot}$. Le système subit alors un

réarrangement, impliquant le déplacement de la navette macrocyclique le long de l'axe pour former un complexe par transfert de charge avec le deuxième donneur d'électron, le dialkoxy-naphtalène (**13** état -1). De plus, partant de l'état initial 0, la réduction de la « navette » bis-viologène provoque aussi son déplacement suite à la formation d'un complexe « trimère » entre trois radicaux cations du viologène (**13** état $+1$).

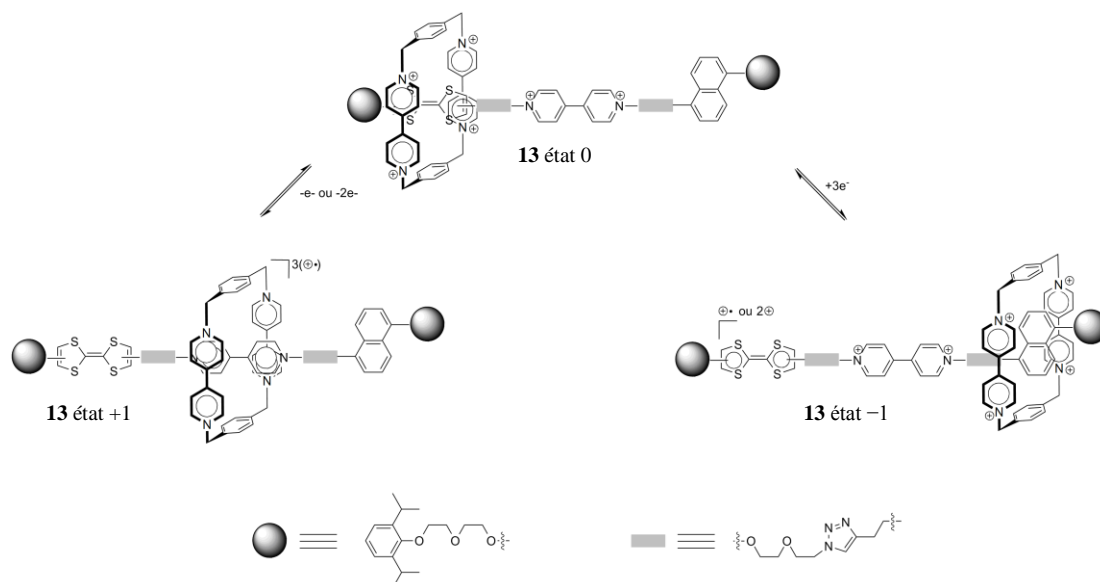


Figure 14 : représentation schématique d'un commutateur moléculaire de type rotaxane **13** comportant trois états stables.²⁷

I.1.3 Caractéristiques générales des π -dimères et du processus de π -dimérisation

La formation de π -dimères, de façon spontanée et réversible, en solution ou à l'état solide, par association de radicaux a été observée pour une grande variété de composés polyaromatiques. Ces espèces, qui peuvent être générées par électrochimie, photochimie ou chimie, sont aisément caractérisées grâce à des signatures physico-chimiques bien définies. Les π -dimères, qui peuvent être anioniques, cationiques ou neutres, se forment à partir de molécules planes et possédant des électrons π délocalisés. Des π -dimères ont ainsi été observés par association d'espèces radicalaires dérivées de porphyrines, de quinones, de tétrathiafulvalènes, d'oligopyrroles/thiophènes, de benzène et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de verdazyle, de tétracyanoéthylène, de phénoxséline, de thianthrène, de pyridiniums.²⁸⁻³⁴ Contrairement aux dimères de type σ ³⁵⁻³⁸ ces assemblages non-covalents sont orientés face-à-face, pour former des structures de type « sandwich », avec des distances intermoléculaires caractéristiques de l'ordre de 2,9 à 3,4 Å, distances qui sont plus courtes que celles observées

dans les empilements π - π de type van der Waals. Les études spectroscopiques en solution et à l'état solide de divers π -dimères issus de radicaux cationiques,^{28,39} anioniques⁴⁰ ou neutres,^{41,42} révèlent systématiquement l'existence d'une bande large d'absorption électronique dans le domaine du proche infra rouge qui n'est pas observable sur le spectre des radicaux libres enregistré dans les mêmes conditions. En plus de cette bande particulière en proche IR, les bandes d'absorption propres aux unités monomère subissent consécutivement à la dimérisation un déplacement vers les plus hautes énergies. Ce décalage hypsochrome, appelé « déplacement Davidov »,⁴³ est provoqué par l'interaction entre les moments dipolaires des sous-unités dans le dimère (Figure 15). Puisque les moments dipolaires sont face-à-face dans les π -dimères, l'interaction dipolaire est répulsive. Aussi, une énergie supplémentaire est requise pour exciter cette transition induisant ce décalage hypsochrome par rapport au monomère.⁴⁴

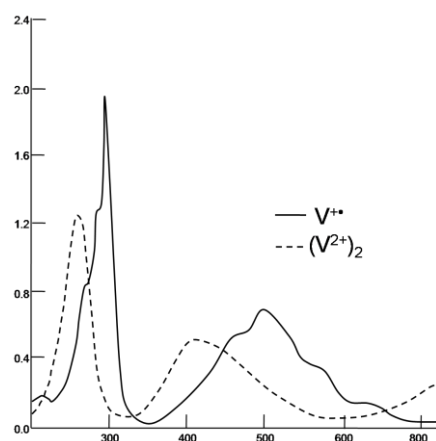


Figure 15 : spectres d'absorption UV-vis d'un viologène $V^{\bullet+}$ et du π -dimère $(V)_2^{2+}$ correspondant.⁴⁵

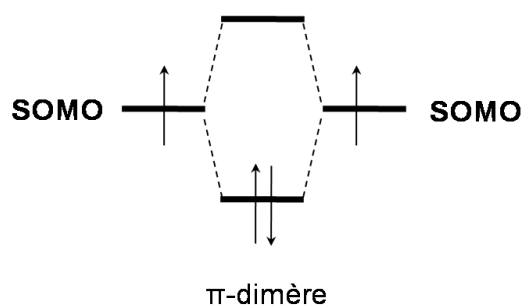


Figure 16 : représentation schématique de l'interaction entre deux orbitales SOMO dans un complexe π -dimère.⁴²

Par ailleurs, la formation d'un π -dimère s'accompagne de la disparition des propriétés paramagnétiques observées pour la forme monomère radicalaire. En effet, la formation d'un

π -dimère peut être vue dans une première approche (CLOA) comme le résultat de l'interaction entre deux orbitales SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) de même niveau d'énergie (Figure 16), résultant en une structure électronique singulet avec une délocalisation électronique étendue sur les deux molécules participant au π -dimère.

Les analyses des structures cristallines de π -dimères offrent des informations sur l'empilement et la distance entre les deux fragments impliqués.³⁹ La structure RX du π -dimère neutre de tri-*tert*butyl-2,5,8-phénalenyle **14** (Figure 17)⁴¹ montre que les deux fragments tri-*tert*butyl-2,5,8-phénalenyle sont en interaction, avec un léger décalage entre eux pour minimiser la répulsion stérique engendrée par l'encombrement des groupements volumineux *tert*butyl, la distance $d(\pi-\pi)$ entre les deux fragments tri-*tert*butyl-2,5,8-phénalenyle étant comprise entre 3,20 et 3,32 Å.

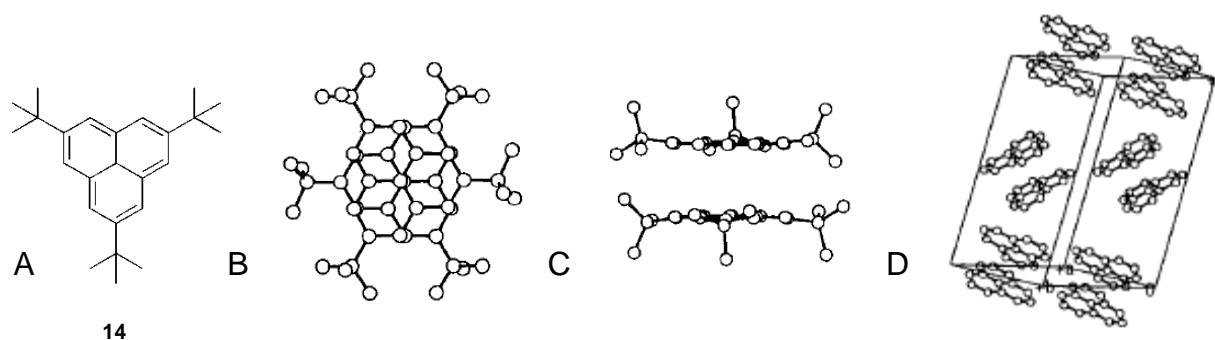
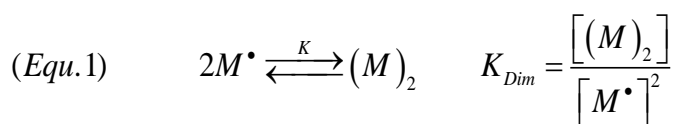


Figure 17 : (A) structure du tri-*tert*butyl-2,5,8-phénalenyle **14** et structures RX de son π -dimère (B) vue de dessus, (C) vue de côté et (D) vue de l'empilement.⁴¹

La plupart des espèces radicalaires coexistent en solution dans un équilibre monomère-dimère (M^\bullet et $(M)_2$) illustré par l'équation 1 et caractérisé par une constante d'équilibre K_{Dim} . Cette constante d'équilibre peut être déterminée expérimentalement par spectroscopie UV-vis, RPE ou par électrochimie. Par exemple, la spectroscopie d'absorption UV-vis permet d'accéder aux données thermodynamiques comme l'enthalpie (ΔH_{Dim}) et l'entropie (ΔS_{Dim}) du processus de π -dimérisation de ces radicaux. Les espèces M^\bullet et $(M)_2$ possédant des caractéristiques spectroscopiques différentes, des études en température variable permettent de déterminer les variations des concentrations en M^\bullet et $(M)_2$ obtenues à partir de la loi de Beer-Lambert et d'accéder ensuite à l'enthalpie (ΔH_{Dim}) et l'entropie (ΔS_{Dim}) à partir de l'équation van't Hoff (Equ. 2).



$$(Equ. 2) \quad \ln K_{Dim} = -\frac{\Delta H_{Dim}}{RT} + \frac{\Delta S_{Dim}}{R}$$

Où : K_{Dim} : constante de dimérisation, ΔH_{Dim} : variation d'enthalpie ΔS_{Dim} : variation d'entropie ; R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T : température (K).

Par ailleurs, la formation des π -dimères requiert des conditions expérimentales particulières. Dans la plupart des cas, le processus de dimérisation n'est pas observé à température ambiante dans les solvants non aqueux. Par exemple, la dimérisation des radicaux cations des dialkylviologènes n'a pas été observée dans des solvants polaires tels que le méthanol, l'acétonitrile ou le diméthylformamide à température ambiante.⁴⁶ De plus, elle n'est observée qu'à basses températures, aux fortes concentrations en radicaux ou en milieu solvant très polaire (77 K à une concentration de 10^{-5} M dans l'éthanol ou 225 K pour une concentration de 10^{-3} M dans l'éthanol).³³ Cependant, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, ce processus de dimérisation peut être favorisé à température ambiante dans des milieux confinés type composés d'inclusion,^{20-22,47,48} ou en utilisant des structures moléculaires pré-organisées^{26,49} qui facilitent le recouvrement orbitalaire de deux SOMO adjacentes.

I.1.3.1 Cas particulier des viologènes et de leurs π -dimères

Une partie importante de notre travail a consisté à démontrer que les propriétés de π -dimérisation des radicaux viologène pouvaient être exploitées pour contrôler des mouvements intramoléculaires.

Les viologènes sont des sels bis-quaternisés de la 4,4'-bipyridine (Figure 18). En raison de leurs propriétés chimiques, spectroscopiques et électrochimiques remarquables, ils constituent une classe très importante d'herbicides,⁵⁰ de médiateurs photo-⁵¹ et/ou électro-chimiques.⁵² Ils sont également à la base de la conception de nombreux matériaux électrochromes⁵³ et ils ont été largement utilisés en chimie supramoléculaire notamment dans des composés d'inclusion.^{21,25,54-56} Ils présentent de bonnes propriétés d'accepteur d'électron conduisant à la formation de complexes par transfert de charge avec divers donneurs.⁵⁷⁻⁵⁹

Ces sels de bipyridinium peuvent exister dans trois états d'oxydation : l'espèce bis-cationique notée $\mathbf{15}^{2+}$ et les deux formes réduites, $\mathbf{15}^{+\bullet}$ et $\mathbf{15}^0$. Les courbes de CV de $\mathbf{15}^{2+}$ présentent deux vagues successives réversibles mono-électroniques.³⁴ A titre d'exemple, la première vague de

réduction du 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium (noté DMV^{2+}), observée à $E_{1/2}^1 = -0,83 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ (10^{-2} M), conduit à la formation du radical cationique $\text{DMV}^{+\bullet}$ tandis que la seconde réduction ($E_{1/2}^2 = -1,20 \text{ V}$) est attribuée à la formation de l'espèce quinonique neutre DMV^0 (Figure 18B).

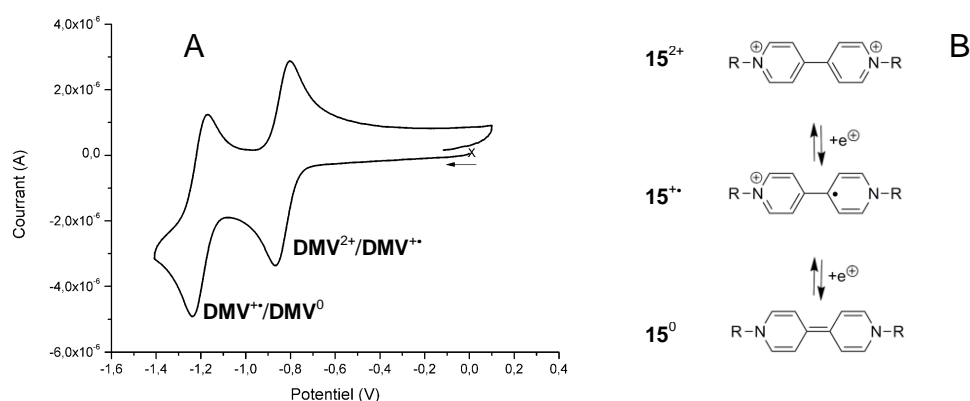


Figure 18 : (A) courbe de CV du 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou DMV^{2+}), $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans le DMF + TBAP (0,1 M), électrode de travail en platine $\varnothing = 2 \text{ mm}$, $E \text{ vs Ag/Ag}^+$ (10^{-2} M), 298 K, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ et (B) représentation des trois formes rédox des dérivés viologène générique.

La substitution 1,1'- des sels de bipyridinium et la nature du contre anion influencent la solubilité des radicaux cations, mais également la réversibilité des deux processus de réduction. Par exemple, de manière générale, les radicaux cations sont solubles dans les solvants organiques s'ils possèdent un contre anion tel que NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- ou PF_6^- ; en revanche, ils sont insolubles si le contre anion est F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^- ou SO_4^- .^{34,60}

Lorsque la réduction de dérivés viologène est réalisée dans l'eau, la couleur de la solution peut varier du bleu au violet selon la concentration en monomère. Plusieurs phénomènes se déroulant en solution ou à la surface de l'électrode peuvent être couplés à la réduction de V^{2+} en $\text{V}^{+\bullet}$ puis en V^0 (Figure 19).³⁴ Parmi ces processus, seule la π -dimérisation (Equ. 4) permet d'expliquer le changement de couleur de la solution en fonction de la concentration en substrat.

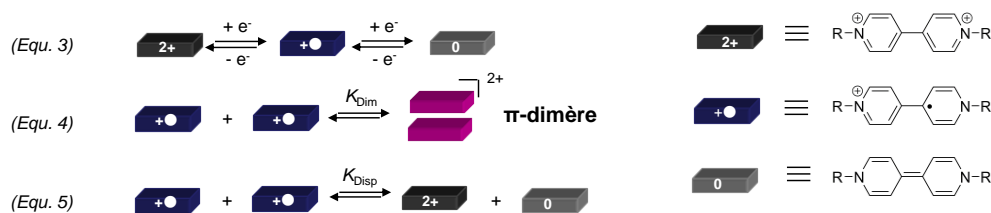


Figure 19 : processus mis en jeu lors de la réduction des viologènes.³⁴ K_{Dim} : constante de π -dimérisation et K_{Disp} : constante de dismutation.

Les espèces radicalaires de type $V^{\bullet+}$, paramagnétiques, sont parmi les radicaux organiques les plus stables. Cette stabilité s'explique par la délocalisation de l'électron π non-apparié sur tout le système π et sur les substituants des atomes d'azote N et N' .⁶¹ Il est cependant important de signaler que le radical cation du viologène réagit rapidement avec le dioxygène⁶² conduisant à la formation de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Ce dernier forme des anions peroxyde par couplage radicalaire avec les radicaux cations du viologène, ce qui entraîne finalement une décomposition des cycles pyridiniques.

Les radicaux cations du viologène sont caractérisés en solution par une coloration bleue intense associée aux bandes d'absorption électronique situées vers 400 nm ($\epsilon \sim 43000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et entre 500 et 800 nm ($\epsilon \sim 14000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 15), tandis que l'espèce oxydée dicationique V^{2+} , incolore, est caractérisée en spectroscopie par une unique bande d'absorption électronique vers 260 nm ($\epsilon \sim 5000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).⁶³ Même si les premières études de la réduction des viologènes ont été réalisées dès 1932 par Michaelis,⁶⁴ les chimistes n'ont pu isoler que beaucoup plus tard ces radicaux cations en raison de leur extrême sensibilité à l'air. A titre d'exemple, l'espèce mono réduite du 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium ($DMV^{\bullet+}PF_6^-$) n'a pu être caractérisée à l'état solide qu'au début des années 90 par Kochi et ses collaborateurs.⁶³

Récemment, le groupe de Iapalucci a rapporté pour la première fois la résolution de la structure cristalline d'un π -dimère d'un dérivé du viologène, le 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium, $[(EtV)^{2+}]_2$ sous la forme d'un sel de $[Fe_4Pt(CO)_{16}]^{2-}$.²⁻⁶⁵ Ces auteurs ont mesuré une distance de $3,275 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ entre les plans définis par les deux unités viologène (Figure 20).

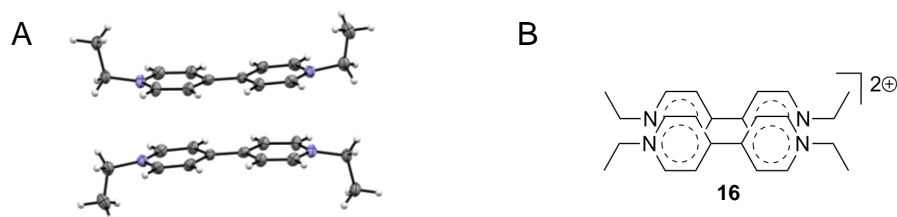


Figure 20 : (A) structure à l'état solide du π -dimère du sel de $[Fe_4Pt(CO)_{16}]^{2-}$ du 1,1'-diéthyl-4,4'-bipyridinium et (B) représentation ChemDraw du π -dimère.⁶⁵

Comme indiqué précédemment, la formation des complexes π -dimère des radicaux des viologènes peut être mise en évidence par spectroscopie et par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les premiers indices expérimentaux d'origine spectroscopique pour la formation d'un π -dimère sont l'apparition dans le domaine du proche infra rouge (vers 900 nm, $\epsilon \sim 9000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) d'une bande large d'absorption non observée sur le spectre de la

forme monomère et un décalage hypsochrome caractéristique des complexes π (Figure 15). L'absence de réponse en RPE est un autre indice important, qui suggère la formation quantitative de π -dimères. L'observation d'un signal RPE peut être au contraire la conséquence d'une constante de dimérisation faible qui conduit à une concentration significative en radicaux libres. Le groupe de Evans a étudié par RPE l'équilibre monomère-dimère et confirmé qu'une diminution de la température favorise le processus de π -dimérisation.⁶⁶ Rappelons également que ce processus est favorisé dans les solvants très polaires, certains dérivés des viologènes ne dimérisant à température ambiante que dans l'eau.⁶⁷

L'orientation spatiale particulière des unités monomère engagées dans la formation du π -dimère a été étudiée par les groupes de Kosower⁶⁷ et Evans.⁶⁶ Les deux radicaux cations sont orientés face à face, dans une structure de type « sandwich », stabilisée par un recouvrement orbitalaire efficace des électrons π de deux SOMO adjacentes pour former une liaison de type π - π . L'énergie de stabilisation résultant de ce recouvrement est donc supérieure à l'énergie de répulsion électrostatique engendrée par le rapprochement des deux radicaux cations.

La constante d'équilibre caractéristique du processus de dimérisation du radical cation de viologène est de l'ordre de $380\text{-}840\text{ M}^{-1}$ à 25 °C en milieu aqueux.⁶⁷⁻⁶⁹

En présence de molécules cages complexantes comme les α - et β -cyclodextrines le processus de π -dimérisation est défavorisé,⁷⁰⁻⁷³ la taille de la cavité étant insuffisante pour accueillir deux radicaux simultanément. En revanche, les γ -cyclodextrines ayant une cavité plus adaptée ($7,5\text{-}8,3\text{ \AA}$) favorisent la formation du π -dimère par confinement des deux radicaux.^{74,75}

La π -dimérisation des radicaux cations du viologène est par ailleurs considérablement améliorée en présence de faibles concentrations en composés tensioactifs^{76,77} des polyélectrolytes,^{77,78} ou au sein de films de Nafion.^{69,79-81} Ce phénomène a été attribué à un effet de stabilisation des charges des radicaux cations du viologène avec les charges anioniques portées par les microparticules ou les films. Enfin, les radicaux cations de viologène asymétrique ou symétrique contenant des longues chaînes carbonées forment beaucoup plus facilement des π -dimères que le simple **DMV**²⁺.^{72,82,83}

Soulignons dès à présent que les connecteurs de type propyle dans des systèmes bis-viologène présentent une longueur de chaîne optimale pour permettre le « repliement » du bis-radical électrogénéré correspondant et donc favorisent la formation de complexes π -dimériques à température ambiante.^{51,84-88}

Dès lors que l'on s'intéresse à des structures de type bis-viologène susceptibles de former des π -dimères intramoléculaires électrogénérés, il convient d'examiner plus en détail le comportement électrochimique de molécules à centres rédox multiples chimiquement équivalents.

Ce type de comportement électrochimique a été décrit par Bard et ses collaborateurs.^{89,90} La différence entre les potentiels rédox correspondant aux différents transferts d'électron successifs au sein de telles molécules dépend de l'interaction entre les sites redox. Pour des molécules contenant n centres rédox chimiquement identiques et indépendants, en l'absence de réorganisation moléculaire ou de changement important de la sphère de solvation au cours du transfert d'électron, la séparation entre les potentiels standards des différents centres rédox va dépendre uniquement du nombre de centres redox présents et les transferts électroniques successifs vont suivre une loi statistique simple (Equ. 6).⁹¹

$$(Equ. 6) \quad E_1^0 - E_n^0 = \left(\frac{2RT}{F} \right) \ln n$$

Où : F : la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Par exemple, dans le cas où $n = 2$ centres complètement indépendants, la différence entre les potentiels standards du premier ($E_{1_1}^0$) et du deuxième ($E_{1_2}^0$) transfert devrait être $\Delta E^0 = 35,6 \text{ mV}$ ($\Delta E^0 = E_{1_2}^0 - E_{1_1}^0$). La mesure de la séparation ΔE^0 entre chaque centre redox permet donc de quantifier l'ampleur de la communication électrochimique entre les multiples centres redox. Du point de vue de l'allure correspondante de la courbe voltammétrique, si les centres redox sont chimiquement équivalents et n'interagissent pas entre eux, la vague voltammétrique résultante a l'allure d'une vague unique réversible et le processus rédox répond au critère de réversibilité $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 59 \text{ mV}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Si les centres rédox chimiquement équivalents interagissent, cet écart va augmenter jusqu'à l'observation de plusieurs vagues voltammétriques distinctes.⁹⁰

Considérant le cas d'une molécule constituée de deux fragments viologène chimiquement équivalents (exemple du propyl-bis-viologène de la Figure 21), la première réduction à un électron par motif bipyridinium peut être décomposée en deux transferts mono-électroniques successifs caractérisés par leurs potentiels standards $E_{1_1}^0$ et $E_{1_2}^0$. Expérimentalement, une seule vague réversible de réduction, correspondant au transfert de deux électrons, est observée sur les courbes de CV des systèmes bis-bipyridinium. En revanche, l'existence d'un processus

de dimérisation (K_{Dim} , Figure 21) et de dismutation (K_{Disp} , Figure 21) couplés aux transferts d'électron se traduit par un déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels moins négatifs et par une diminution de l'écart entre les potentiels de pic ($\Delta E_p^1 = E_{pa}^1 - E_{pc}^1$). L'amplitude de cette diminution peut être directement corrélée à l'efficacité du processus de π -dimérisation et à la valeur de la constante de dismutation (K_{Disp} , Figure 21). Cette constante est aisément calculée à partir de la relation $\log_{10}(K_{Disp}) = -\Delta E^0 / 0,059$ où $\Delta E^0 = E_{1-2}^0 - E_{1-1}^0$ peut être estimée par CV à partir de la valeur expérimentale de $\Delta E_p^{1,92}$. Si $\Delta E^0 < 0$ et $K_{disp} > 0$, le deuxième transfert d'électron (E_{1-2}^0) sera réalisé plus facilement que le premier (E_{1-1}^0) et les processus de dismutation seront favorisés.

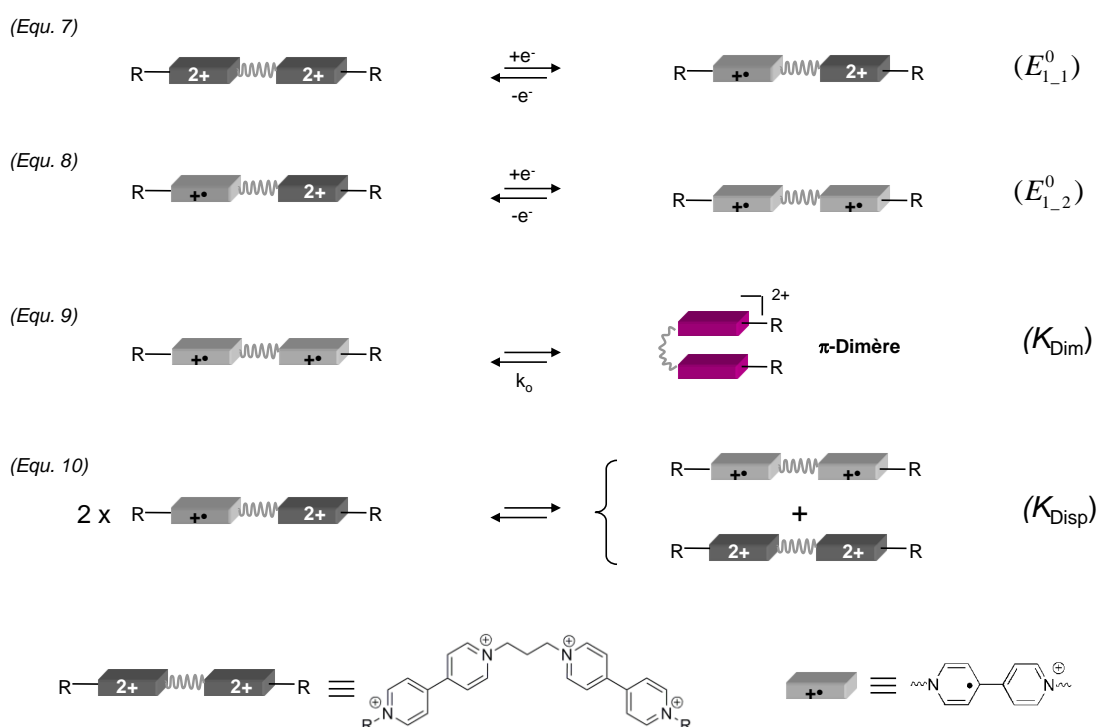


Figure 21 : réductions successives mono-électroniques d'une espèce propyl-bis-viologène (équations (7) et (8)) et leurs réactions couplées potentielles (dimérisation (9) et dismutation (10)).

En se basant sur toutes ces propriétés remarquables des viologènes, nous avons développé un nouveau concept d'architectures moléculaires pré-organisées qui permettent le rapprochement face-à-face des espèces mono-réduites radicalaires des viologènes pour favoriser la π -dimérisation. Le mouvement moléculaire associé à ce processus devrait être déclenché par un simple transfert d'électron, la force motrice étant l'énergie de stabilisation apportée par la π -dimérisation. La conception raisonnée de la structure doit en outre permettre d'observer ce phénomène à température ambiante et dans les solvants organiques usuels.

I.1.4 Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté quelques exemples d'interrupteurs moléculaires. Ces dispositifs possèdent entre 2 et 4 états stables, inter-commutables par activation chimique, électrochimique ou photochimique, le passage d'un état à un autre s'accompagnant du mouvement intramoléculaire d'un fragment par rapport à un autre. Cependant, la conception de structures parfaitement contrôlables et contrôlées reste un défi. Nous avons également rappelé brièvement les caractéristiques générales des π -dimères, en portant une attention particulière à ceux issus des sels du 4,4'-bipyridinium.

C'est dans ce contexte que nous avons situé notre travail. Dans les parties suivantes, nous présentons deux types d'interrupteurs moléculaires. Ils possèdent tous deux des fragments bipyridinium en tirant profit de leur faculté de produire des π -dimères pour exercer un contrôle du mouvement moléculaire par transfert d'électron. Nous exposons la synthèse, la caractérisation et les propriétés dynamiques d'interrupteurs moléculaires « pacman-rédox » de type bis-(viologène-porphyrine). Nous abordons ensuite le cas moins exploré de la rotation intramoléculaire. Dans les systèmes que nous avons développés, l'axe de cette rotation est constitué par une unité ferrocène et la rotation autour du centre métallique des cyclopentadiényles fonctionnalisés est contrôlée par transfert d'électron centré sur des fragments bipyridinium.

Bibliographie relative au chapitre I.1

- (1) Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 72.
- (2) Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611.
- (3) Aricó, F.; Badjic, J. D.; Cantrill, S. J.; Flood, A. H.; Leung, K. C. F.; Liu, Y.; Stoddart, J. F. In *Templates in Chemistry II* **2005**, p 203.
- (4) Abrahams, J. P.; Leslie, A. G. W.; Lutter, R.; Walker, J. E. *Nature* **1994**, *370*, 621.
- (5) Dimroth, P.; von Ballmoos, C.; Meier, T. *EMBO reports* **2006**, *7*, 276.
- (6) Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399.
- (7) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, *401*, 152.
- (8) Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133.
- (9) Hiraoka, S.; Hisanaga, Y.; Shiro, M.; Shionoya, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1669.
- (10) Ceroni, P.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Motions Driven by Transition Metal Redox Couples: Ion Translocation and Assembling–Disassembling of Dinuclear Double-Strand Helicates*, 2010.
- (11) Wytko, J. A.; Boudon, C.; Weiss, J.; Gross, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4469.
- (12) Zelikovich, L.; Libman, J.; Shanzer, A. *Nature* **1995**, *374*, 790.
- (13) Tomita, A.; Sano, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5825.
- (14) De Santis, G.; Fabbrizzi, L.; Iacopino, D.; Pallavicini, P.; Perotti, A.; Poggi, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 827.
- (15) Belle, C.; Pierre, J.-L.; Saint-Aman, E. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1399.
- (16) Korybut-Daszkiewicz, B.; Wieckowska, A.; Bilewicz, R.; Domagała, S.; Woźniak, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1668.
- (17) Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Pécaut, J.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3777.
- (18) Balzani, V.; Credi, A.; Matternsteig, G.; Matthews, O. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924.
- (19) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Boyd, S. E.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Gomez-Lopez, M.; Iqbal, S.; Philp, D.; Preece, J. A.; Prodi, L.; Ricketts, H. G.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 152.
- (20) Lee, J. W.; Samal, S.; Salvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621.
- (21) Jeon, W. S.; Kim, H.-J.; Lee, C.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2002**, *17*, 1828.
- (22) Ziganshina, A. Y.; Ko, Y. H.; Jeon, W. S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, *7*, 806.
- (23) Hwang, I.; Ziganshina, A. Y.; Ko, Y. H.; Yun, G.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2009**, 416.

- (24) Jeon, W. S.; Ziganshina, A. Y.; Lee, J. W.; Ko, Y. H.; Kang, J.-K.; Lee, C.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4097.
- (25) Ko, Y. H.; Kim, E.; Hwang, I.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2007**, 1305.
- (26) Lyskawa, J.; Salle, M.; Balandier, J.-Y.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Allain, M.; Viel, P.; Palacin, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2233.
- (27) Trabolsi, A.; Khashab, N.; Fahrenbach, A. C.; Friedman, D. C.; Colvin, M. T.; Cotí, K. K.; Benítez, D.; Tkatchouk, E.; Olsen, J.-C.; Belowich, M. E.; Carmielli, R.; Khatib, H. A.; Goddard, W. A.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 42.
- (28) Nishinaga, T.; Komatsu, K. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 561.
- (29) Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417.
- (30) Novoa, J. J.; Lafuente, P.; Del Sesto, R. E.; Miller, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2540.
- (31) Song, H.; Rath, N. P.; Reed, C. A.; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1839.
- (32) Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163.
- (33) Khodorkovsky, V.; Shapiro, L.; Krief, P.; Shames, A.; Mabon, G.; Gorgues, A.; Giffard, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2736.
- (34) Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- (35) Small, D.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11261.
- (36) Zaitsev, V.; Rosokha, S. V.; Head-Gordon, M.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 520.
- (37) Schmittel, M.; Burghart, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2550.
- (38) Del Sesto, R. E.; Miller, J. S.; Lafuente, P.; Novoa, J. J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4894.
- (39) Kochi, J. K.; Rathore, R.; Le Magueres, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6826.
- (40) Rosokha, S. V.; Lu, J.; Rosokha, T. Y.; Kochi, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 324.
- (41) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619.
- (42) Lu, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161.
- (43) Otto, A.; Keller, R.; Rahman, A. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 145.
- (44) Torrance, J.; Scott, B.; Welber, B.; Kaufman, F.; Seiden, P. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.
- (45) Park, J. W.; Choi, N. H.; Kim, J. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 769.
- (46) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*; Wiley: **1998**, p 115.
- (47) Yoshizawa, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456.
- (48) Lee, K.; Lee, C.; Park, J. W.; Park, Y. S.; Yoon, K. B. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1365.
- (49) Spanggaard, H.; Prehn, J.; Nielsen, M. B.; Levillain, E.; Allain, M.; Becher, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486.
- (50) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*; Wiley, Ed. **1998**, p 220.
- (51) Furue, M.; Nozakura, S.-I. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 821.
- (52) Deronzier, A. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 805.
- (53) Monk, P. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *432*, 175.
- (54) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3348.

- (55) Kang, J.-K.; Hwang, I.; Ko, Y. H.; Jeon, W. S.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Supramol. Chem.* **2008**, *20*, 149.
- (56) Jeon, W. S.; Kim, E.; Ho Ko, Y.; Hwang, I.; Lee, J. W.; Kim, S.-Y.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 87
- (57) Claessens, C. G.; Stoddart, J. F. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254.
- (58) Liu, Y.; Bruneau, A.; He, J.; Abliz, Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 765.
- (59) Mendes, P. M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1197.
- (60) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine* Wiley **1998**, p 11.
- (61) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley, Ed. **1998**, p 3.
- (62) Nanni, E. J.; Angelis, C. T.; Dickson, J.; Sawyer, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4268.
- (63) Bockman, T. M.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4127.
- (64) Michaelis, L. *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243.
- (65) Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Tiozzo, C.; Wolowska, J.; Zacchini, S.; Zazzaroni, E. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6544.
- (66) Evans, A. G.; Evans, J. C.; Baker, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5882.
- (67) Kosower, E. M.; Cotter, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524.
- (68) Stargardt, J. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *146*, 1.
- (69) Johansen, O.; Loder, J. W.; Mau, A. W. H.; Rabani, J.; Sasse, W. H. F. *Langmuir* **1992**, *8*, 2577.
- (70) Adar, E.; Degani, Y.; Goren, Z.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4696.
- (71) Okuno, Y.; Chiba, Y.; Yonemitsu, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1638.
- (72) Kaifer, A. E.; Quintela, P. A.; Schuette, J. M. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1989**, *7*, 107.
- (73) Lee, C.; Kim, C.; Park, J. W. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 115.
- (74) Yasuda, A.; Mori, H.; Seto, J. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 567.
- (75) Gattuso, G.; Gargiulli, C.; Parisi, M. F. *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 1052.
- (76) Quintela, P. A. K. *Langmuir* **1987**, *3*, 769.
- (77) Quintela, P. A.; Diaz, A.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **1988**, *4*, 663.
- (78) Meisel, D.; Mulac, W. A. M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 179.
- (79) Gaudiello, J. G.; Ghosh, P. K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3027.
- (80) Hodges, A. M.; Johansen, O.; Loder, J. W.; Mau, A. W. H.; Rabani, J.; Sasse, W. H. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5966.
- (81) Claude-Montigny, B.; Merlin, A.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4432.
- (82) Diaz, A.; Quintela, P. A.; Schuette, J. M.; Kaifer, A. E. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3537.
- (83) Lu, T.; Cotton, T. M.; Hurst, J. K.; Thompson, D. H. P. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6978.
- (84) Atherton, S. J.; Tsukahara, K.; Wilkins, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380.
- (85) Deronzier, A.; Galland, B.; Viera, E. *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 97.
- (86) Geuder, W.; Huenig, S.; Suchy, A. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665.
- (87) Neta, P.; Richoux, M.-C.; Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1427.
- (88) Kannappan, R.; Bucher, C.; Saint-Aman, E.; Moutet, J.-C.; Milet, A.; Oltean, M.; Méta y, E.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M.; Chaix, C. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1373.

- (89) Bard, A. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 25, 379.
- (90) Ammar, F.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 47 115.
- (91) Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4248.
- (92) Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1278.

I.2 Vers des pinces moléculaires rédox de type bis-porphyrine « pacman »

I.2.1 Généralités sur les bis-porphyrines cofaciales

Les architectures porphyriniques appelées « pacman » contiennent deux porphyrines maintenues face à face par l'intermédiaire d'un espaceur rigide imposant une distance précise entre les macrocycles. Dans ces structures, il est possible d'observer des changements géométriques longitudinaux entre les deux chromophores porphyriniques qui peuvent avoir lieu en présence d'espèces exogènes, tandis que les changements latéraux sont limités. Le terme « pacman » a été utilisé en référence au personnage du célèbre jeu vidéo qui effectue un mouvement de pince.¹

De nombreux systèmes contenant deux porphyrines maintenues face à face ont été décrits dans la littérature au cours des trois dernières décennies.¹⁻⁸ Initialement, des espaceurs rigides ont été choisis pour contrôler la distance qui sépare les deux macrocycles tétrapyrroliques,^{3,9-11} puis ce concept a évolué vers des architectures de type « pacman flexibles ».^{6,12-14}

L'intérêt de ces complexes réside dans leur rôle catalytique dans des réactions clés comme la réduction catalytique du dioxygène, du dihydrogène ou du diazote et d'une manière générale des petites molécules.¹⁵⁻¹⁷ Ils constituent également des modèles synthétiques permettant de comprendre et de reproduire des processus biologiques mettant en jeu des complexes bimétalliques.^{18,19} Des dimères porphyriniques ont également été développés pour des applications en reconnaissance moléculaire.^{12,13,20-23} Des complexes bis-porphyriniques présentant des espaceurs rigides qui permettent d'ajuster la distance intermétallique ont été étudiés plus récemment pour leurs propriétés photophysiques particulières.¹⁸

Par ailleurs, une grande variété d'espaceurs flexibles a été considérée pour relier deux macrocycles porphyriniques. Cette flexibilité est particulièrement intéressante pour l'élaboration d'objets pouvant être utilisés comme des « pinces moléculaires » dont le fonctionnement implique un contrôle dynamique de la distance entre macrocycles aromatiques sous l'effet d'une activation chimique, électrique ou photochimique.

A titre d'exemple, un mouvement de rapprochement face à face de deux porphyrines, **17** a été produit grâce à la complexation du pont flexible de type éthylène glycol, par des cations métalliques (Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).^{24,25} Cette chaîne flexible s'enroule autour du cation métallique en favorisant une conformation co-faciale mise en évidence par

spectroscopie de RMN et d'absorption UV-vis (Figure 22A). La distance porphyrine-porphyrine peut être contrôlée par le choix du cation métallique et par la longueur de la chaîne éthylène glycol. Selon la même approche, la complexation réversible d'espaces de type bipyridine (**18**)²⁶ ou terpyridine (**19**)²⁷ peut également favoriser un arrangement co-facial de deux porphyrines (Figure 22B et 22C).

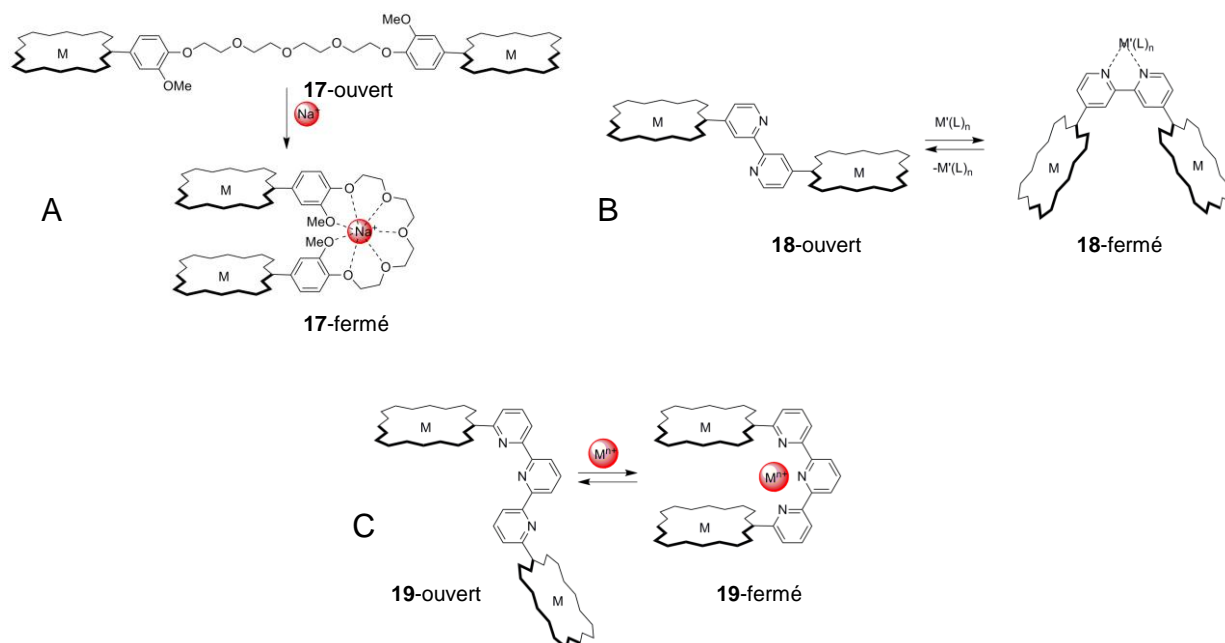


Figure 22 : rapprochement face à face de deux chromophores porphyrine par complexation (A) de cations alcalins ou alcalino-terreux d'un espaceur flexible de type éthylène glycol,²⁴ (B) de cation palladium par un espaceur 2,2'-bipyridine²⁶ et (C) de cation zinc d'un motif terpyridine.²⁷

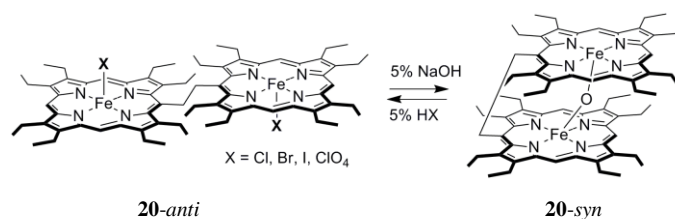


Figure 23 : rapprochement face à face de deux porphyrines induite par création d'une liaison chimique entre les centres métalliques de ces porphyrines.^{28,29}

Très récemment un système bis-porphyrinique de Fe(III) comportant un espaceur éthyle a été décrit par Rath et ses collaborateurs.^{28,29} Cette bis-porphyrine présente deux états stables selon le milieu, un état *anti* et un état *syn*. La forme **20-anti**, ouverte, de la molécule est stabilisée en présence de ligands axiaux X (X^- : Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^-), amenés dans le milieu par ajout de l'acide correspondant (Figure 23). En milieu basique, la géométrie de la molécule évolue vers une conformation **20-syn**. Ce basculement d'une géométrie à l'autre, avec rapprochement des deux chromophores, est assuré par formation d'une liaison de type μ -oxo, Fe-O-Fe, entre les

centres métalliques de deux unités porphyrine. Des cycles *anti-syn* peuvent ainsi être aisément réalisés par additions successives d'acide et de base.

Afin d'assurer le rapprochement de deux porphyrines, il est également possible d'utiliser une plateforme structurante de type calixarène. De ce point de vue, ce composé présente plusieurs avantages : multiples possibilités de fonctionnalisation, propriétés complexantes intrinsèques et flexibilité en tant qu'espaceur. Par exemple, Dudič et ses collaborateurs ont synthétisé plusieurs dérivés bis-porphyriniques, construits sur des plateformes calixarène, dans lesquelles le rapprochement des deux chromophores est assuré par des processus de complexation qui font appel à des espèces exogènes. Dans l'exemple illustré par la Figure 24A, la flexibilité de la fonction amide de chaque bras de la structure **21** portant une porphyrine permet d'ajuster la distance entre les deux macrocycles à une valeur convenable pour autoriser la complexation des deux centres métalliques par le même ligand bidentate pontant, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). La géométrie ouverte ou fermée de la molécule est donc parfaitement contrôlée.¹² Le rapprochement face à face des porphyrines bases libres dérivées de **22** a été réalisé par les mêmes auteurs par complexation anionique d'une fonction urée reliant une plateforme calixarène à deux unités porphyriniques (Figure 24B).¹³

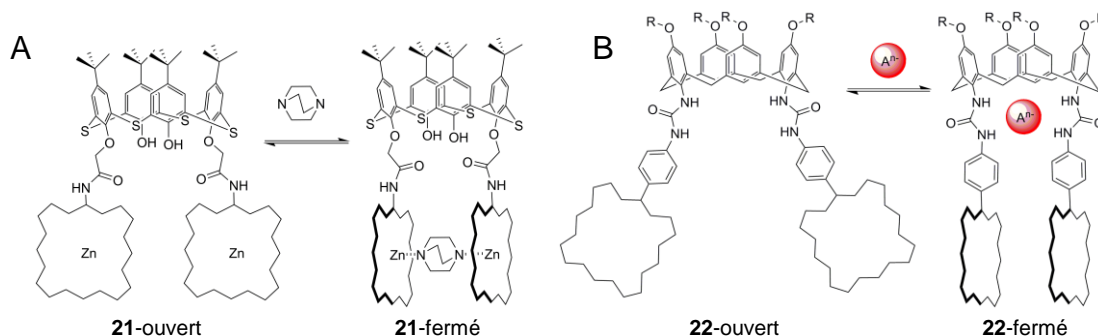


Figure 24 : rapprochement face à face de deux unités porphyrine portées par une plateforme calixarène, induit (A) par ajout d'un ligand bidantate **21** ou (B) par complexation anionique de **22** (Cl^- , Br^- , I^-).^{12,13}

Dans les exemples présentés jusqu'ici, le rapprochement des deux macrocycles suppose l'addition en solution d'une espèce exogène. En revanche, il y a peu d'exemples dans la littérature où le contrôle de la distance entre les porphyrines (rapprochement ou écartement), est assuré par un stimulus de nature électrochimique ou photochimique, ne nécessitant donc pas d'addition de réactif. Une stratégie développée par le groupe de Weiss repose sur des systèmes de type bis-porphyrine « pacman » à plateforme calixarène.^{14,30} Dans ces composés, la distance relativement courte entre le calixarène et les unités octaéthylporphyrines (OEP) est imposée par un pont éthyne qui conduit à une séparation inter-porphyrinique de 3,30-3,40 Å

(**23**, Figure 25). Ces complexes sont particulièrement intéressants car leur conformation, ouverte ou fermée, peut être contrôlée par simple transfert d'électron centré sur les fragments porphyriniques.^{1,7,31,32} L'examen des courbes de CV relative à cette molécule montre que les unités porphyriniques constituent des sites rédox non équivalents. La première oxydation mono électronique, observée au potentiel de demi-vague de 0,14 V *vs* Fc/Fc⁺, conduit à la génération de l'espèce **23**^{•+} (Figure 25). En raison des fortes interactions entre les deux unités porphyriniques, l'oxydation de la deuxième unité porphyrine est réalisée à un potentiel largement plus positif, vers 0,38 V *vs* Fc/Fc⁺, pour former l'espèce bis-radical dication **23**^{2(•+)}. Les répulsions électrostatiques qui s'établissent dans cet état induisent une modification de la géométrie de la structure caractérisée par un écartement des deux unités porphyrine dans le complexe « pacman ».

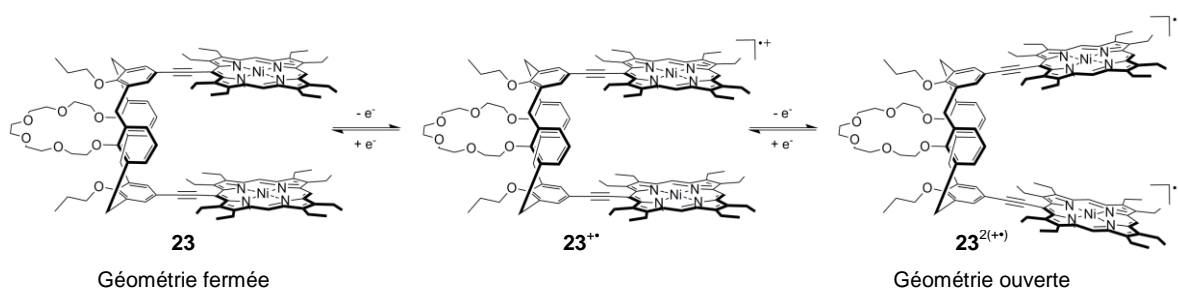


Figure 25 : illustration du contrôle de la conformation d'une structure « pacman » par transfert d'électron.³¹

I.2.2 « Pacman-rédox » bis-(viologène-porphyrine)

L'objectif de notre travail, schématisé sur la Figure 26, était d'utiliser un phénomène de π -dimérisation pour exercer un contrôle rédox des mouvements d'ouverture et de fermeture d'une architecture bis-porphyrine de type « pacman ». Notre stratégie repose sur l'utilisation d'une sous-unité dimérisable constituée de deux motifs viologène reliés par un espaceur propyle, l'ensemble constituant le pont entre les deux unités porphyrine. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe bibliographique, cet espaceur à trois atomes de carbone permet un recouvrement orbitalaire optimal des deux radicaux cations du viologène qui autorise la formation de π -dimères à température ambiante.³³⁻³⁸

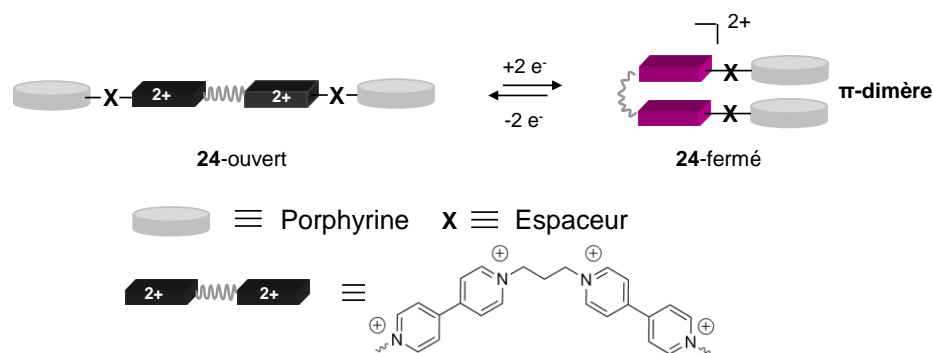


Figure 26 : schématisation de l'activation par transfert d'électron d'une pince moléculaire type bis-porphyrine « pacman » **24**. La formation d'un π -dimère par réduction à 2 électrons/molécule de la structure bis-viologène à géométrie ouverte permet d'envisager la fermeture de la molécule et le rapprochement des deux macrocycles porphyriniques dans une géométrie fermée.

Dans le paragraphe qui suit, nous présentons la synthèse et la caractérisation physico-chimique de dérivés bis-porphyrine présentant un espaceur flexible de type propyl-(bis-viologène). Nous détaillons ensuite les propriétés dynamiques de ces architectures et démontrons, sur la base de données électrochimiques, spectroscopiques et spectroélectrochimiques, que le rapprochement ou l'éloignement des deux macrocycles porphyriniques peut être actionné par simple transfert d'électron centré sur les fragments viologène. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous détaillons une application particulière de ces pinces moléculaires redox en reconnaissance moléculaire.

I.2.3 Résultats et discussions

I.2.3.1 Synthèse

On trouve dans la littérature quelques exemples de dérivés associant porphyrines et viologènes reliés par des espaceurs flexibles.³⁹ La synthèse de ces « diades » moléculaires est essentiellement motivée par les études de transfert d'électron photo-induit conduisant à des états à charges séparées. Dans la très grande majorité des cas, la connexion entre ces deux motifs, de nature flexible, se fait par substitution d'un des groupements phényle en position *méso* d'une tétraarylporphyrine **25** (Figure 27).⁴⁰⁻⁴² D'une manière plus originale, Gross et ses collaborateurs ont développé une stratégie d'électrosynthèse basée sur l'attaque nucléophile de la 4,4'-bipyridine sur le radical cation électrogénéré de la TPP ou de l'OEP (Figure 27).⁴³ Cette approche permet non seulement de connecter deux porphyrines par un espaceur rigide de type viologène, mais également d'introduire sélectivement ce groupement en position β (**26**) ou *méso* (**27**) du macrocycle porphyrinique.^{44,45}

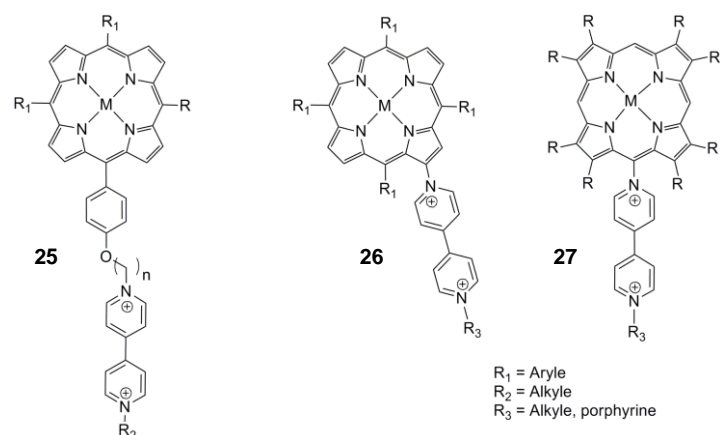


Figure 27 : divers types de connexion entre unités viologène et porphyrine.⁴⁰⁻⁴⁷

La conception d'une bis-porphyrine « pacman-rédox » telle que nous l'avons envisagée requiert la connexion directe *via* un espaceur rigide, noté X sur la Figure 26, entre une porphyrine et une 4,4'-bipyridine. La stratégie que nous avons mise en œuvre est inspirée de la synthèse du diphenyl-bipyridinium, mise au point par Allen dans les années 70⁴⁸⁻⁵² pour pallier la faible réactivité des halogénures d'aryle et permettre la formation directe de *N*-aryl-bipyridinium (Figure 28). Celle-ci repose sur l'utilisation d'un précurseur bipyridinium « activé » **30** par introduction d'un substituant 2,4-dinitrophényle. Cet intermédiaire réagit avec une aniline pour conduire au sel de bipyridinium substitué par un groupe phényle **33**. Le mécanisme est relativement complexe, il procède par ouverture du fragment pyridine puis formation d'un nouveau noyau hétérocyclique à partir de l'atome d'azote apporté par l'aniline.⁵³

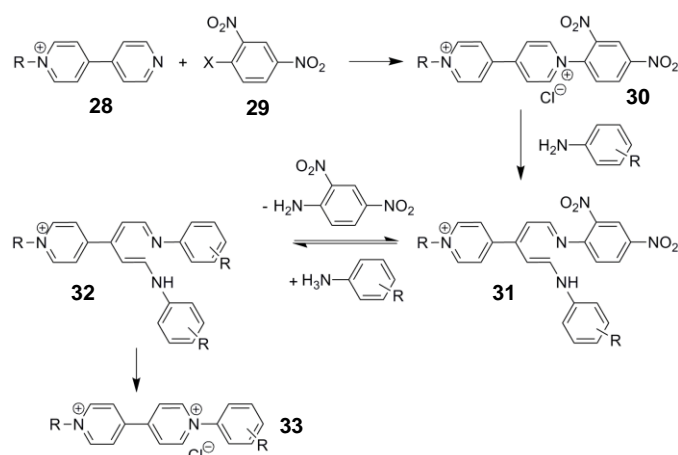


Figure 28 : mécanisme de formation d'un dérivé aryle-bipyridinium **33**.⁵³

Les premières étapes sont communes à toutes les molécules ciblées (Figure 29), puisqu'il s'agit de la synthèse du synthon **35**²⁺ préparé par réaction de la 4,4'-bipyridine **34** et du 1,3-

dibromopropane, isolé par simple précipitation dans le DMF,³³ puis transformé en sel d'hexafluorophosphate par échange d'anions. Cet intermédiaire **35**(PF₆)₂ est ensuite quaternisé dans l'acétonitrile à reflux en présence d'un excès de 1-chloro-2,4-dinitrobenzène. Le dérivé **36**Cl₄ insoluble dans le milieu est isolé par filtration, lavé puis soumis à un échange d'anions pour former **36**(PF₆)₄. Par analogie avec la synthèse des *N*-aryl-bipyridinium décrite sur la Figure 28, la dernière étape de ces synthèses repose sur la réaction de **36**(PF₆)₄ avec des porphyrines, métallées ou bases libres, substituées par un groupement aniline en position *méso*, **37Zn** et **41M** (M = 2H, Zn, Cu, Ni). Après échange d'anions, les composés **38Zn**⁴⁺, **39H₄**⁴⁺, **39Zn**⁴⁺, **39Cu**⁴⁺ et **39Ni**⁴⁺ ont été isolés sous forme de sels d'hexafluorophosphate avec des rendements variant de 36 à 83%.

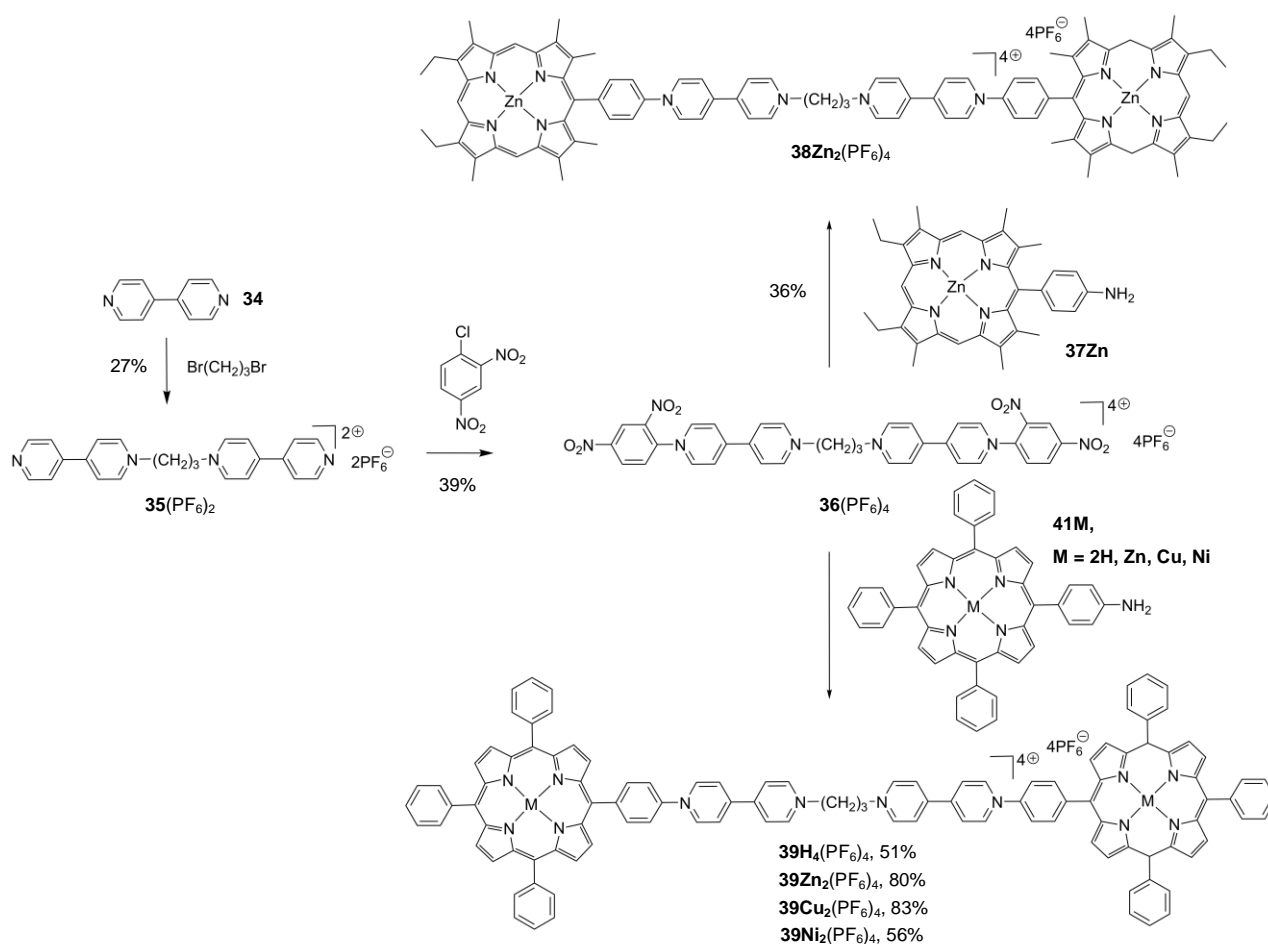


Figure 29 : schéma de synthèse des bis-(viologène-porphyrine) **38Zn₂(PF₆)₄**, **39H₄(PF₆)₄**, **39Zn₂(PF₆)₄**, **39Cu₂(PF₆)₄**, **39Ni₂(PF₆)₄**.

Cette stratégie extrêmement simple et efficace a également permis d'accéder aux architectures viologène-porphyrine totalement rigides représentées sur la Figure 30. Le dérivé **44Zn(BF₄)₂**, obtenu en quatre étapes avec un rendement global de 32%, a été synthétisé pour servir de composé de référence pour les études physico-chimiques ultérieures. Dans une première

étape, la substitution de la 4,4'-bipyridine **34**^{52,54-57} par le 1-chloro-2,4-dinitrobenzène conduit au composé **40Cl** avec un rendement de 80%. Ce dérivé est ensuite condensé avec la porphyrine-aniline **41H₂** pour former le composé **42H₂Cl** (43%) qui est aisément métallé en présence d'un excès de Zn(OAc)₂ dans le DMF, puis purifié par simple précipitation par ajout d'éther éthylique à la solution de produit brut dans le CH₂Cl₂ en présence de pyridine. Cet intermédiaire **43ZnOAc** est ensuite quaternisé dans l'acétonitrile avec un excès d'iodométhane, puis soumis à un échange d'ions pour former **44Zn(BF₄)₂** (Figure 30). Ce même schéma peut être étendu à la synthèse du dérivé **46Zn₂(PF₆)₂** présentant deux macrocycles porphyriniques pontés par un seul fragment viologène. Le complexe de zinc de ce dérivé rigide présente un intérêt particulier en chimie supramoléculaire pour la construction de cages par auto-assemblage reposant sur la complexation d'un ligand bidentate de type pyrazine ou DABCO. Ce travail actuellement en cours ne sera pas présenté dans ce mémoire.

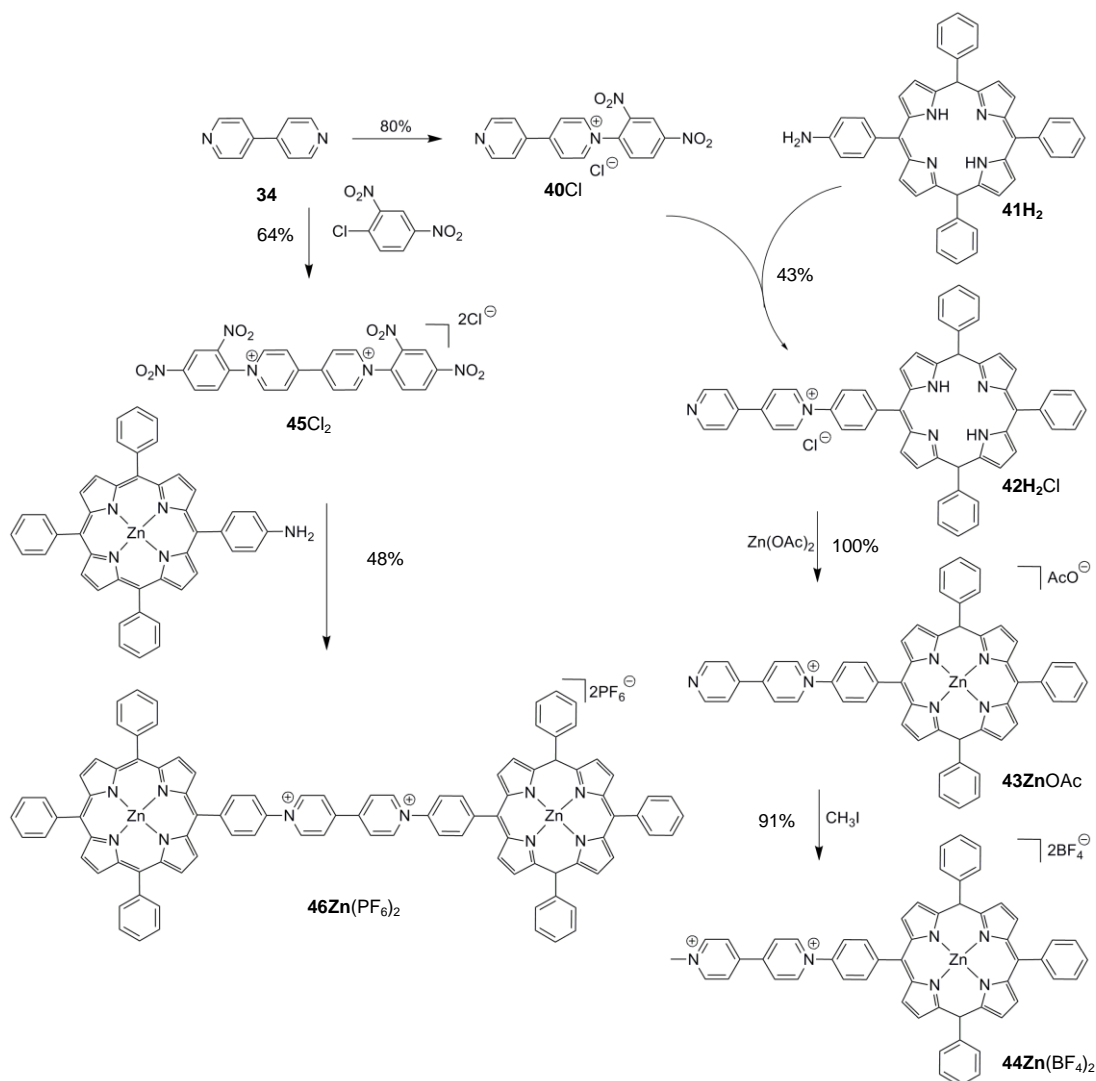


Figure 30 : schéma de synthèse de la mono-(porphyrine-viologène) **44Zn(BF₄)₂** et de l'architecture **46Zn₂(PF₆)₂**.

I.2.3.2 Caractérisation par RMN

Toutes les architectures viologène-porphyrine présentées ci-dessus, à l'exception du composé paramagnétique $39\text{Cu}_2(\text{PF}_6)_4$, ont été caractérisées par spectroscopie de RMN ^1H dans le DMSO deutéré. Toutes les attributions sont indiquées directement sur les spectres de la Figure 31.

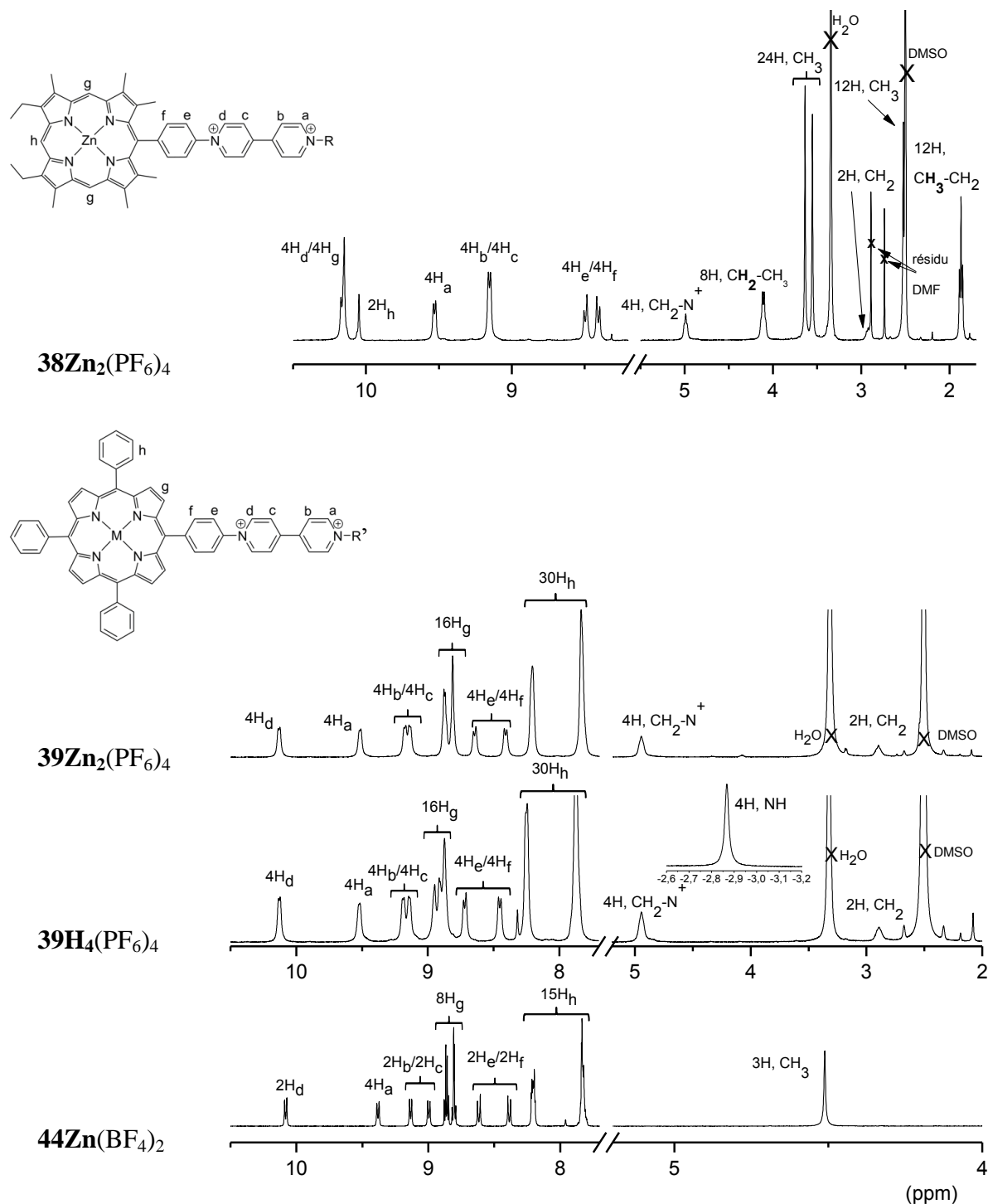


Figure 31 : spectres partiels de RMN ^1H ($10,5 < \delta < 1,75$) de $38\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ (DMSO- d_6 , 298 K, 400 MHz). Spectres partiels de RMN ^1H ($10,5 < \delta < 2$) des dérivés $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$, $39\text{H}_4(\text{PF}_6)_4$ et ($10,5 < \delta < 4$) de $44\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (DMSO- d_6 , 298 K, 400 MHz).

Notons dès à présent que les composés **39Zn₂(PF₆)₄** et **39Ni₂(PF₆)₄** présentent des caractéristiques spectroscopiques semblables. Parmi les spectres représentés sur la Figure 31, seul celui de **39H₄(PF₆)₄** présente un signal à haut champs attribué aux NH internes de la porphyrine ($\delta = -2,85$ ppm). On distingue sur les spectres de **39Zn₂(PF₆)₄** et **39H₄(PF₆)₄**, les signaux caractéristiques de l'espaceur propyle avec deux massifs d'intensité relative 2/1 à 4,95 ppm et 2,95 ppm attribués respectivement aux groupements N⁺-CH₂- et CH₂-CH₂-CH₂. Dans le cas de la mono-(viologène-porphyrine) **44Zn(BF₄)₂**, le singulet d'intensité relative 3 observé à 4,5 ppm correspond aux substituants méthyle introduits à l'extrémité du fragment bipyridinium. La zone aliphatique du spectre de **38Zn₂(PF₆)₄** est plus complexe du fait de l'habillage du macrocycle en position β des pyrroles par des substituants méthyle et éthyle. L'espaceur propyle apparaît, comme dans le cas des dérivés **39Zn₂(PF₆)₄** et **39H₄(PF₆)₄**, sous la forme de deux massifs à 5,0 (N⁺-CH₂-) et 2,9 ppm (-CH₂-CH₂-CH₂-). Le quadruplet d'intensité relative 8 vers 4,1 ppm est attribué aux groupements -CH₂- des substituants éthyle des porphyrines. Ce massif présente une tache de corrélation sur la carte COSY ¹H-¹H avec le triplet à 1,8 ppm d'intensité relative 12 attribué aux groupements -CH₃ des fonctions éthyle. Les substituants méthyle en position β des pyrroles apparaissent sous la forme de trois singulets d'intensité relative 12 vers 3,5 ; 3,6 et 2,6 ppm, ce dernier étant masqué par le pic résiduel du DMSO. De très nombreux signaux sont également observés à bas champs, dans la zone des protons aromatiques. L'attribution des signaux des protons correspondant aux unités viologène (H_a, H_b, H_c et H_d), aux phényles pontant les porphyrines et les viologènes (H_e et H_f), aux noyaux pyrroles (H_g) et aux groupements phényle en position *méso* des porphyrines (H_h) est relativement évidente sur les spectres 1D de RMN ¹H (Figure 31). En revanche, l'attribution exacte des signaux observés entre 7 et 11 ppm n'a pu être réalisée que grâce à l'exploitation des cartes 2D de corrélation COSY, HMQC, HMBC et NOESY. Ces études RMN complémentaires sont détaillées ci-dessous pour le dérivé **39Zn₂(PF₆)₄** mais cette attribution est transposable à toutes les molécules synthétisées. Sur la carte RMN COSY (¹H-¹H) (Figure 32A), on observe que les signaux attribués aux protons H_d et H_a des motifs viologène couplent respectivement avec ceux des protons H_c et H_b. De même, on relève les couplages entre les protons H_e et H_f de l'espaceur phényle et entre les protons des substituants phényle de la porphyrine (H_h). La carte NOESY permet de différencier les protons des unités viologènes H_a de H_b et H_c de H_d (Figure 32B) grâce à une tache de corrélation observée entre les signaux des protons H_a et les signaux attribués aux protons de l'espaceur propyle.

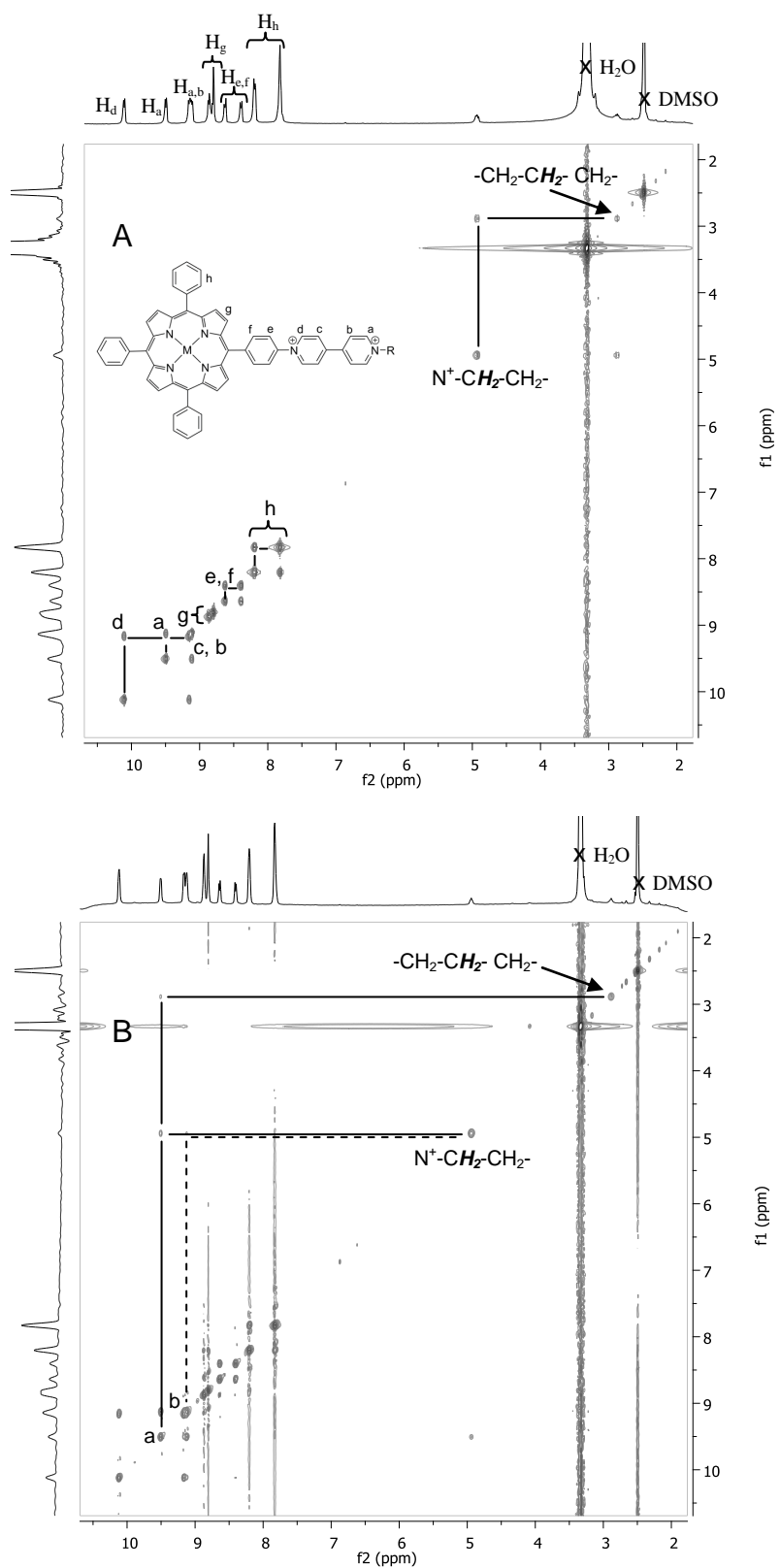


Figure 32 : cartes de RMN 2D (A) COSY (^1H - ^1H) de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ (DMSO-d_6 , 400 MHz, 298 K) et (B) NOESY (^1H - ^1H) $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ (DMSO-d_6 , 400 MHz, 298 K).

I.2.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis de ces composés présentent les caractéristiques propres aux chromophores porphyriniques avec une bande de Soret de forte intensité vers 420 nm et plusieurs bandes de type Q de plus faibles intensités entre 500 et 700 nm (Tableau 1). Quatre bandes de type Q sont observées sur le spectre de la base libre **39H₄(PF₆)₄**, tandis que celui de l'espèce métallée **39Zn₂(PF₆)₄** n'en présente que deux. Par ailleurs, en accord avec le nombre de chromophore par molécule, l'intensité de la bande de Soret du composé bis-porphyrinique **39Zn₂(PF₆)₄** est environ deux fois plus intense que celle du produit de référence **44Zn(BF₄)₂**.

Tableau 1. Caractéristiques spectroscopiques^a des architectures porphyrine-viologène.

Composé	λ (nm) ; ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)				
	Soret	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
38Zn₂(PF₆)₄	413 ; 605000	541 ; 41000	578 ; 25000	-	-
39H₄(PF₆)₄	417 ; 1006000	514 ; 56000	550, 30600	590 ; 19800	645, 16600
39Zn₂(PF₆)₄	426 ; 943000	559 ; 48000	600 ; 26000	-	-
39Cu₂(PF₆)₄	415 ; 569000	541 ; 44000	-	-	-
39Ni₂(PF₆)₄	415 ; 398000	529 ; 44000	-	-	-
44Zn(BF₄)₂	426 ; 404000	561 ; 14000	600 ; 8000	-	-

^a : mesures réalisées aux concentrations de l'ordre de 10⁻⁶ M dans le DMF, 298 K, $l = 1$ mm.

I.2.3.4 Etudes électrochimiques

La caractérisation électrochimique de ces composés, associant les fragments électroactifs viologène et porphyrine, a été réalisée en milieu DMF + TBAP (0,1 M) par CV et par voltampérométrie à l'électrode à disque tournant (EDT). Les potentiels sont repérés par rapport au couple Ag/Ag⁺ (10⁻² M). Les détails expérimentaux concernant chaque enregistrement sont donnés dans la partie expérimentale ou dans les légendes des figures.

Lors d'un balayage vers les potentiels négatifs, les courbes de CV de tous les dérivés viologène-porphyrine synthétisés au cours de cette étude présentent quatre vagues réversibles entre -0,5 et -2,4 V. La courbe représentée sur la Figure 33, enregistrée pour une solution millimolaire du dérivé **39Zn₂(PF₆)₄**, est typique des résultats obtenus avec l'ensemble des espèces. Les deux premières vagues cathodiques à $E_{1/2}^1 = -0,60$ et $E_{1/2}^2 = -1,05$ V sont attribuées aux deux réductions successives centrées sur les sous-unités viologène (1 électron par unité viologène), conduisant respectivement aux bis-radical-cation (V^{•+})₂ puis à l'espèce

neutre (V^0)₂. Les deux vagues réversibles observées à des potentiels plus négatifs ($E_{1/2}^3 = -1,74$ et $E_{1/2}^4 = -2,13$ V) sont attribuées aux deux transferts d'électron réversibles centrés sur les macrocycles porphyriniques (1 électron par macrocycle) générant successivement le bis-radical-anion ($P^{\cdot-}$)₂, puis le bis-dianion (P^{2-})₂. Dans le domaine des potentiels positifs, entre 0,5 et 1 V, deux vagues d'oxydation à un électron/porphyrine sont attribuées aux oxydations successives des unités porphyrine en ($P^{+\cdot}$)₂ ($E_{1/2}^5$) puis en (P^{2+})₂ ($E_{1/2}^6$). Il faut souligner que le nombre et la réversibilité des processus observés dans le domaine des potentiels positifs dépendent de la présence ou non d'un cation métallique dans la cavité macrocyclique : la métallation des composés étudiés stabilise les formes oxydées de la porphyrine, comme le montre la réversibilité des courbes de CV correspondantes.

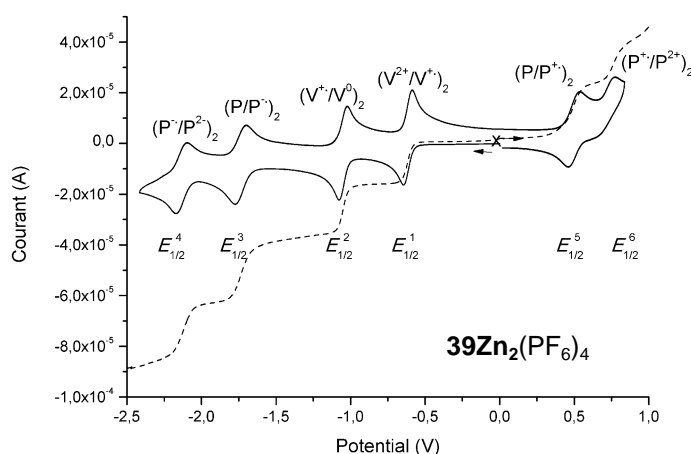


Figure 33 : courbe de CV (trait plein) et courbe de voltammétrie à l'EDT (trait pointillé) de $39Zn_2(PF_6)_4$, $1 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMF + TBAP (0,1 M), électrode de travail en carbone vitreux $\varnothing = 3$ mm, E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), 298 K, CV : $v = 0,1$ $V \cdot s^{-1}$; EDT : $v = 0,01$ $V \cdot s^{-1}$, 550 tours/min.

La courbe de voltammétrie à l'EDT permet de confirmer le nombre relatif d'électrons échangés dans les différents processus rédox. A nouveau, en accord avec la symétrie de la molécule, chaque vague met en jeu deux électrons dont le transfert est centré sur les deux motifs bipyridinium ou sur les deux macrocycles porphyriniques (Figure 33).

Tableau 2. Potentiels^a caractéristiques de **38Zn₂(PF₆)₄**, **39H₄(PF₆)₄**, **39Zn₂(PF₆)₄**, **39Cu₂(PF₆)₄**, **39Ni₂(PF₆)₄**, **44Zn(BF₄)₂**, **DMV(PF₆)₂** et **DPV(PF₆)₂** et nombre d'électrons échangés (entre parenthèse).

	$E_{1/2}^1$ (V)	ΔE_p^1 (mV)	$E_{1/2}^2$ (V)	$E_{1/2}^3$ (V)	$E_{1/2}^4$ (V)	$E_{1/2}^5$ (V)	$E_{1/2}^6$ (V)
	V ²⁺ /V ³⁺	V ²⁺ /V ³⁺	V ³⁺ /V ⁰	P/P ⁻	P ⁻ /P ²⁻	P/P ⁺	P ⁺ /P ²⁺
38Zn₂(PF₆)₄	-0,57(2)	56	-1,03(2)	-2,00(2)	-2,34 ^b (2)	0,31(2)	0,76 ^b (2)
39H₄(PF₆)₄	-0,58(2)	54	-1,07(2)	-1,47(2)	-1,91(2)	0,75 ^{b,c} (4)	
39Zn₂(PF₆)₄	-0,60(2)	42	-1,05(2)	-1,74(2)	-2,13(2)	0,50(2)	0,78 ^b (2)
39Cu₂(PF₆)₄	-0,56(2)	42	-1,10 ^{b,c} (2)	- ^d	- ^d	0,69(2)	0,92 ^b (2)
39Ni₂(PF₆)₄	-0,56(2)	44	-1,06(2)	-1,57(2)	-2,17(2)	0,66(2)	1,08 ^b (2)
44Zn(BF₄)₂	-0,69 (1)	71	-1,01(1)	-1,72(1)	-2,12(1)	0,51(1)	0,75 ^b (1)
DMV(PF₆)₂	-0,83(1)	64	-1,19(1)	-	-	-	-
DPV(PF₆)₄	-0,71(2)	48	-1,20(2)	-	-	-	-

^a : mesurés par CV, $1 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMF + TBAP (0,1 M), électrode de travail en carbone vitreux $\varnothing = 3$ mm ; E vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M), $v = 0,1$ V·s⁻¹ ; $\Delta E_p^1 = E_{pa}^1 - E_{pc}^1$ enregistrées à $0,02$ V·s⁻¹ sur électrode de travail en platine $\varnothing = 2$ mm avec compensation de la chute ohmique ; **DMV**²⁺ : 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium ou diméthylviologène ; **DPV**⁴⁺ : 1,1'-(1,3-propanediyl bis[1'-carbamoylméthyl-4,4'-bipyridinium])³⁸

^b : système irréversible ;

^c : une seule vague pour les deux systèmes ;

^d : phénomènes d'adsorption.

Tableau 3. Valeurs de ΔE^{0a} et de K_{Disp}^b pour **38Zn₂(PF₆)₄**, **39H₄(PF₆)₄**, **39Zn₂(PF₆)₄**, **39Cu₂(PF₆)₄**, **39Ni₂(PF₆)₄**, **44Zn(BF₄)₂**, **DMV(PF₆)₂** et **DPV(PF₆)₂**.

	ΔE^0 (mV)	K_{Disp} (x 10 ⁻³)
	V ²⁺ /V ³⁺	
38Zn₂(PF₆)₄	31	293
39H₄(PF₆)₄	28	340
39Zn₂(PF₆)₄	-1	1036
39Cu₂(PF₆)₄	-1	1036
39Ni₂(PF₆)₄	7	772
44Zn(BF₄)₂	-	-
DMV(PF₆)₂	-	-
DPV(PF₆)₄	16	529

^a : $\Delta E^0 = E_{1-2}^0 - E_{1-1}^0$ estimée en utilisant la méthode décrite par Taube ;⁵⁸

^b : K_{Disp} calculé selon $\log_{10}(K_{Disp}) = -\Delta E^0/0,059$.

Le Tableau 2 et le Tableau 3 rassemblent les données électrochimiques pour les différents composés porphyrine-bipyridinium étudiés, ainsi que celles du diméthyl-4,4'-bipyridinium (**DMV**²⁺) et du 1,1'-(1,3-propanediyl-bis[1'-carbamométhyl-4,4'-bipyridinium]) (**DPV**⁴⁺) utilisés comme composés de référence. Dans les composés porphyrine-bis-bipyridinium, les potentiels des couples V²⁺/V⁺ sont compris entre -0,56 et -0,60 V. Dans ces systèmes, les groupes bipyridinium se réduisent plus facilement que dans les composés de référence **DMV**(PF₆)₂ ou **44Zn**(BF₄)₂, respectivement à -0,83 et -0,69 V. En raison de la substitution des viologènes par les groupements donneurs porphyriniques, la première réduction centrée sur les bipyridiniums dans les structures **38Zn**₂(PF₆)₄, **39H**₄(PF₆)₄, **39Zn**₂(PF₆)₄, **39Cu**₂(PF₆)₄, **39Ni**₂(PF₆)₄ et **44Zn**(BF₄)₂ apparaît à un potentiel nettement moins négatif de 0,11 à 0,15 V que dans le produit de référence **DPV**(PF₆)₂. Par ailleurs, la première réduction des unités bipyridinium est observée à des potentiels moins négatifs dans les systèmes bis-(viologène-porphyrine) que dans l'espèce mono-(viologène-porphyrine) **44Zn**(BF₄)₂, de 0,09 V pour **39Zn**₂(PF₆)₄ jusqu'à 0,13 V pour **39Cu**₂(PF₆)₄ et **39Ni**₂(PF₆)₄.

Pour le couple V²⁺/V⁺, l'écart en potentiel pic-à-pic ΔE_p^1 ($E_{pa}^1 - E_{pc}^1$) varie également de façon importante avec le nombre de fragments bipyridinium présents dans la molécule. La valeur la plus importante, $\Delta E_p^1 = 71$ mV, est mesurée pour la mono porphyrine-viologène **44Zn**(BF₄)₂, alors que des valeurs de ΔE_p^1 allant de 42 à 56 mV sont relevées pour les architectures contenant le motif bis-bipyridinium. Pour un système à deux unités rédox monoélectroniques équivalentes et indépendantes, on attend un écart pic-à-pic de 59 mV, alors que pour un système susceptible de transférer deux électrons sur la même unité rédox, l'écart pic-à-pic doit être de l'ordre de 30 mV. Rappelons que dans le cas des composés à centres rédox multiples chimiquement équivalents mais non indépendants électrochimiquement, l'établissement d'une communication électrochimique entre centres rédox conduit à une augmentation de cet écart pic-à-pic, pouvant aller jusqu'à l'observation de plusieurs vagues voltammétriques distinctes. Pour les composés étudiés ici, qui présentent deux unités rédox chimiquement équivalentes, les valeurs de ΔE_p observées, inférieures à 59 mV, ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'une réaction chimique couplée au transfert d'électron qui rend le second transfert d'électron sur la deuxième unité rédox plus facile à réaliser que le transfert sur la première unité. En accord avec les propriétés générales des viologènes, nous suggérons que cette réaction chimique est un processus de π -dimérisation des radicaux cations des viologènes électrogénérés. Ce processus et ses conséquences (voir le paragraphe bibliographique), sont illustrés sur la Figure 34.

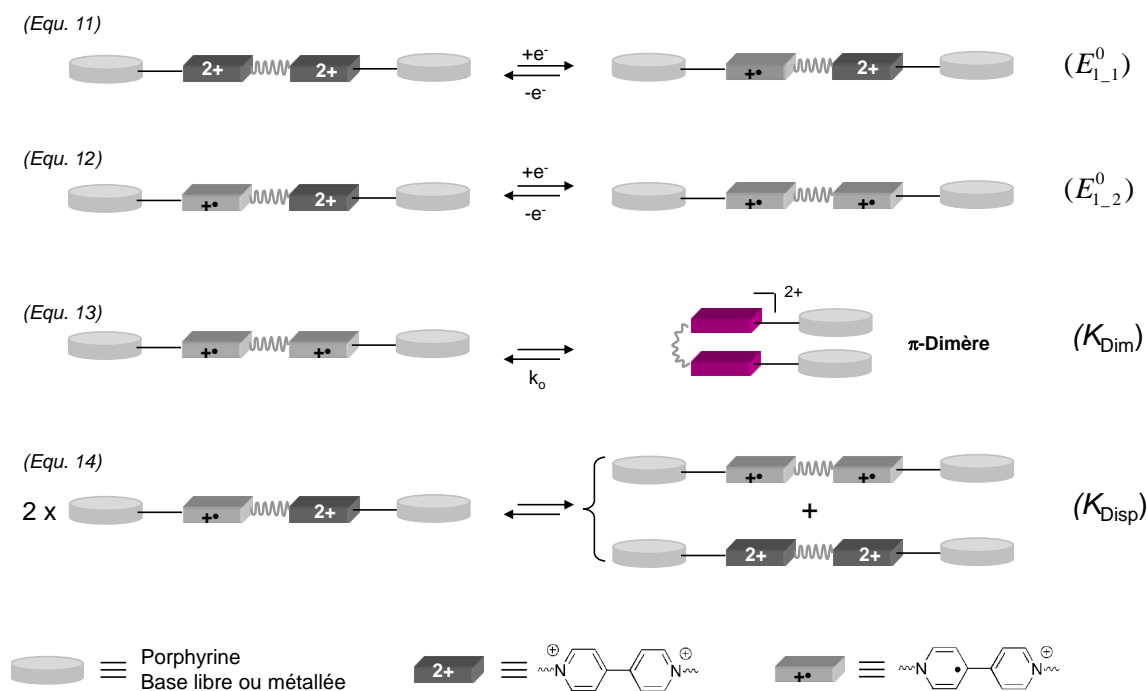


Figure 34 (Equ. 11 et 12) : représentation schématique des deux premières réductions à un électron d'une bis-(viologène-porphyrine) générique et (Equ. 13 et 14) : représentation schématique des processus couplés de π -dimérisation (K_{Dim}) et de dismutation (K_{Disp}).

La première réduction (à un électron par viologène) des motifs bipyridinium se décompose en deux transferts mono-électroniques successifs de potentiels standards E_{1-1}^0 et E_{1-2}^0 , bien qu'une seule vague réversible de réduction à deux électrons caractéristique du couple $V^{2+}/V^{+•}$ soit observée sur les courbes de CV. L'existence de processus de dimérisation (K_{Dim} , Figure 34) et de dismutation (K_{Disp} , Figure 34) couplés aux transferts d'électron se traduit par un déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels moins négatifs et par une diminution de l'écart ΔE_p^1 entre les potentiels de pics. Les valeurs de ΔE^0 ont été estimées à partir des valeurs expérimentales de ΔE_p^1 en utilisant la méthode décrite par Taube,⁵⁸ tandis que les valeurs de K_{Disp} ont été calculées en utilisant la relation $\log_{10}(K_{Disp}) = -\Delta E^0/0,059$. Ces données, ainsi que les valeurs de K_{Disp} correspondantes, sont rassemblées dans le Tableau 3. On constate que la constante de dismutation varie pour les composés étudiés entre $293 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ pour **38Zn₂(PF₆)₄** et $1036 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ pour **39Zn₂(PF₆)₄** et **39Cu₂(PF₆)₄**. L'efficacité du fragment propyl-bipyridinium vis-à-vis de la π -dimérisation ($K_{Disp} = 529 \cdot 10^{-3}$ pour **DPV⁴⁺**)³⁸ ne semble donc pas affectée par l'introduction de macrocycles porphyriniques encombrants à chacune de ses extrémités. L'examen des valeurs de $E_{1/2}^1$ et ΔE_p^1 (Tableau 2) indique par ailleurs que la dimérisation est plus favorable pour les dérivés de type **39M₂⁴⁺** qui possèdent

des groupements phényle en position *méso*, que pour les composés de type $38M_2^{4+}$ ayant des groupements méthyle et éthyle en position β de pyrroles porphyriniques. Ce résultat est a priori surprenant si l'on considère que les substituants alkyle du dérivé $38Zn_2^{4+}$ sont moins encombrants que les cycles benzéniques en position *méso* de la porphyrine dans les dérivés $39M_2^{4+}$.

I.2.3.5 Etudes spectroélectrochimiques

L'examen des empreintes spectroscopiques des formes réduites de ces dérivés doit pouvoir également apporter des informations complémentaires sur la nature et l'ampleur des processus chimiques couplés aux transferts d'électron. Des études spectroélectrochimiques ont donc été réalisées en milieu DMF + TBAP (0,1 M), sous atmosphère contrôlée (boîte-à-gants), dans une cellule classique à trois électrodes en utilisant une sonde optique en quartz immergée de trajet optique $l = 1$ mm. Les réductions exhaustives de solutions électrolytiques de $44Zn(BF_4)_2$, $38Zn_2(PF_6)_4$ et $39M_2(PF_6)_4$ (avec $M = 2H, Zn, Cu$ et Ni) ont été effectuées en mode potentiostatique en fixant le potentiel d'une électrode de travail de platine (~ 10 cm²) entre $-0,85$ et $-0,9$ V vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M) selon le composé, c'est à dire à un potentiel correspondant à la première réduction des sous-unités viologène (Figure 35). La concentration utilisée lors de cette première étude (de l'ordre de 10^{-4} M en unité bipyridinium) a été choisie pour permettre d'étudier les échantillons électrolysés également par résonance paramagnétique électronique. Ces résultats seront présentés dans un paragraphe suivant.

Rappelons que le spectre d'absorption dans le visible du composé de référence $44Zn(BF_4)_2$ présente deux bandes de type Q à 560 nm ($\epsilon = 14000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et 600 nm ($\epsilon = 8000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) (Figure 35B, courbe en trait plein). La réduction électrochimique de cette solution ($E_{app} = -0,9$ V) conduit à l'augmentation progressive de l'intensité des bandes dans la « zone Q » ($\epsilon = 19600$ et 17200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ respectivement) et à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 665 nm ($\epsilon = 14200$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et 720 nm ($\epsilon = 7600$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) caractéristiques des radicaux cations du viologène. Cette attribution repose sur les similitudes observées avec le spectre du radical cation du 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium, électrogénéré dans les mêmes conditions, qui présente des bandes d'absorption à 570 nm ($\epsilon = 11000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), 610 nm ($\epsilon = 14500$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), 670 nm ($\epsilon = 6500$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et 740 nm ($\epsilon = 2200$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) (Figure 35A, courbe en trait pointillé).

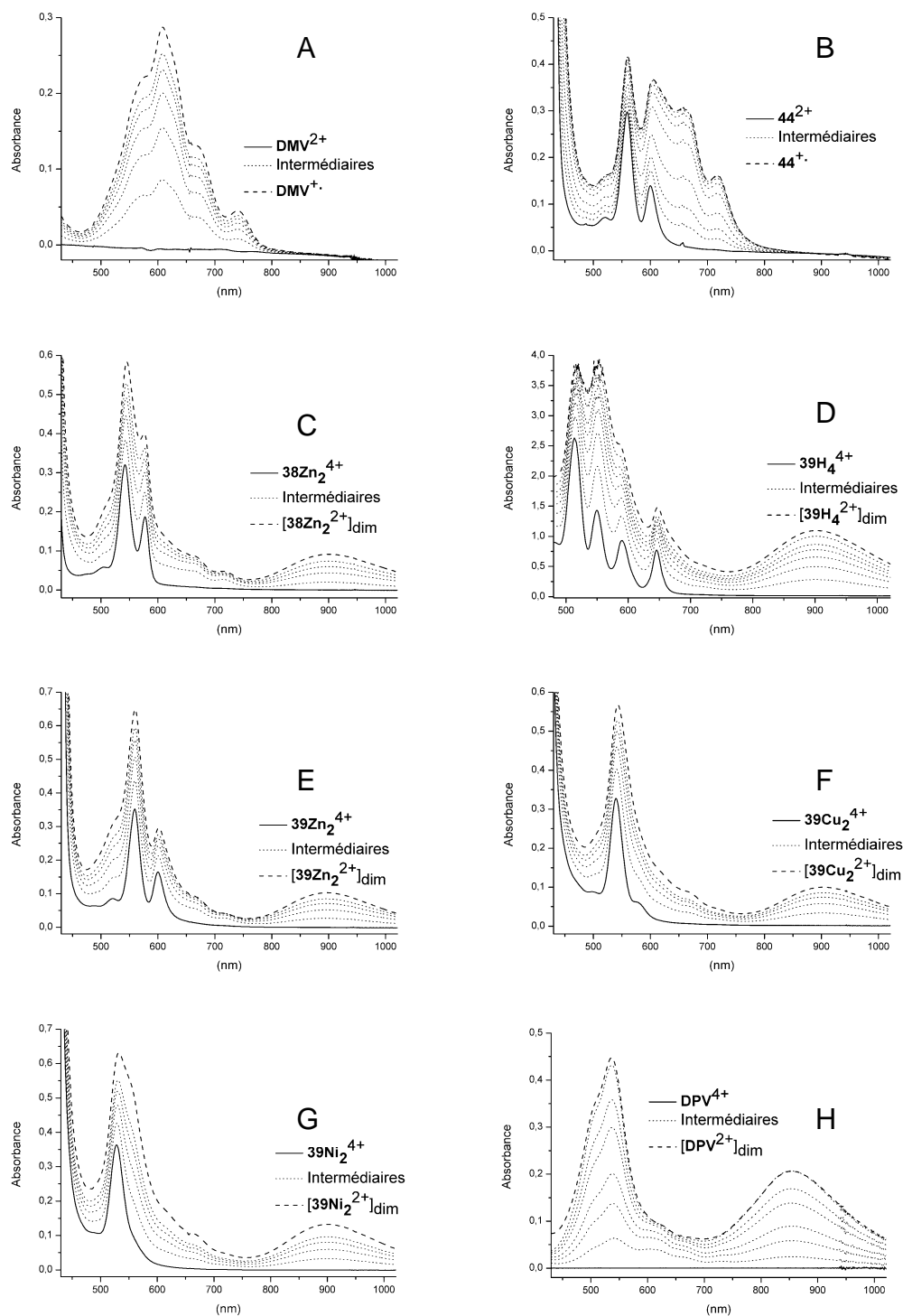


Figure 35 : évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives à 1 électron/molécule de solution de (A) $\text{DMV}(\text{PF}_6)_2$, (B) $44\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ ($E_{\text{app}} = -0,90$ V) et à 2 électrons/molécule de (C) $38\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,85$ V), (D) $39\text{H}_4(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,80$ V), (E) $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,85$ V), (F) $39\text{Cu}_2(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,80$ V), (G) $39\text{Ni}_2(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,85$ V), (H) $\text{DPV}(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -1$ V). Concentration de 10^{-4} M en unités viologène dans DMF + TBAP (0,1 M), 298 K ; électrode de travail de platine ~ 10 cm² ; E vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M) ; durée d'électrolyse $\sim 1,5$ heures ; sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm (A, B, C, E, F, H) et $l = 5$ mm (D). Exception, courbes H : électrolyse exhaustive de $\text{DPV}(\text{PF}_6)_4$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ (0,1 M).³⁸

L'évolution du spectre d'absorption UV-vis au cours de la réduction exhaustive de **44Zn**(BF₄)₂ à -0,9 V résulte donc de la superposition des bandes de type Q de la porphyrine, qui ne sont que peu ou pas modifiées par l'électrolyse, et des signaux propres à l'espèce bipyridinium réduite à un électron. Ces spectres ne présentent aucun indice suggérant la formation de dimère par association intermoléculaire, phénomènes généralement observés dans le cas de simples bipyridiniums *N*-alkylés à basse température ou à des concentrations plus élevées de l'ordre de 10⁻³ M.

Les espèces **38Zn**₂(PF₆)₄ et **39M**₂(PF₆)₄, (M = 2H, Zn, Cu, Ni) soumises à une réduction exhaustive à deux électrons/molécule (un électron/viologène) dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment présentent toutes un comportement similaire (Figure 35C à 35G), qui diffère cependant de celui de **44Zn**(BF₄)₂. On observe l'émergence progressive d'une bande large dans le proche infrarouge, vers ~ 900 nm ($\epsilon = 13900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ce signal présente les mêmes caractéristiques (λ_{max} , ϵ) que celles du spectre de référence du π -dimère, généré dans l'acétonitrile et TBAP (0,1 M) par réduction électrochimique à deux électrons/molécule à $E_{\text{app}} = -1 \text{ V}$ d'une solution de **DPV**⁴⁺ (Figure 35H).³⁸ Ces résultats indiquent donc que les formes réduites, bis-radical-cation, de **38Zn**₂(PF₆)₄ et **39M**₂(PF₆)₄, (M = 2H, Zn, Cu, Ni) subissent une association intramoléculaire conduisant à la formation des π -dimères notés [**38Zn**₂²⁺]_{dim} et [**39M**₂²⁺]_{dim}, (M = 2H, Zn, Cu, Ni).⁵⁹⁻⁶¹

L'évolution des spectres entre 500 et 700 nm est caractérisée par une augmentation continue de l'intensité de l'absorption dans la zone des bandes de type Q de la porphyrine pour atteindre, en fin d'électrolyse, une absorbance double de celle du signal initial. Ces modifications peuvent être attribuées à l'apparition des caractéristiques associées aux espèces dimérisées [**38Zn**₂²⁺]_{dim} ou [**39M**₂²⁺]_{dim}, (M = 2H, Zn, Cu, Ni) et/ou au rapprochement de deux chromophores porphyrines qui se traduit par des changements au niveau des bandes Q (effet excitonique).⁶²

Il faut souligner que ces processus de dimérisation intramoléculaire, couplés aux transferts d'électron centrés sur les motifs bipyridinium, sont parfaitement réversibles à l'échelle de temps de l'électrolyse. En effet, le spectre initial est restauré après ré-oxydation retour à 0 V des solutions de π -dimères.

En résumé, en accord avec les résultats des études électrochimiques, ces expériences de spectroélectrochimie montrent que le processus de π -dimérisation intramoléculaire de motifs bipyridinium a pu être observé, à température ambiante et en solvant non aqueux, dans des architectures bis-porphyrine de type « pacman », ce processus étant ici contrôlé par transferts

d'électron centrés sur les unités viologène. De plus, les dérivés 38Zn_2^{4+} et 39M_2^{4+} ($\text{M} = 2\text{H}, \text{Zn}, \text{Cu}$ et Ni) existent initialement en solution sous forme de structures ouvertes, adoptant probablement des conformations qui permettent de minimiser les répulsions entre charges positives portées par les unités viologène. L'impulsion donnée par un transfert d'électron permet de déclencher la dimérisation intramoléculaire, qui s'accompagne d'un mouvement de fermeture avec le rapprochement des deux macrocycles porphyriniques. Ce processus dynamique, assimilable à celui d'une pince moléculaire, n'est pas affecté par la présence de porphyrines encombrantes ou par la nature du métal complexé dans ces macrocycliques.

La formation des espèces $[38\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ et $[39\text{M}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ doit donc s'accompagner d'un rapprochement « face-à-face » significatif des deux sous-unités porphyriniques. Cette proximité spatiale peut théoriquement être mise en évidence par spectroscopie UV-vis par l'observation d'un couplage excitonique entre les chromophores porphyriniques. Ces interactions se manifestent généralement par un déplacement hypsochrome ou par le dédoublement des bandes d'absorption du chromophore.⁶³ Dans le cas de systèmes bis-porphyriniques co-faciales, le couplage excitonique se traduit par un décalage vers le bleu et par une diminution de l'intensité de la bande Soret dont l'amplitude dépend de la distance entre les deux chromophores.^{7,9,18,62}

L'évolution des spectres d'absorption entre 400 et 450 nm, provoquée par la réduction électrochimique du composé de référence $44\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ et de l'analogue bis-porphyrinique $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$, est représentée sur la Figure 36. La réduction à un électron du fragment bipyridinium dans $44\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (Figure 36A) a un effet très limité sur la bande de Soret. Elle induit une légère diminution de son intensité ($\Delta\text{abs} \approx 3,5\%$) (Figure 36A et Tableau 4), ce qui montre que le chromophore porphyrinique est peu sensible à la réduction du fragment viologène. A l'inverse, la réduction de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ (un électron par bipyridinium) entraîne un déplacement hypsochrome de 2 nm, de 426 à 424 nm, accompagné d'un élargissement important de la bande de Soret et d'une diminution de son intensité d'environ 37 % (Figure 36B et Tableau 4). Il faut également souligner l'existence de plusieurs points isosbestiques sur le faisceau de spectres (Figure 36B) qui traduisent la transformation simple de la structure ouverte 39Zn_2^{4+} en sa forme fermée $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$. L'ensemble des modifications spectrales est donc attribué au couplage excitonique induit par le rapprochement des deux chromophores porphyriniques dans le π -dimère intramoléculaire $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$. Cependant, si la diminution d'intensité de la bande de Soret est très importante, l'amplitude du déplacement hypsochrome reste limitée si on la compare à celles observées pour des bis-porphyrines maintenues face à face par divers espaceurs ($\Delta\lambda \sim 3 - 21$ nm).^{7,9,62,64,65} Le couplage excitonique relativement

faible dans $[38Zn_2^{2+}]_{dim}$ et $[39M_2^{2+}]_{dim}$ ($M = 2H, Zn, Cu, Ni$) peut s'expliquer par une certaine mobilité au sein de la molécule, en raison de la flexibilité de l'espaceur qui permet aux deux macrocycles aromatiques face à face dans le π -dimère de fluctuer autour de positions moyennes.

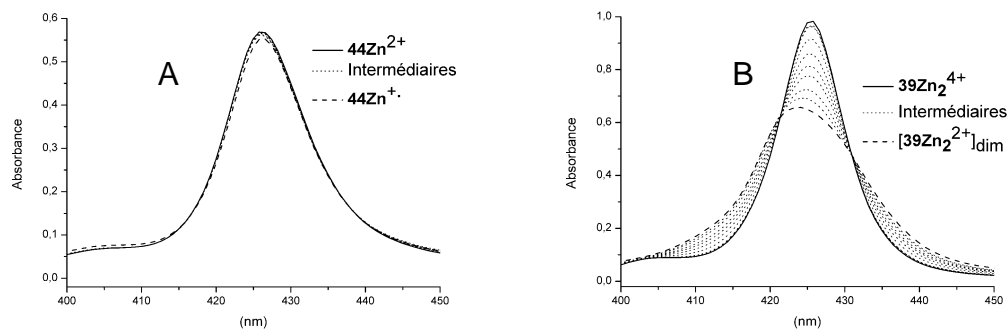


Figure 36 : évolutions de la bande de Soret au cours d'électrolyses exhaustives à un électron/molécule de (A) $44Zn(BF_4)_2$ et à 2 électrons/molécule (B) de $39Zn_2(PF_6)_4$. Concentration de $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine dans DMF + TBAP (0,1 M), 298 K, électrode de travail en platine ~ 10 cm², E_{app} à -1 V pour $44Zn(BF_4)_2$ et $-0,85$ V pour $39Zn_2(PF_6)_4$ vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), durée d'électrolyse ~ 1 heure, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm.

Tableau 4. Caractéristiques^a spectroscopiques (λ_{max} , ϵ) des espèces $44Zn^{2+}$, $44Zn^{+•}$, $39Zn_2^{4+}$ et $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$.

	λ_{max} Soret (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
$44Zn^{2+}$	426	404000
$44Zn^{+•}$	426	395000
$39Zn_2^{4+}$	426	950000
$[39Zn_2^{2+}]_{dim}$	424	640000

^a: enregistrements réalisés après réductions exhaustives à un électron/molécule de $44Zn(BF_4)_2$ et à 2 électrons/molécule de $39Zn_2(PF_6)_4$, $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine dans DMF + TBAP (0,1 M), 298 K, électrode de travail en platine ~ 10 cm², E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm.

I.2.3.6 Caractérisation par RPE

La mise en évidence de la formation des π -dimères peut également être réalisée par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), le couplage entre radicaux rendant ce type de composé silencieux.

Des spectres de RPE ont été enregistrés à 298 K et à 100 K pour des solutions des espèces $44Zn^{+•}$, $[38Zn_2^{2+}]_{dim}$ et $[39M_2^{2+}]_{dim}$ ($M = 2H, Zn, Cu, Ni$) électrogénérées. La concentration en viologène a été fixée à 10^{-4} M, au dessus de la limite usuelle de sensibilité de la spectroscopie

de RPE (10^{-5} M), mais pas trop élevée pour éviter les phénomènes de dimérisation intermoléculaire pouvant se produire à de plus fortes concentrations en radicaux.

Les spectres RPE à 100 K de $[\mathbf{39H_4}^{2+}]_{\text{dim}}$ et du composé de référence $\mathbf{44Zn}^{+}$, tracés dans les mêmes conditions, sont comparés dans la Figure 37. En accord avec un caractère radicalaire $S = 1/2$, le spectre de $\mathbf{44Zn}^{+}$ présente un signal intense bien résolu, centré à 3230 G et caractérisé par un facteur $g = 2,00$ (Figure 37A).⁶⁶ En revanche, la solution de base libre $\mathbf{39H_4}^{4+}$ réduite est silencieuse en RPE en accord avec la formation quantitative de l'espèce diamagnétique π -dimère $[\mathbf{39H_4}^{2+}]_{\text{dim}}$. Cependant, compte tenu de la basse température (100 K) utilisée pour ces enregistrements, la possibilité d'agrégation intermoléculaire des espèces radicalaires organiques n'est pas à exclure dans le cas de $[\mathbf{39H_4}^{2+}]_{\text{dim}}$ bien qu'elle ne soit pas observée, au moins quantitativement, dans le cas de $\mathbf{44Zn}^{+}$.⁶⁷ Afin d'éliminer cette contribution ou de la minimiser, nous avons réalisé des analyses à température ambiante : comme à basse température, on observe une perte de signal RPE en accord avec le caractère intramoléculaire de l'association (Figure 37B).

La perte de signal RPE dans les π -dimères résulte de l'interaction magnétique entre les deux fragments viologène monoréduit ($S = 1/2$). Le système résultant ne peut alors plus être décrit par deux spins isolés ($S = 1/2$) mais par deux spins en interaction ($S = 0$) (couplage antiferromagnétique) ou ($S = 1$) (couplage ferromagnétique). Même si on ne peut pas déterminer le type de couplage par des mesures à température ambiante, la perte de signal montre néanmoins très clairement que les deux fragments viologène réduits sont proches l'un de l'autre dans les systèmes π -dimère. Notons que, en accord avec les données de la littérature,⁶⁸ le spectre isotrope du radical cation de la référence mono-(viologène-porphyrine) $\mathbf{44Zn}^{+}$ présente un signal résolu en raison d'un couplage hyperfin entre l'électron non-apparié et les atomes d'hydrogène et d'azote des viologènes. Si les spectres de RPE des espèces réduites $[\mathbf{39M_2}^{2+}]_{\text{dim}}$ ($M = \text{Zn, Cu, Ni}$) révèlent une perte totale de signal, le spectre de l'espèce réduite $[\mathbf{38Zn_2}^{2+}]_{\text{dim}}$ présente un signal résiduel observable. Comme l'avaient suggéré les études électrochimiques précédentes, il semble donc que sa dimérisation soit moins quantitative que celle des dérivés de type $[\mathbf{39M_2}^{2+}]_{\text{dim}}$.

Nous avons par ailleurs tenté de tirer profit de la présence de deux cations Cu(II) complexés dans les macrocycliques porphyriniques pour évaluer la distance intermétallique Cu-Cu dans l'espèce réduite $[\mathbf{39Cu_2}^{2+}]_{\text{dim}}$. Malheureusement, les résultats ne sont pas concluants car l'interaction Cu-Cu dans le dimère n'est pas suffisamment forte pour pouvoir estimer cette distance. Malgré tout, les différences significatives entre les signaux de RPE de $\mathbf{39Cu_2}^{4+}$

(avant électrolyse) et de $[^{39}\text{Cu}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ (après électrolyse) enregistrés à 100 K peuvent être attribuées sans ambiguïté au rapprochement des deux centres métalliques (Figure 37C).

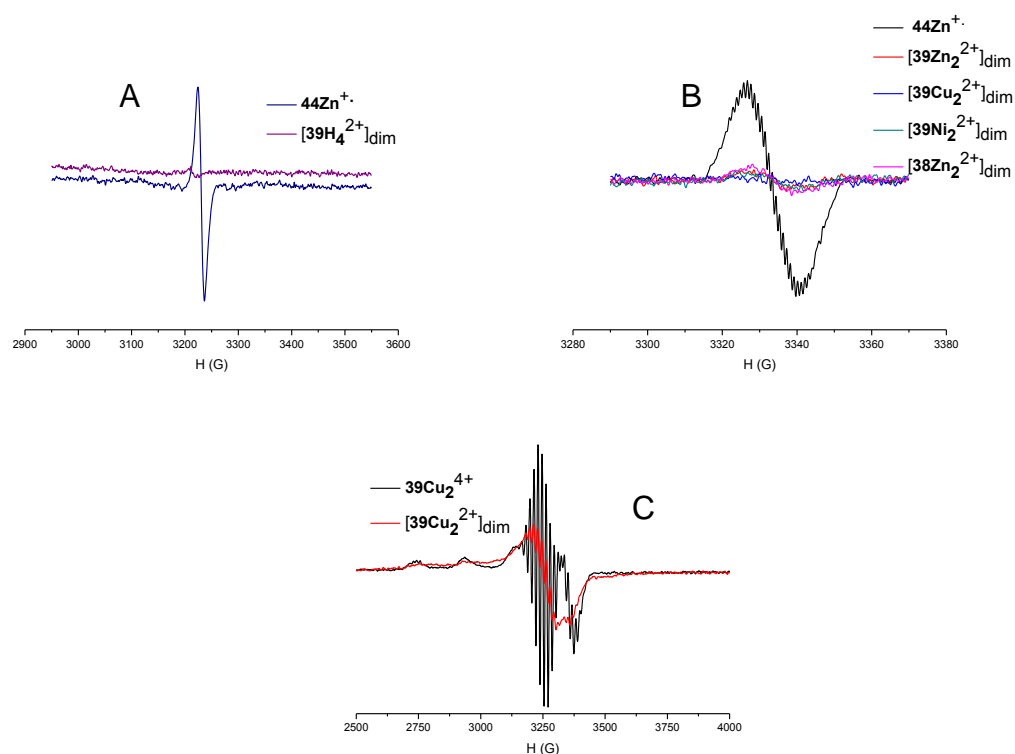


Figure 37 : spectres de RPE en bande X enregistrés (A) à 100 K de $[^{39}\text{H}_4^{2+}]_{\text{dim}}$ et de $^{44}\text{Zn}^{+•}$ et (B) à 298 K de $[^{38}\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$, $[^{39}\text{M}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ (M = Zn, Cu, Ni), et $^{44}\text{Zn}^{+•}$ et (C) à 100 K de $^{39}\text{Cu}_2^{4+}$ et de $[^{39}\text{Cu}_2^{2+}]_{\text{dim}}$. Concentration de 10^{-4} M en unités viologène dans le DMF + TBAP (0,1 M), puissance 4 mW, fréquence 9,355 Hz, ModAmpl = 0,1 mT.

I.2.3.7 Déterminations structurales par calculs théoriques

La modélisation de la forme réduite dimérisée $[^{39}\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ a été réalisée (collaboration avec l'équipe de chimie théorique du Département de Chimie Moléculaire de Grenoble) en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP⁶⁹ et la fonction de base 6-31G(d).⁷⁰ La structure optimisée montre que la fermeture du pont bis-bipyridinium provoque le rapprochement des deux macrocycles métallés jusqu'à une distance intermétallique d_2 de 5,3 Å (Figure 38). La distance calculée entre les deux radicaux bipyridinium, d_1 , est égale à 3,3 Å, en bon accord avec les données structurales de la littérature concernant les π -dimères de viologène ($3,05 \pm 0,25$ Å).^{60,61} Dans cette structure optimisée, l'angle formé par les plans des deux hétérocycles pyridine du même fragment 4,4'-bipyridinium est de 3° et l'angle formé par les deux plans de la porphyrine est de 17°. Notons également que le plan de l'espaceur benzénique forme un angle de 44° avec le plan de la première sous-unité pyridinium et un angle de 48° avec le plan de la porphyrine.

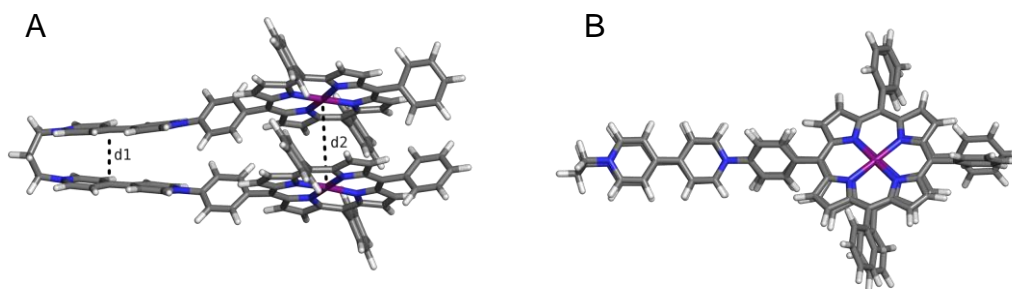


Figure 38 : structure optimisée du π -dimère $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ (A) vue de coté (B) vue de dessus. Calculs réalisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP⁶⁹ et la fonction de base 6-31G(d).⁷⁰

I.2.3.8 Etude de la complexation des π -dimères intramoléculaires bis-porphyriniques avec le DABCO

Dans les paragraphes précédents, nous avons démontré que la réduction des fragments bipyridinium entraîne la fermeture des architectures « pacman » 38Zn_2^{4+} et 39M_2^{4+} ($\text{M} = 2\text{H}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$). Nous avons également établi sur la base de calculs théoriques que ce mouvement moléculaire s'accompagne d'un rapprochement des deux sous-unités métallo-porphyriniques à une distance intermétallique de l'ordre de 5,3 Å. Cette géométrie et la distance Zn-Zn nous ont paru adapté à l'insertion d'un ligand bi-dentate au sein de la structure bisporphyrinique, ligand venant compléter la sphère de coordination des deux centres métalliques. Les ligands susceptibles d'être complexés entre les deux métalloporphyrines de zinc, dans la configuration fermée du pacman, sont des hétérocycles à 6 atomes comme le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (Figure 39).

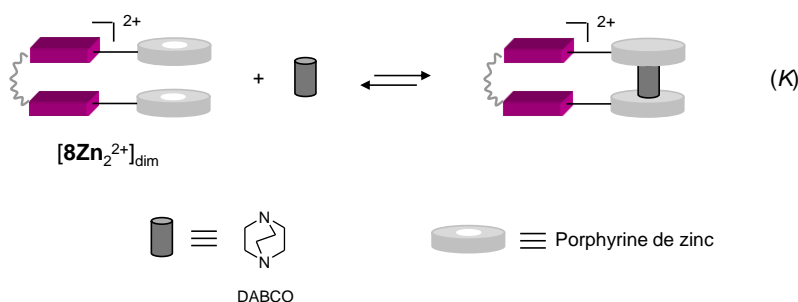


Figure 39 : représentation schématique de la complexation d'un ligand hétérocyclique bidentate par le π -dimère électrogénéré $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$.

La complexation de ce ligand bidentate par des récepteurs à base de porphyrines de zinc a déjà été étudiée.^{21,71-77} L'addition de DABCO à une solution de TPPZn conduit à la formation des complexes TPPZn-DABCO (stœchiométrie molaire 1:1) et (TPPZn)₂-DABCO (stœchiométrie molaire 2:1) (Figure 40A).

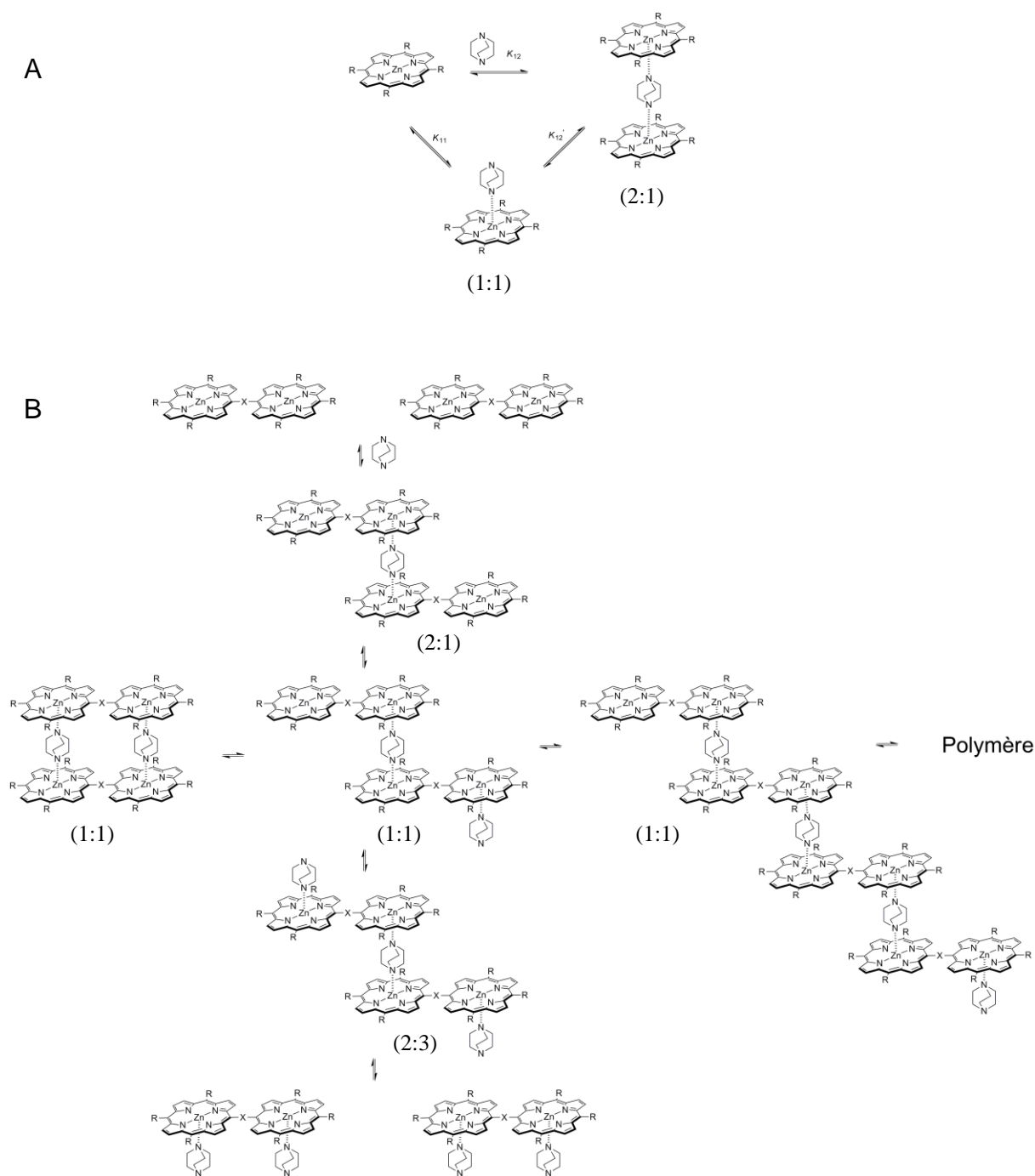


Figure 40 : représentation des équilibres et des espèces mis en jeu lors de l'addition de DABCO à des solutions de (A) mono- ou (B) bis-porphyrines de zinc.^{72,77}

Dans le cas de récepteurs constitués de deux porphyrines métallées, le nombre de complexes envisageables et d'équilibres associés est beaucoup plus important et les études de ces interactions doivent être conduites à de faibles concentrations en récepteur ($\sim 10^{-6}$ M) pour éviter la formation d'oligomères de coordination (Figure 40B). D'une manière générale, ces phénomènes de complexation s'accompagnent de modifications importantes des spectres

d'absorption UV-vis des chromophores porphyriniques, mais seules les études réalisées en milieux organiques ont permis d'observer les signatures spectroscopiques des espèces de type sandwich.^{21,72,75-78}

1.2.3.8.1 Etude de la complexation de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ par le DABCO

La complexation de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ par le DABCO a été étudiée en milieu DMF + TBAP (0,1 M) en utilisant une cellule spectroscopique en quartz de trajet optique 2 mm. Le faisceau des spectres d'absorption UV-vis de la Figure 41A, tracés durant l'addition progressive de DABCO à une solution de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ ($1,6 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine), montre clairement que la bande Soret, observée initialement à 426 nm, se déplace jusqu'à 429 nm en présence d'un très large excès de DABCO (~1200 équivalents). L'isotherme de complexation tracé à 426 nm (Figure 41B) illustre la diminution importante de l'intensité de la bande Soret à cette longueur d'onde. Les diverses espèces et équilibres possiblement mis en jeu lors du dosage de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ par le DABCO sont schématisés sur la Figure 42. Jusqu'à un équivalent de DABCO, la formation de complexes de stœchiométries molaires 1:1 ou 2:1 est envisageable (espèces A, B, C, D et F). Plusieurs géométries de complexes de stœchiométrie 1:1 sont possibles, mais la forme fermée, (1:1)A sera a priori défavorisée à cause de la répulsion électrostatique entre les unités bipyridinium dicationiques positionnées face à face à une distance estimée à 3,29 Å. La formation du complexe de stœchiométrie (1:1)B est aussi peu probable, la faible concentration choisie n'étant pas favorable aux processus d'oligomérisation. Les équilibres envisageables en solution sont donc très nombreux, mais l'analyse fine de ces phénomènes complexes sort du cadre de notre étude. L'isotherme de complexation représentée sur la Figure 41B suggère néanmoins que les constantes d'association sont relativement faibles puisque le stade ultime d'évolution de l'intensité de la bande de Soret n'est atteint qu'en présence d'un très large excès en DABCO, au-delà de 1100 équivalents molaires, avec la formation probable de l'espèce E de stœchiométrie molaire 1:2, pour laquelle chaque métalloporphyrine accepte un ligand DABCO en position axiale. Par comparaison, ces résultats nous ont servi de référence pour discuter de ceux obtenus dans les mêmes conditions avec la forme réduite et fermée $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

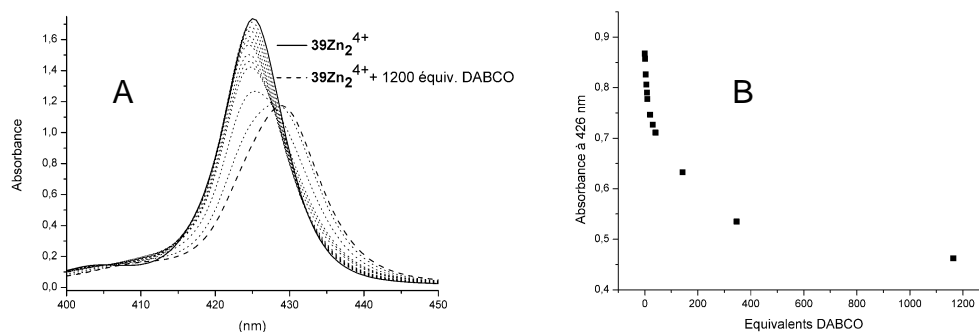


Figure 41 : (A) évolution du spectre d'absorption UV-vis lors du dosage de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ par le DABCO de 0 à 1164 équivalents molaires. Solution de concentration $1,6 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine dans le DMF + TBAP (0,1M), 298 K, cellule spectroscopique en quartz, $l = 2$ mm et (B) isotherme de complexation mesurée à 426 nm.

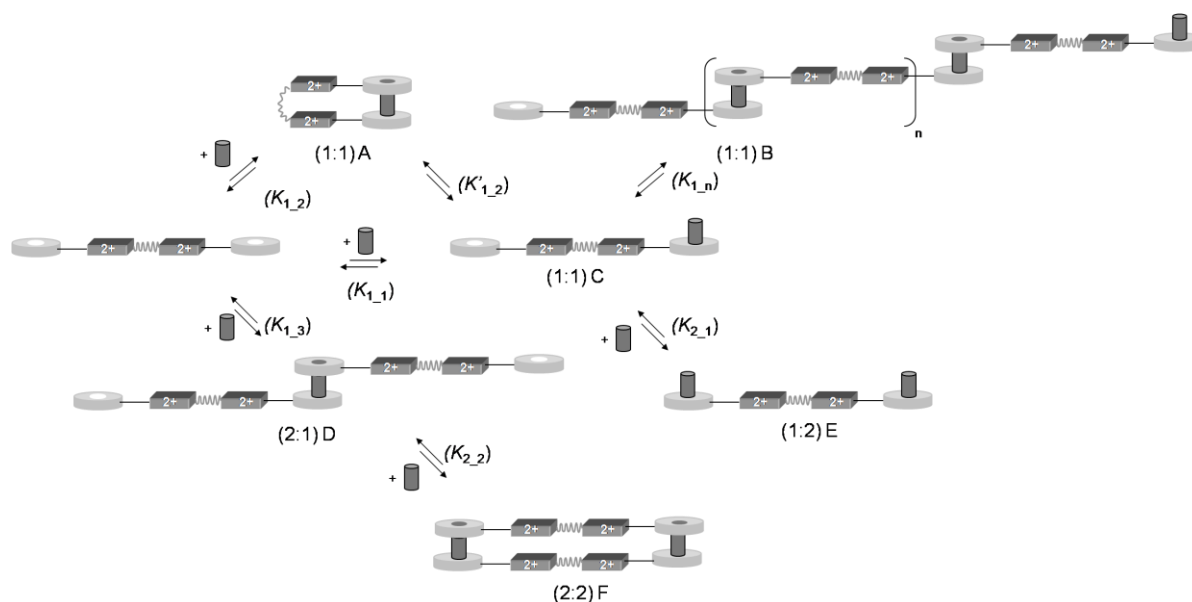


Figure 42 : représentations schématiques des différents espèces et équilibres mis en jeu lors du dosage de $39\text{Zn}_2(\text{PF}_6)_4$ par le DABCO.

I.2.3.8.2 Etude de la complexation de l'espèce réduite $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO

L'étude de la complexation de l'espèce réduite $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO a été menée pour des concentrations de l'ordre 10^{-5} M en unités porphyriniques afin de s'affranchir au mieux de la formation d'oligomères de coordination, tout en conservant un signal spectroscopique aisément mesurable. L'électrogénération préalable de la solution de π -dimère a été réalisée en mode potentiostatique, comme dans le cas des études spectroélectrochimiques (voir le paragraphe I.2.3.5). La réduction exhaustive de la solution a également été contrôlée par coulométrie en tenant compte du passage d'une charge totale correspondant à deux électrons par molécule (un électron par viologène). La complexation de $[39\text{Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO a

été suivie à l'aide une sonde optique immergée de trajet optique 1 mm. La Figure 43A illustre les modifications spectrales induites par l'ajout de quantités croissantes de DABCO dans la solution électrolysée.

L'addition progressive de DABCO à la solution de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ entraîne dans un premier temps une augmentation de l'intensité et un décalage bathochrome ($\Delta\lambda \sim 1$ nm) de la bande de Soret initialement observée à 424 nm. Cette première phase atteint son plein développement lorsqu'environ 15 équivalents de DABCO ont été ajoutés. Puis la signature spectroscopique de la solution n'évolue plus de manière significative entre 20 et 50 équivalents molaires de DABCO. L'addition ultérieure de DABCO en excès, jusqu'à 900 équivalents molaire, entraîne une diminution progressive de l'absorbance et un nouveau décalage bathochrome de la bande de Soret (Figure 43A).

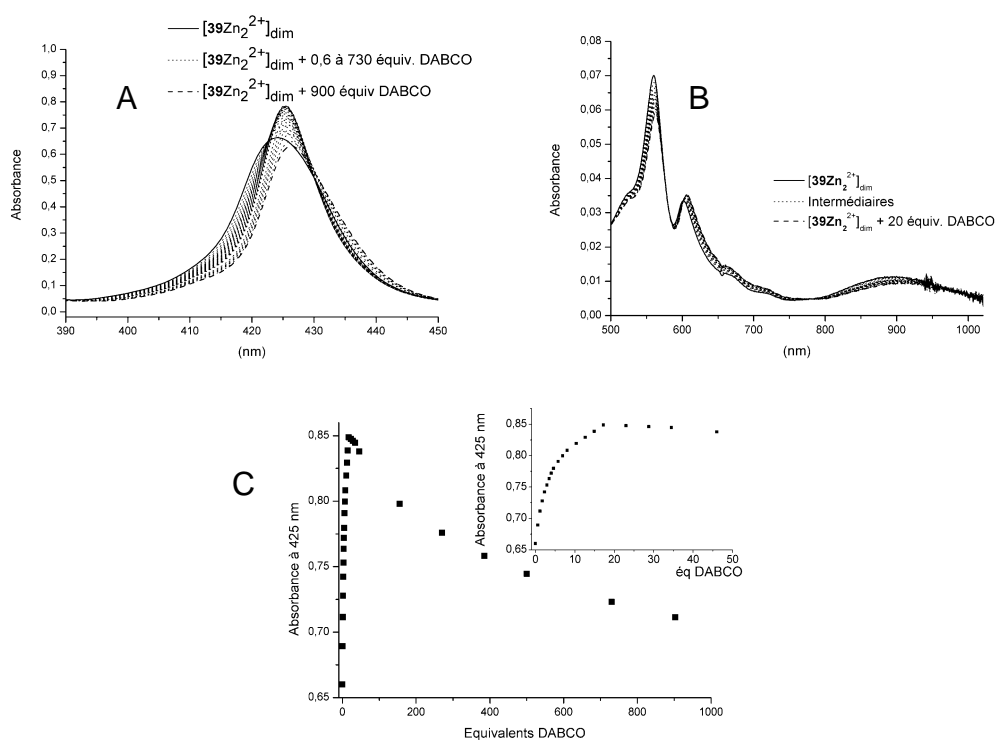


Figure 43 : (A) évolution du spectre d'absorption UV-vis lors du dosage de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ par le DABCO de 0 à 903 équivalents et (B) agrandissement sur la région 500-1000 nm ; solution $1,5 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine dans le DMF + TBAP (0,1M), 298 K, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm. (C) isotherme de complexation à 425 nm (en insert : zoom sur la zone 0-50 équivalents).

Cette évolution est illustrée par l'isotherme de complexation tracé à 425 nm (Figure 43C). Cette courbe révèle une augmentation forte de l'intensité de la bande Soret jusqu'à ~20 équivalents de DABCO, suivie d'un palier jusqu'à 50 équivalents (insert courbe C) avant une décroissance importante d'intensité en présence d'un large excès de DABCO. Il convient, par

ailleurs de souligner que la caractéristique spectroscopique du π -dimère est conservée en présence de DABCO, la bande à ~ 900 nm ($\epsilon = 15700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) étant observée tout au long du titrage (Figure 43B).

L'évolution de l'absorbance à 425 nm au cours du dosage suggère donc clairement l'existence d'une espèce intermédiaire stable dont la formation est quantitative après ajout de 20 équivalents molaires de DABCO. L'existence de plusieurs points isosbestiques sur le faisceau de spectres enregistrés durant l'addition entre 0 et 20 équivalents molaires de DABCO traduit la transformation simple de l'espèce $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ en un complexe stable de type $[\mathbf{39Zn}_2(\text{DABCO})_n^{2+}]_{\text{dim}}$.

La forme de l'isotherme de complexation à 425 nm (Figure 43C) traduit en outre une complexation forte de la forme réduite $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO. Cette différence notable de comportement avec celui de la forme ouverte $\mathbf{39Zn}_2^{4+}$ suggère que la complexation par le DABCO de l'espèce $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ est due à la π -dimérisation des fragments bipyridinium réduits, qui induit le rapprochement des deux métalloporphyrines.

Les espèces et équilibres envisageables pour $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ en présence de DABCO sont schématisés sur la Figure 44. La présence de faibles quantités de DABCO peut favoriser la formation d'un complexe 2:1 ($[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}:\text{DABCO}$) de type « sandwich », notée $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}\cdot\text{DABCO}\cdot[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ ou espèce (2:1)D sur la Figure 44. Deux complexes de stœchiométrie molaire 1:1 peuvent être envisagés : un complexe pour lequel le DABCO va s'insérer entre les deux porphyrines pour former une espèce de type « sandwich » notée $[\mathbf{39Zn}_2(\text{DABCO})^{2+}]_{\text{dim}}$ (espèce (1:1)A dans la Figure 44) et un complexe noté $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}\cdot\text{DABCO}$ (espèce (1:1)C dans la Figure 44) dans lequel le DABCO ne s'associe qu'à une seule unité porphyrine à l'extérieur du récepteur. Comme dans le cas du dérivé ouvert $\mathbf{39Zn}_2^{4+}$, la présence de DABCO peut également conduire à la formation d'oligomères ou de polymères de coordination (espèces E).

Nous avons attribué l'évolution du spectre d'absorption UV-vis de la solution de $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ au cours de l'addition de DABCO jusqu'à 20 équivalents à la formation du complexe $[\mathbf{39Zn}_2(\text{DABCO})^{2+}]_{\text{dim}}$ espèce (1:1)A pour lequel le ligand bidentate DABCO est pincé entre les deux métalloporphyrines du récepteur $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$. Cette espèce est remarquablement stable du fait de la position face à face des deux métalloporphyrines, avec une distance entre les centres métalliques adaptée à l'insertion d'une molécule de DABCO. La complexation par le DABCO ne s'accompagne donc pas d'une ouverture importante de la structure dimérisée. Ce complexe $[\mathbf{39Zn}_2(\text{DABCO})^{2+}]_{\text{dim}}$ est néanmoins dissocié en présence d'un large excès de

DABCO pour former le complexe de stœchiométrie molaire 1:2 $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}} \cdot (\text{DABCO})_2$ (espèce notée (1:2)B dans la Figure 44).

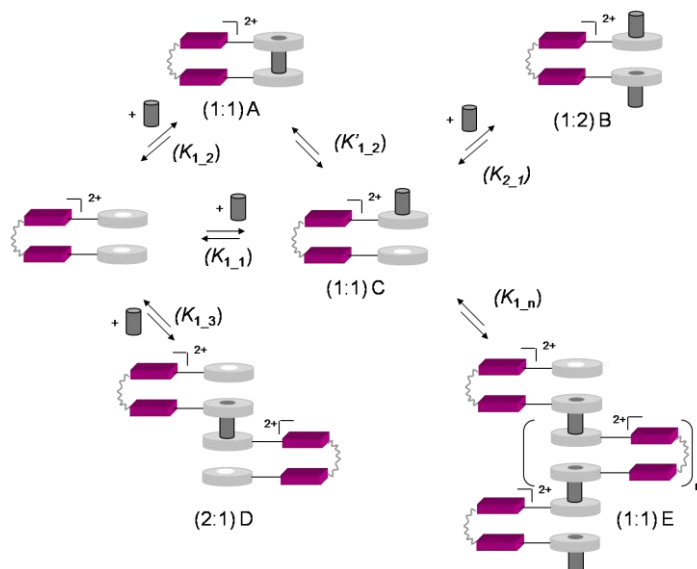
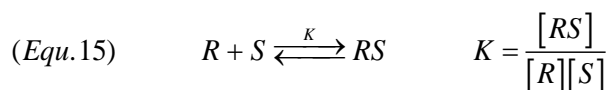


Figure 44 : représentations schématiques des différentes espèces et équilibres mis en jeu lors du dosage de $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO.



$$(Equ. 16) \quad [R] = [R_0] - [RS]$$

$$(Equ. 17) \quad [S] = [S_0] - [RS]$$

$$(Equ. 18) \quad \Delta A = \frac{l(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2} \left[\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[R_0][S_0]} \right]$$

avec $\Delta A = A - A^0$; ΔA différence d'absorbance en présence et en absence de DABCO ; ε_1 : coefficient d'extinction molaire de $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ et ε_2 coefficient d'extinction molaire du complexe, valeur extrapolée à un nombre d'équivalents infini en DABCO, ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ; $[R_0]$: concentration totale de $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $[S_0]$: concentration totale en DABCO ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; K : constante d'association (M^{-1}), l : trajet optique (0,1 cm).

L'ajustement paramétrique (Equ. 15 à 18) de la courbe $\Delta_{\text{abs}}(\lambda = 425\text{nm}) = f(C_{\text{DABCO}})$ enregistrée pour de faibles concentrations en DABCO (Figure 45) a été réalisé en considérant un équilibre 1:1 entre le récepteur ($[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$) et le substrat (DABCO). La valeur importante de la constante d'association, $K = 8,2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, est en accord avec la formation d'un complexe fort, dans un milieu pourtant très compétitif (DMF + TBAP 0,1 M).

Les modifications spectrales observées lors de l'addition de DABCO dans la solution de $[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ sont donc très différentes de celles observées lors de l'étude du dérivé ouvert

39Zn_2^{4+} . Dans le premier cas, l'addition de DABCO entraîne une augmentation de l'absorbance, suivie d'une diminution, alors que dans le cas de 39Zn_2^{4+} elle n'entraîne qu'une diminution de l'intensité de la bande de Soret. De surcroît, seules les évolutions observées avec la forme dimérisée $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ sont compatibles avec la formation d'un complexe intermédiaire stable caractérisé par une constante d'association élevée.

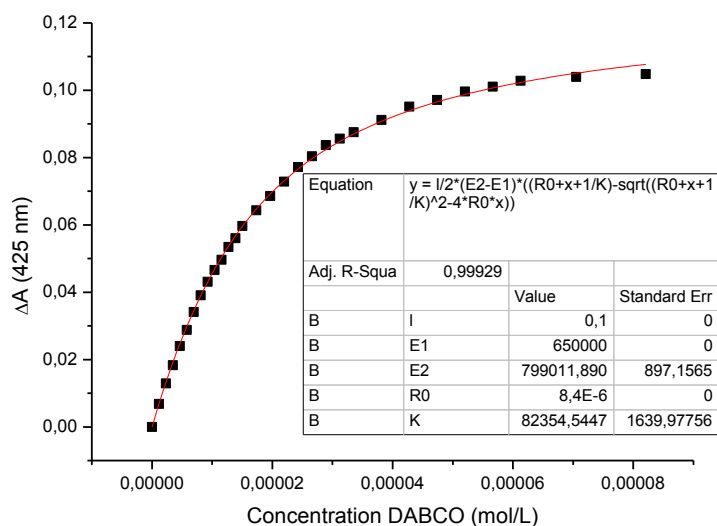


Figure 45 : courbe de titrage ajustée ($\lambda = 425 \text{ nm}$, Equ. 18) pour le dosage de $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO.

Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité de la bande de Soret observée lors de l'ajout de faibles quantités de DABCO à une solution de $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ peut être la traduction d'un affaiblissement du couplage excitonique entre les deux chromophores porphyriniques consécutif à leur écartement provoqué par l'insertion de DABCO entre les deux centres métalliques. En effet, si l'on compare la distance entre les deux atomes de Zn des unités métalloporphyriniques dans $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$, estimée par calculs théoriques à $5,3 \text{ \AA}$, à celle de $6,9 \text{ \AA}$ mesurée sur la structure à l'état solide du complexe « sandwich » $\text{TPPZn} \cdot \text{DABCO} \cdot \text{TPPZn}$,⁷⁹ la formation d'un complexe 1:1 pour lequel le DABCO est pincé par les deux unités porphyriniques doit engendrer un allongement significatif de la distance entre les deux macrocycles, de l'ordre de $+1,6 \text{ \AA}$, et donc un affaiblissement du couplage excitonique associé. Les effets bathochrome et hyperchrome observés en début de dosage, jusqu'à 50 équivalents de DABCO, sont donc en parfait accord avec cette hypothèse de formation du complexe $[\text{39Zn}_2(\text{DABCO})^{2+}]_{\text{dim}}$.

I.2.3.8.3 Etude de la complexation de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ par la 4-méthyl-pyridine

Même si rien ne s'oppose à l'hypothèse de la formation d'un complexe $[39Zn_2^{2+}]_{dim} : DABCO = 1:1$ pour lequel le DABCO est inséré entre les chromophores porphyriniques (complexe (1:1)A dans la Figure 44), il était cependant important de confronter les observations expérimentales précédentes à celles que l'on peut tirer d'une étude menée avec une espèce mono-dentate comportant un groupement encombrant en position 4 pour laquelle l'insertion « sandwich » ne peut être envisagée. Nous avons choisi la 4-méthylpyridine comme espèce exogène mono-dentate utilisée comme témoin « négatif ». La complexation de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ par la 4-méthyl-pyridine a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe précédent.

L'addition d'une quantité croissante de 4-méthylpyridine à une solution de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ entraîne une diminution progressive de l'intensité de la bande de Soret située initialement à 424 nm, au profit d'une nouvelle bande à 425 nm dont le développement n'est achevé qu'après l'ajout d'un large excès de 4-méthylpyridine (Figure 46A). L'isotherme de complexation tracé à 424 nm (Figure 46B) montre une diminution progressive et continue de l'intensité de la bande Soret sur une plage de concentration très étendue en 4-méthyl-pyridine (étude menée jusqu'à 3000 équivalents).

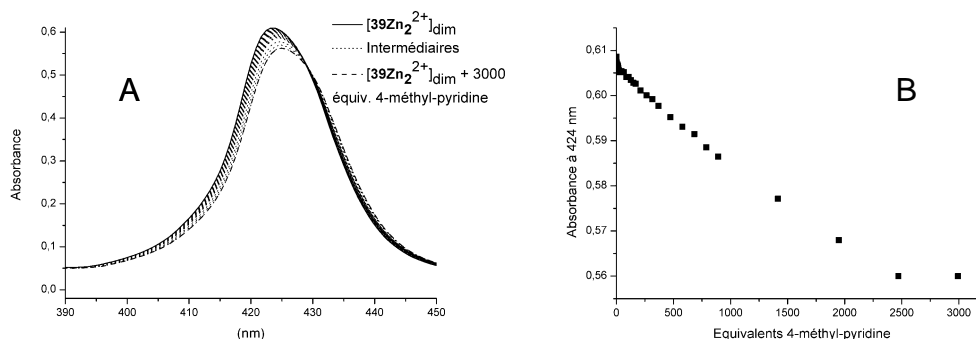


Figure 46 : (A) évolution du spectre d'absorption UV-vis lors du dosage de $[39Zn_2^{2+}]_{dim}$ avec la 4-méthyl-pyridine de 0 à 3000 équivalents. Concentration $1,5 \cdot 10^{-5}$ M en unités porphyrine dans DMF + TBAP (0,1M), 298 K, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm et (B) isotherme de complexation à 424 nm.

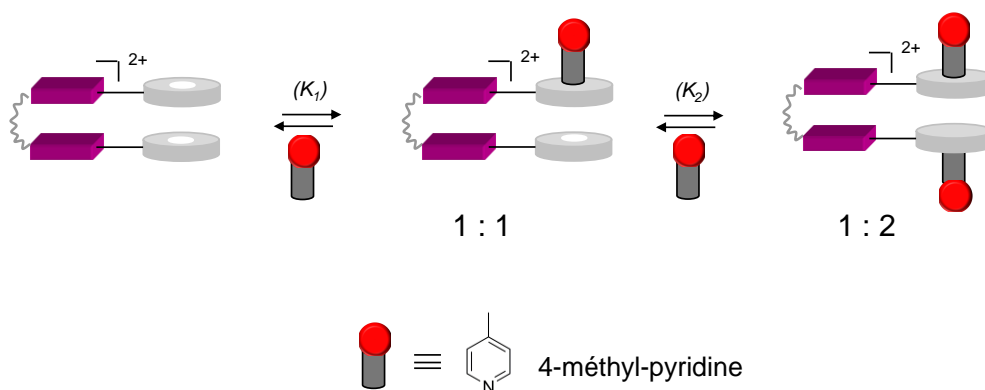


Figure 47 : représentations schématiques des différentes espèces et équilibres mis en jeu lors du dosage de $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ avec la 4-méthyl-pyridine.

Deux comportements différents ont donc été observés au cours du dosage de $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ par le DABCO et par la 4-méthyl-pyridine. Avec le DABCO, la formation du complexe de faible stœchiométrie s'accompagne d'effets bathochrome et hyperchrome tandis qu'avec la 4-méthyle-pyridine, on observe des effets bathochrome et hypochrome suggérant un mode de complexation différent pour ces deux espèces. Il faut rappeler que l'association du récepteur $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ avec la 4-méthylpyridine ne peut conduire qu'à des complexes de stœchiométrie molaire 1:1 ou 1:2 (Figure 47).

Notons également que l'addition de DABCO dans des solutions des espèces dimérisées $[\text{39Ni}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ et $[\text{39Cu}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ n'entraîne pas de modifications significatives des spectres d'absorption UV-vis. Ce comportement est en accord avec les propriétés de ces complexes plan carré dont le schéma de coordination ne permet pas la présence de substrat coordinant exogène hétérocyclique.

Ces résultats démontrent donc que la complexation de deux ligands hétérocycliques sur les faces externes du récepteur $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ n'entraîne pas un affaiblissement du couplage excitonique entre les deux chromophores et que seul l'insertion d'un ligand bi-dentate entre les deux atomes de zinc du monomère $[\text{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$ peut entraîner un tel phénomène mis en évidence par l'augmentation de l'intensité de la bande de Soret.

I.2.4 Conclusion

Nous avons développé une stratégie simple et efficace de synthèse d'une nouvelle famille de porphyrines co-faciales de type « pacman ». Ces pinces moléculaires présentent une architecture originale associant des fragments viologène liés par un espaceur rigide au chromophore porphyrinique. L'activation de ces pinces moléculaires par transfert d'électron

permet le rapprochement face-à-face des deux chromophores porphyrine et donc le basculement d'une géométrie ouverte (état 0) vers une géométrie fermée (état 1).

La formation des complexes π -dimères intramoléculaires a été mise en évidence à température ambiante par différentes techniques : électrochimie (valeurs des potentiels de demi-vague et ΔE^1_p), par spectroscopie UV-vis (signature caractéristique dans le proche infrarouge) et par spectroscopie de RPE (extinction du signal). De même, le rapprochement face-à-face des unités porphyrines au cours du mouvement de fermeture de la pince est mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-vis en se fondant sur les effets du couplage excitonique induit. Cet effet de pince a été mis à profit pour complexer un ligand bidentate DABCO pris en « sandwich » entre les deux unités porphyriniques (Figure 48).

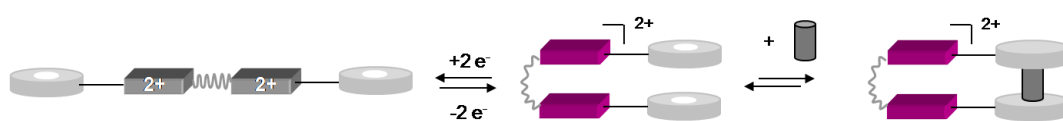


Figure 48 : activation d'une pince moléculaire par transfert d'électron : rapprochement face-à-face des deux chromophores porphyrine et complexation avec un ligand exogène de type hétérocyclique.

Bibliographie relative au chapitre I.2

- (1) Pognon, G.; Wytko, J. A.; Weiss, J. In *Targets in Heterocyclic Systems* **2007**; Vol. 11.
- (2) Chang, C. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 800.
- (3) Fillers, J. P.; Ravichandran, K. G.; Abdalmuhdi, I.; Tulinsky, A.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 417.
- (4) Nagata, T.; Osuka, A.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054.
- (5) Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Hutchison, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1537.
- (6) Flamigni, L.; Talarico, A. M.; Ventura, B.; Rein, R.; Solladié, N. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 701.
- (7) Pognon, G.; Wytko, J. A.; Harvey, P. D.; Weiss, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 524.
- (8) Barbe, J.-M.; Stern, C.; Pacholska, E.; Espinosa, E.; Guillard, R. *ChemInform* **2005**, *36*.
- (9) Chang, C. J.; Deng, Y.; Heyduk, A. F.; Chang, C. K.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 959.
- (10) Chang, C. J.; Deng, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Yeh, C.-Y.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3008.
- (11) Jiao, L.; Courtney, B. H.; Fronczek, F. R.; Smith, K. M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 501.
- (12) Dudič, M.; Lhoták, P.; Stibor, I.; Dvoráková, H.; Lang, K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2409.
- (13) Dudič, M.; Lhoták, P.; Stibor, I.; Lang, K.; Prošková, P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 149.
- (14) Jokic, D.; Asfari, Z.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2129.
- (15) Chang, C. K.; Liu, H. Y.; Abdalmuhdi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2725.
- (16) Liu, H. Y.; Abdalmuhdi, I.; Chang, C. K.; Anson, F. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 665.
- (17) Collman, J. P.; Hutchison, J. E.; Ennis, M. S.; Lopez, M. A.; Guillard, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8074.
- (18) Harvey, P.; Stern, C.; Gros, C.; Guillard, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 401.
- (19) Collman, J. P.; Boulatov, R.; Sunderland, C. J.; Fu, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561.
- (20) Proni, G.; Pescitelli, G.; Huang, X.; Quraishi, N. Q.; Nakanishi, K.; Berova, N. *Chem. Commun.* **2002**, 1590.
- (21) Baldini, L.; Ballester, P.; Casnati, A.; Gomila, R. M.; Hunter, C. A.; Sansone, F.; Ungaro, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14181.
- (22) Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M.; Frontera, A.; Gomila, R. M.; Oliva, A. I.; Sanders, J. K. M.; Hunter, C. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6616.
- (23) Tashiro, K.; Aida, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 189.
- (24) Monti, D.; La Monica, L.; Scipioni, A.; Mancini, G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 780.
- (25) Monti, D.; Venanzi, M.; Mancini, G.; Marotti, F.; La Monica, L.; Boschi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 1901.
- (26) Tomohiro, Y.; Satake, A.; Kobuke, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8442.

- (27) Linke-Schaetzel, M.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Buth, G.; Palomares, E.; Durrant, J. D.; Balaban, T. S.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1931.
- (28) Ghosh, S. K.; Patra, R.; Rath, S. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10196.
- (29) Ghosh, S. K.; Patra, R.; Rath, S. P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3449.
- (30) Mamardashvili, N. Z.; Surov, O. V.; Pognon, G.; Weiss, J. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 1819.
- (31) Pognon, G.; Boudon, C.; Schenk, K. J.; Bonin, M.; Bach, B.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3488.
- (32) Pognon, G.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 785.
- (33) Furue, M.; Nozakura, S.-I. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 821.
- (34) Atherton, S. J.; Tsukahara, K.; Wilkins, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380.
- (35) Deronzier, A.; Galland, B.; Viera, E. *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 97.
- (36) Geuder, W.; Huenig, S.; Suchy, A. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665.
- (37) Neta, P.; Richoux, M.-C.; Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1427.
- (38) Kannappan, R.; Bucher, C.; Saint-Aman, E.; Moutet, J.-C.; Milet, A.; Oltean, M.; Méta, E.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M.; Chaix, C. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1373.
- (39) Sliwa, W.; Bachowska, B.; Zelichowicz, N. *Heterocycles* **1991**, *32*, 2241.
- (40) Nakamura, H.; Uehata, A.; Motonaga, A.; Ogata, T.; Matsuo, T. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 543.
- (41) Uehata, A.; Nakamura, H.; Usui, S.; Matsuo, T. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8197.
- (42) Yonemura, H.; Tahara, H.; Ohishi, K.; Iida, S.; Yamada, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 01AD04.
- (43) Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El Kahef, L.; Gross, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969.
- (44) Ruhlmann, L.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1352.
- (45) Brisach-Wittmeyer, A.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 129.
- (46) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43.
- (47) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248.
- (48) Zinke, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361.
- (49) Emmert, B.; Roh, N. *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 503.
- (50) Allen, J. G.; Imperial Chemical Industries Ltd., U., Ed. 1975; Vol. GB1399595 (A) p 3.
- (51) Cheng, W.-C.; Kurth, M. *J. Org. Prep. Proc. Int.* **2002**, *34*, 585.
- (52) Yamaguchi, I.; Higashi, H.; Shigesue, S.; Shingai, S.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7778.
- (53) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley: **1998**, p 33.
- (54) Meyerhans, A.; Pfau, W.; Memming, R.; Margaretha, P. *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2603.
- (55) Fontani, M.; Peters, F.; Scherer, W.; Wachter, W.; Wagner, M.; Zanello, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1453.
- (56) Kubo, T. *Solid State Ionics* **2003**, *165*, 209.
- (57) Coutouli Argyropoulou, E.; Kelaidopoulou, A.; Sideris, C.; Kokkinidis, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *477*, 130.

- (58) Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278.
- (59) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley: **1998**, p 115.
- (60) Lee, C.; Lee, Y. M.; Moon, M. S.; Park, S. H.; Park, J. W.; Kim, K. G.; Jeon, S.-J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *416*, 139.
- (61) Lu, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161.
- (62) Hunter, C. *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 395.
- (63) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- (64) Fletcher, J. T.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4298.
- (65) Yagi, S.; Ezoe, M.; Yonekura, I.; Takagishi, T.; Nakazumi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4068.
- (66) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley: **1998**, p 57.
- (67) Evans, A. G.; Evans, J. C.; Baker, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5882.
- (68) Johnson, C. S. G. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 58.
- (69) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- (70) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (71) Gomila, R. M.; Garau, C.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9387.
- (72) Ballester, P.; Oliva, A. I.; Costa, A.; Deyà, P. M.; Frontera, A.; Gomila, R. M.; Hunter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5560.
- (73) Oliva, A. I.; Ventura, B.; Würthner, F.; Camara-Campos, A.; Hunter, C. A.; Ballester, P.; Flamigni, L. *Dalton Trans.* **2009**, 4023.
- (74) Hunter, C. A.; Meah, M. N.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773.
- (75) Anderson, H. L.; Hunter, C. A.; Meah, M. N.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5780.
- (76) Ballester, P.; Costa, A.; Castilla, A. M.; Deyà, P. M.; Frontera, A.; Gomila, R. M.; Hunter, C. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2196.
- (77) Hunter, C. A.; Tregonning, R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 691.
- (78) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (79) Cheng, B.; Scheidt, W. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 5.

I.3 Vers des rotors moléculaires électroactivables de type ferrocène-viologène

I.3.1 Généralités

Le vivant est une source d'inspiration très riche en matière de contrôle de mouvements à l'échelle moléculaire. Ces mouvements constituent souvent un chaînon d'un processus plus complexe visant en général à réguler des fonctions biologiques essentielles. Ils sont engendrés ou déclenchés par des stimuli de nature diverse. Au-delà du défi propre que constitue la reproduction synthétique et mimétique de la complexité de ces processus biologiques, leur pertinence par rapport aux fonctions cellulaires a stimulé depuis une dizaine d'années de nombreux travaux visant à en comprendre les facteurs fondamentaux.

Deux types de mouvements élémentaires peuvent se concevoir : la translation et la rotation. Si on trouve de nombreux résultats en matière de translation moléculaire, la reproduction du contrôle des mouvements de rotation est sans doute moins développée. Feringa et ses collaborateurs¹ ont rapporté la conception du premier moteur moléculaire chiral unidirectionnel dont le mouvement est déclenché par activation séquentielle lumineuse et thermique. Depuis ce travail pionnier, d'autres systèmes permettant une rotation unidirectionnelle de fragments moléculaires ont été développés.²⁻⁴

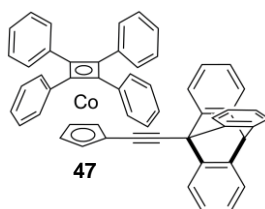


Figure 49 : architecture moléculaire de type engrenage **47**.⁵

De ce point de vue, les métallocènes représentent une structure intéressante en tant que plateforme pour la construction d'architectures de type hélices ou engrenages.⁶ Par exemple, Stevens et Richard⁵ ont décrit la synthèse d'une architecture moléculaire de type « engrenage » (**47**) associant des fragments triptycène et tétraphénylcyclobutadiène reliés entre eux par une unité cobaltocène. Ces auteurs considèrent le tétraphénylcyclobutadiène comme une roue à quatre dents dont la rotation est couplée à celle du motif triptycène (Figure 49). La simplicité des signaux de RMN ¹H correspondants aux quatre groupes phényle,

enregistrés à température variable, suggère que la rotation du triptycène est rapide, même à 203 K, à l'échelle de temps de la RMN.

Une attention particulière a été récemment portée aux dérivés du ferrocène. Au-delà de ses propriétés rédox très attractives, qui ont conduit divers auteurs à l'incorporer dans des molécules hôtes en vue d'applications en matière de détection électrochimique de cations, d'anions ou de molécules neutres,⁷⁻⁹ le mouvement de rotation observé dans cette structure « sandwich » a également été exploité pour élaborer des outils moléculaires de type interrupteur. Le ferrocène présente en effet un atome de fer(II) complexé entre deux cycles cyclopentadiényle (C_5H_5 noté Cp) qui tournent librement autour du centre métallique, la barrière de rotation en phase gazeuse étant estimée à $1,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^{10,11} Par ailleurs, l'existence de cinq sites potentiels de substitution sur chaque fragment Cp permet d'envisager une fonctionnalisation adéquate permettant de contrôler leur rotation. Ces caractéristiques physico-chimiques font donc du ferrocène un candidat idéal pour la conception de rotors ou de pivots moléculaires. On trouve dans la littérature quelques exemples qui exploitent cette idée mais le mouvement à l'échelle moléculaire y est réalisé, pour la plupart, selon une rotation gouvernée par un processus de protonation ou de complexation avec des espèces exogènes.^{9,12-16}

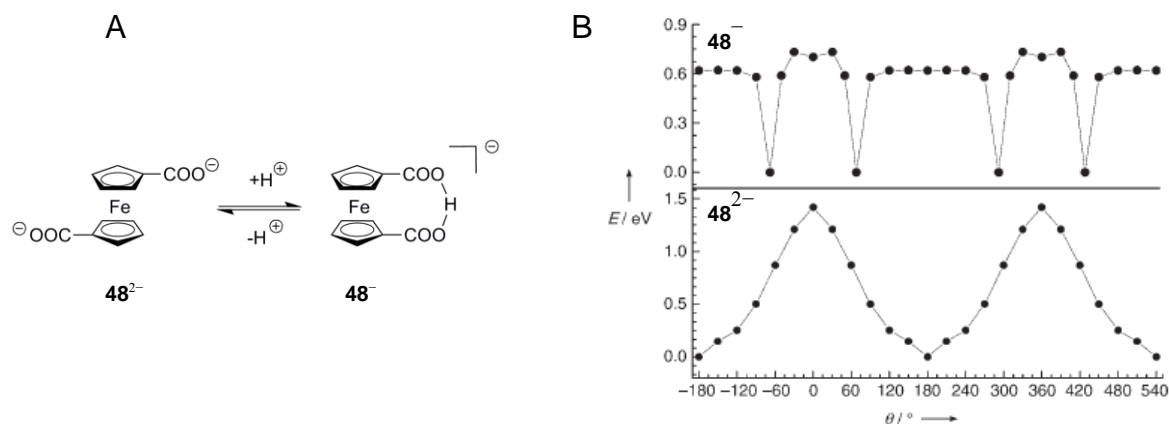


Figure 50 : (A) processus de protonation/déprotonation et mouvement associé dans le 1,1'-biscarboxylate ferrocène et (B) variation de l'énergie en fonction de l'angle de rotation des fonctions carboxyles dans les structures 48^{2-} et 48^{-} .¹²

Ainsi, Wang et ses collaborateurs¹² ont décrit un système pour lequel une rotation de 112° est provoquée par un processus de protonation/déprotonation de groupements carboxyle introduits sur chaque face du ferrocène (Figure 50A). La répulsion électrostatique intramoléculaire entre les deux fonctions carboxylates dans le dérivé 48^{2-} impose une conformation de type *anti* à la molécule. Après mono-protonation de ce dérivé, une liaison

hydrogène intramoléculaire est formée entre les deux substituants carboxylates de la molécule qui adopte alors une conformation *syn*. Le passage d'une conformation à l'autre s'accompagne d'une rotation des fragments Cp. Le profil énergétique représenté en fonction de l'angle de rotation ($\theta/^\circ$) défini par les deux fonctions carboxylates dans les deux structures 48^{2-} et 48^- est détaillé sur la Figure 50B. Un minimum très marqué, à 68° , est observé pour 48^- . Cet angle est imposé par la formation d'une liaison hydrogène entre les deux fonctions carboxylates. Autour de ce minimum, le profil énergétique est relativement plat. Dans le cas de la structure 48^{2-} , le minimum énergétique est observé à 180° , valeur correspondant à la conformation *anti* pour laquelle la répulsion électrostatique entre les deux carboxylates est minimale, tandis que les maximums sont observés à 0° dans la conformation *syn*.

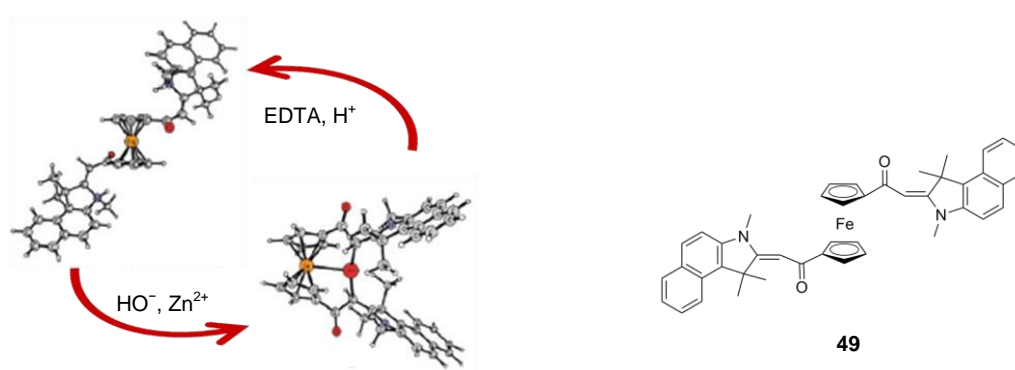


Figure 51 : pivot moléculaire **49** activé par un processus de complexation/décomplexation.¹⁴

Le groupe de Tian¹⁴ a mis à profit les propriétés de complexation d'un ferrocène bis-(benzo[*e*]indoline) **49** (Figure 51) pour produire un mouvement comparé à celui d'une manivelle, le ferrocène jouant le rôle de pivot rotatif. L'activation du système est réalisée par complexation avec un cation métallique Zn^{2+} qui force le rapprochement des deux ligands du même coté du ferrocène dans une conformation *syn*. L'addition ultérieure d'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), complexant exogène concurrentiel, suivie d'une protonation en milieu acide des atomes d'azote indoliques, engendrent une nouvelle rotation du ferrocène qui adopte une conformation *anti*. Le processus peut être renouvelé par neutralisation de l'acide et nouvelle addition de Zn^{2+} .

Bien que l'activation d'interrupteurs moléculaires par des processus chimiques constitue une voie élégante permettant de produire des mouvements moléculaires, elle présente un inconvénient majeur. En effet, la régénération de l'état initial du système requiert l'addition dans la solution d'un deuxième agent chimique nécessaire pour neutraliser l'influence du

premier. Ainsi, plusieurs cycles de commutation conduisent à l'accumulation de produits secondaires en solution. A priori, une activation par un photon ou un électron permet de s'affranchir de ce problème. Pourtant, les exemples de systèmes à base de ferrocène dont on peut contrôler photochimiquement ou électrochimiquement le mouvement intramoléculaire sont très rares. La plupart ont été proposés par Aida et ses collaborateurs qui ont conçu des interrupteurs moléculaires de type « pédale » **50** pour lesquels le passage d'un état « fermé » à un état « ouvert » est déclenché par la photo-isomérisation d'une liaison azobenzène.¹⁷⁻²¹

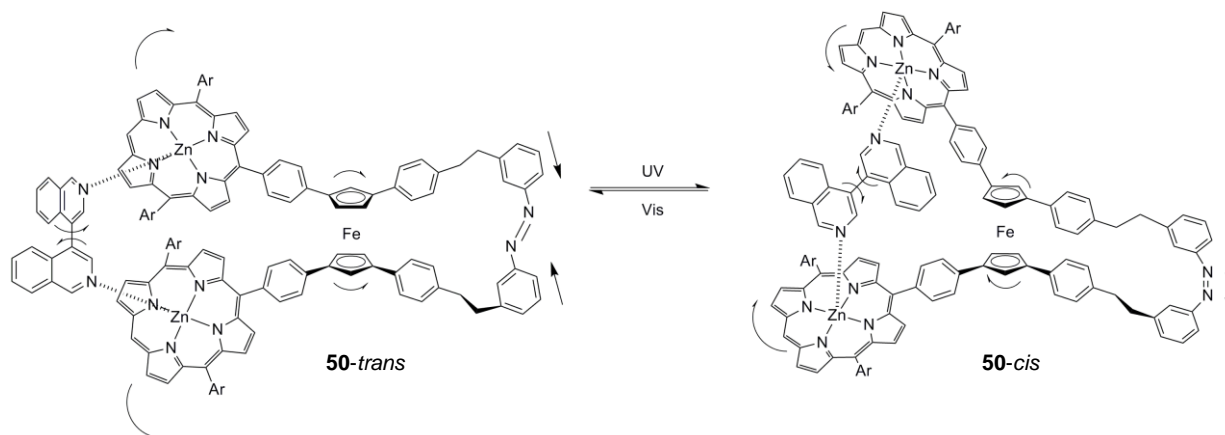


Figure 52 : représentation schématique d'un mouvement de type « pédale » photochimiquement activé par isomérisation *trans/cis*. Les flèches indiquent la direction des mouvements.¹⁸

Par exemple, le composé **50-trans** (Figure 52) associe l'unité photo-isomérisable azobenzène, un pivot ferrocène et deux unités porphyrines chélatantes. L'irradiation dans le domaine UV de cet assemblage provoque l'isomérisation *trans-cis* du photochrome azobenzène. Cette transformation vers **50-cis** raccourcit la distance entre les deux anneaux 1,3-phénylène des fragments photochromes et force la rotation des deux cyclopentadiényles du pivot ferrocène autour de son axe principal. Un changement d'orientation relative des deux porphyrines est également observé. Il est accompagné par la rotation autour de la liaison simple du ligand exogène 4,4'-bis-isoquinoline qui est pris en sandwich entre les deux porphyrines de zinc. L'ensemble du processus, décrit par les auteurs comme un mouvement de type « pédale » est totalement réversible et l'état initial est régénéré après irradiation photochimique dans le domaine visible.¹⁸

Pour notre part, nous avons choisi d'explorer la possibilité de faire appel à un déclenchement électrochimique, inexploité jusqu'alors, pour contrôler la rotation au sein d'une structure ferrocénique. Pour atteindre cet objectif, notre approche a consisté à mettre à profit le processus de π -dimérisation intramoléculaire en substituant les deux cycles Cp par des fragments susceptibles de former un complexe π -dimère après transfert d'électron. Notre

choix s'est porté dans un premier temps sur les dérivés du viologène. Il convient de souligner que la distance de 3,3 Å entre les deux cyclopentadiényles du ferrocène est tout à fait adaptée à la formation d'un π -dimère entre deux radicaux cations du viologène positionnés face à face dans le complexe à une distance $d = 3,05 \pm 0,25$ Å.^{22,23}

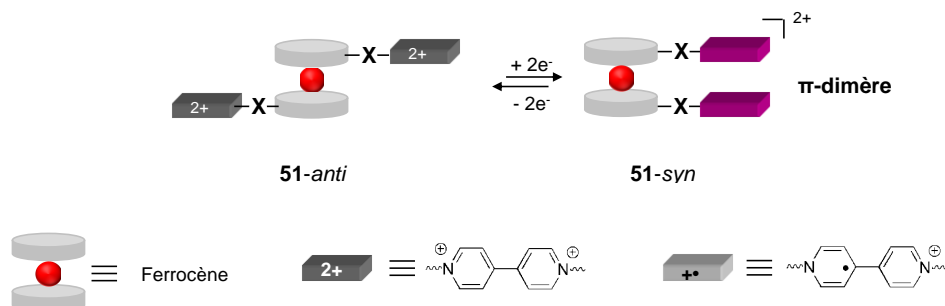


Figure 53 : schématisation du contrôle d'un mouvement de rotation, par transfert d'électron au sein d'un ferrocène bis-substitué par des viologènes, entre un « état ouvert » **51-anti** vers un « état fermé » **51-syn**.

Le concept de pivot électrochimiquement contrôlable que nous avons développé est schématisé sur la Figure 53. Le dérivé **51** est constitué d'un motif central ferrocène et de deux unités 4,4'-bipyridinium introduites sur chaque ligand cyclopentadiényle par l'intermédiaire d'un espaceur noté X. Partant de l'état « ouvert » du composé **51-anti**, dont la conformation repose sur une minimisation des répulsions électrostatiques entre unités viologène dicationiques, il est possible d'envisager le passage vers un état « fermé » **51-syn** pour lequel les sous-unités mono-réduites π -radicalaires vont se positionner face-à-face pour promouvoir un recouvrement orbitalaire stabilisant la forme sandwich π -dimère. Ce processus, induit par transferts d'électron centrés sur les fragments bipyridinium, doit s'accompagner d'une rotation des substituants autour de l'axe principal de l'unité ferrocène. La principale difficulté réside dans le choix des espaceurs X qui doivent permettre un rapprochement optimal de deux unités viologène réduites.

I.3.2 Résultats et discussion

I.3.2.1 Synthèse

Les ligands cyclopentadiényles du ferrocène peuvent être fonctionnalisés par des fragments 4,4'-bipyridinium *via* une large palette d'espaces. Le premier défi de ce travail en regard de l'objectif final réside dans la conception de l'espaceur qui doit répondre aux exigences de longueur et de rigidité qui permettront un recouvrement orbitalaire optimal des espèces réduites du viologène.

Dans une première approche, nous avons considéré des espacesurs alkyle car ils sont très simples, ajustables en longueur en jouant sur le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et autorisent une certaine flexibilité entre le ferrocène et le viologène. On trouve dans la littérature quelques exemples de ferrocènes connectés avec une fonction viologène par l'intermédiaire de bras alkyle,²⁴⁻²⁷ mais les systèmes bis-substitués équivalents sont plus rares.²⁸ Partant du ferrocène, nous avons synthétisé avec un rendement global de 7% le composé **57**(PF₆)₄ comportant un espaceur méthylène, en s'inspirant d'une méthodologie mise au point au laboratoire et impliquant comme intermédiaire clé le 1,1'-bis(chlorométhyl)ferrocène **55** (Figure 54).^{24,28}

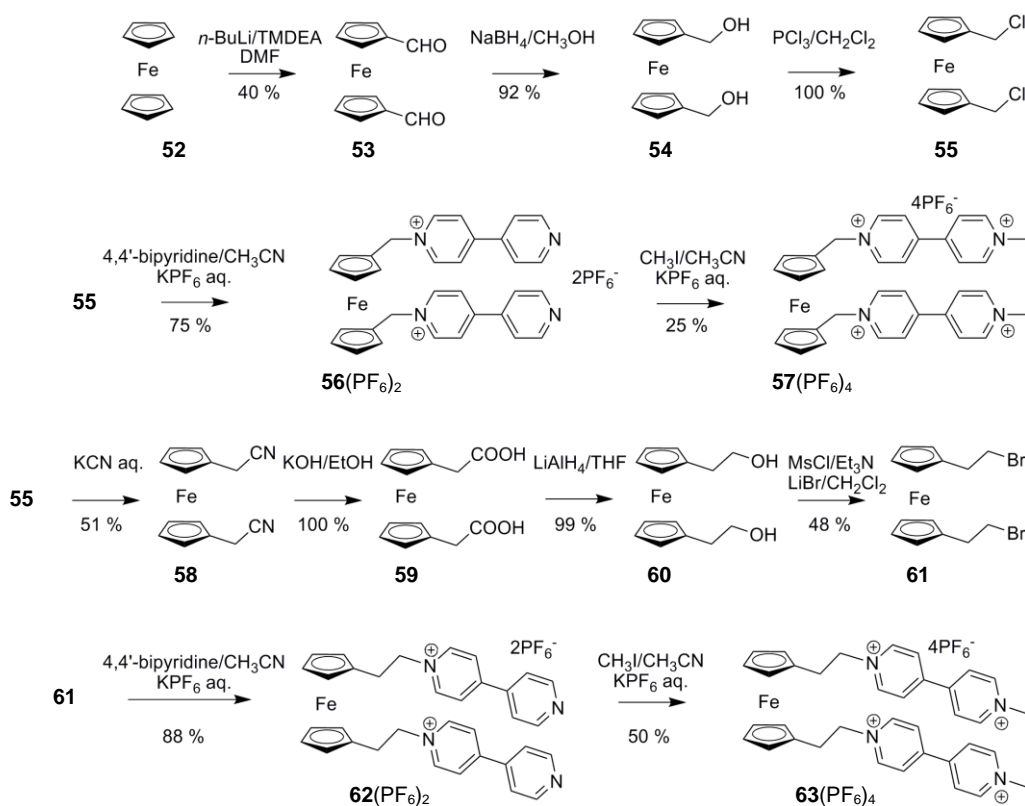


Figure 54 : schéma de synthèse des architectures **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ comportant des espacesurs alkyle entre le ferrocène et le viologène.

L'introduction d'une chaîne alkyle plus longue, le groupe éthylène, a été réalisée selon des méthodologies classiques en utilisant le même intermédiaire **55** (Figure 54). Le 1,1'-bis(2-bromoéthyl)ferrocène **61** est obtenu en cinq étapes à partir du dérivé 1,1'-bis(chlorométhyl)ferrocène **55** avec un rendement global de 25%. Le 1,1'-bis(cyanométhyl)ferrocène **58**^{29,30} obtenu à partir de **55** par action de KCN est hydrolysé en bis-acide correspondant **59** qui est réduit par LiAlH₄ en bis-alcool **60**. La méthylation du dérivé **60**³¹ suivie d'une bromation par action de LiBr dans le dichlorométhane sec permet d'accéder au dérivé bis-bromé. Ce composé **61** a déjà été isolé par ouverture nucléophile d'un cyclopropane en un spiro[2.4]hepta-4,6-diène en présence d'un complexe de [dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrite] de sodium, tandis que des homologues à chaînes plus longues peuvent être générés par réduction de dérivés ferrocène carbonyle-alkyle.³²⁻³⁴ Dans le schéma synthétique que nous proposons, la formation directe du dérivé bis-bromé **61** à partir du bis-alcool **60** n'a pas pu être réalisée en utilisant des réactifs classiques de bromation comme PBr₃.^{35,36} La génération *in situ* du dérivé méthylié a néanmoins permis une conversion aisée de **60**. La réaction de ce composé avec un excès de 4,4'-bipyridine dans l'acétonitrile permet la formation du composé **62**Br₂ qui est ensuite soumis à un échange d'anions avec un sel d'hexafluorophosphate pour former **62**(PF₆)₂. Ce dernier est ensuite transformé en notre produit cible **63**(PF₆)₄ isolé sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate après un échange d'anion réalisé par addition d'une solution saturée de KPF₆ dans la solution aqueuse du sel d'iodure.

Dans une deuxième approche, nous nous sommes intéressés à des espaceurs rigides entre les unités viologène et les cyclopentadiényles du ferrocène. Notre choix s'est porté sur des fragments de type phényle et éthynyle.

La Figure 55 décrit le schéma de synthèse de dérivés ferrocène mono- et bis-substitués par des groupements de type phénylviologène. L'étape clé est la synthèse des composés de type ferrocène-aniline **65** et **70** qui vont permettre l'introduction des groupements viologène. Cette stratégie mise au point par Allen³⁷⁻⁴⁰ permet la formation de dérivés bipyridinium substitués par des groupements aryle directement à partir de la pyridine. Le ferrocène-aniline monosubstitué **65** est obtenu selon une procédure décrite initialement par Weinmayr,⁴¹ puis améliorée par d'autres auteurs.⁴²⁻⁴⁴ Elle consiste en la diazotation de la *para*-nitroaniline pour obtenir le précurseur nitrophényle **64**, qui est ensuite réduit par un mélange Sn/HCl. L'efficacité acceptable et la rapidité de cette procédure nous ont conduit à développer une approche similaire pour préparer le composé disubstitué, 1,1'-bis(4-anilino)ferrocène **70**. Cependant, l'augmentation du rapport molaire *para*-nitroaniline/ferrocène et l'application des

mêmes conditions expérimentales décrites pour la synthèse **65** conduisent systématiquement à des mélanges de dérivés polysubstitués du ferrocène, très difficiles à purifier. Cet échec nous a amené à développer une autre stratégie inspirée de travaux réalisés par le groupe de Braga⁴⁵⁻⁴⁷ qui fait appel à l'acide 1,1'-bis(boronique)-ferrocène **68**, ce dernier étant préparé par une stratégie connue à partir du ferrocène **52** et du borate de tri-*n*-butyl.⁴⁸ Ce dérivé boronique est transformé en 1,1'-bis(4-aniline)-ferrocène **70** par l'intermédiaire du précurseur bis-halogéné **69**. Notons que si cette procédure est bien connue,⁴⁹ elle n'avait jamais été appliquée pour des dérivés bis-halogénés du ferrocène.

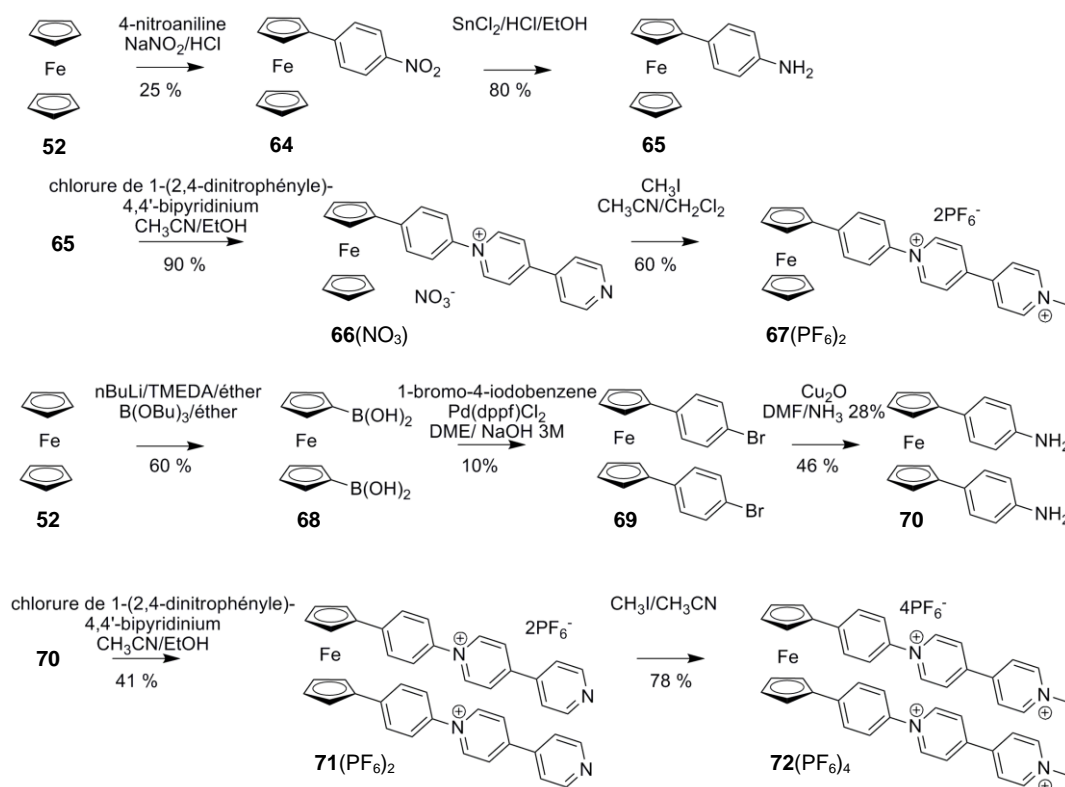


Figure 55 : schéma de synthèse des architectures **67**(PF₆)₂ et **72**(PF₆)₄ comportant un espaceur phényle entre le ferrocène et le viologène.

Les dérivés aniline-ferrocène **65** et **70** sont finalement transformés en deux étapes en **67**(PF₆)₂ et **72**(PF₆)₄. Dans une première étape, la connexion d'un groupement phényle avec un bipyridium est réalisée par action du chlorure de 1-(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium sur les anilines **65** et **70**, l'atome d'azote chargé positivement provenant de l'aniline.⁵⁰ Ensuite, les composés **66**⁺ et **71**²⁺ ont été quaternisés par réaction avec un excès de CH₃I dans l'acétonitrile pour former les iodures de **67**²⁺ et **72**⁴⁺, qui ont été soumis à un échange d'anions avec une solution saturée de KPF₆ pour isoler les composés cibles **67**(PF₆)₂ et **72**(PF₆)₄.

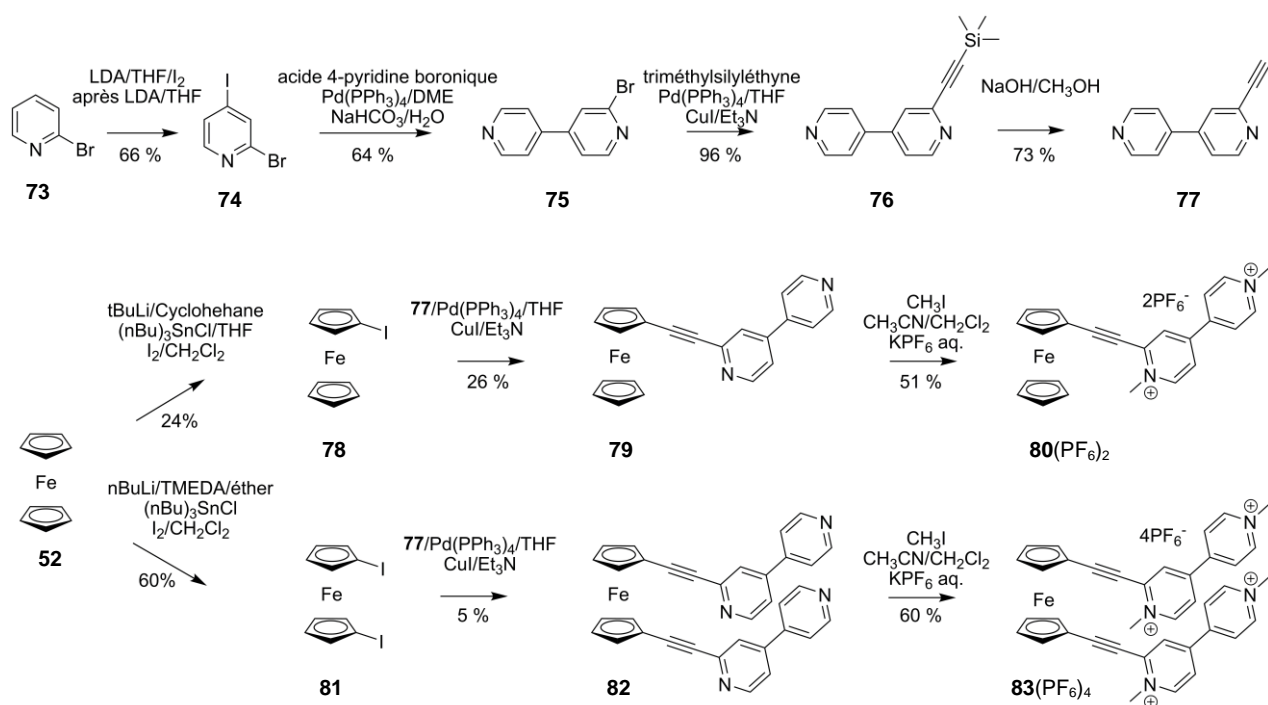


Figure 56 : schéma de synthèse des architectures comportant un espaceur éthynyle entre le ferrocène et le viologène **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄.

Un espaceur rigide de type éthynyle entre les unités viologène et les cyclopentadiényles du ferrocène doit permettre la minimisation de l'encombrement stérique entre les metallocènes et les bipyridiniums. La Figure 56 décrit la stratégie de synthèse que nous avons développée pour atteindre cet objectif. L'introduction d'un espaceur de type éthynyle peut être réalisée par une bromination en position α par rapport à l'atome d'azote de la 4,4'-bipyridine. La synthèse de la pyridine **74** a été effectuée à partir du produit commercial 2-bromopyridine **73** en utilisant la procédure mise au point par le groupe de Duan.⁵¹ Le nouveau dérivé α -bromo-4,4'-bipyridine **75** est ensuite obtenu avec un rendement de 64% par couplage de type Suzuki⁵² entre l'acide 4-pyridine boronique (produit commercial) et la 2-bromo-4-iodopyridine **74**. Le couplage de type Sonogashira⁵³ entre les dérivés α -bromo-4,4'-bipyridine **75** et tétraméthyl-silylacétylène permet la formation du composé **76** qui est déprotégé pour conduire à la α -éthynyl-4,4'-bipyridine **77** avec un rendement de 73%. Ce précurseur viologène a été ensuite soumis à un couplage de type Sonogashira avec le iodoferrocène **78**, synthétisé selon une stratégie décrite par Guillaneux,⁵⁴ pour former le composé **79**. Ce dernier a été finalement quaternisé par CH₃I dans un mélange CH₃CN/CH₂Cl₂, puis soumis à un échange d'anions en utilisant une solution saturée de KPF₆ pour isoler le composé ciblé sous forme de sel d'hexafluorophosphate **80**(PF₆)₂. Une stratégie similaire a été développée pour la

synthèse du composé **83**(PF₆)₄ par couplage de la α -éthynyl-4,4'-bipyridine **77** avec le 1,1'-diiodoferrocène **81**.⁵⁵⁻⁵⁷ Soulignons que les composés **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄ sont photosensibles ; les purifications et les études de ces dérivés ont donc été réalisées à l'abri de la lumière.

I.3.2.2 Caractérisation par RMN

Toutes ces architectures à base de ferrocène et viologène ont été caractérisées par spectroscopie de RMN ¹H dans CD₃CN (sauf mention contraire). Tous les signaux des spectres de RMN ¹H représentés sur la Figure 57 ont été attribués sans ambiguïté. Les signaux caractéristiques des unités ferrocène apparaissent entre 4 et 4,2 ppm pour la structure **63**(PF₆)₄, entre 4,2 et 4,6 ppm pour **72**(PF₆)₄ et entre 4,8 et 5,1 pour **83**(PF₆)₄. Ces valeurs assez différentes de celles mesurées pour le simple ferrocène (~ 4 ppm) peuvent s'expliquer par l'effet accepteur des substituants bipyridinium en position 1 et 1'. Cette influence est mise en lumière par la comparaison des déplacements chimiques des signaux attribués aux protons H_a et H_b vs H_j dans les composés mono-substitués (Figure 57).

Les déplacements chimiques des signaux attribués aux protons caractéristiques des fragments 4,4'-bipyridinium (H_{e-h}), observés entre 7 et 9,3 ppm, sont également influencés par la nature des substituants sur les atomes d'azote comme dans le cas des architectures **63**⁴⁺ et **72**⁴⁺, ou en position α de l'azote pour **83**⁴⁺. L'attribution définitive des différents pics de résonance des protons des unités viologène et des unités phényle dans **67**(PF₆)₂ et **72**(PF₆)₄ a été réalisée par des études de RMN complémentaires COSY, NOESY, HMQC, HMBC. La carte COSY représentée sur la Figure 58 met en évidence les corrélations proton-proton au sein des unités ferrocène, viologène et phényle dans **67**(PF₆)₂. Ces informations couplées à celles obtenues à partir des cartes HMQC et HMBC ont permis d'attribuer les déplacements chimiques observés entre 7 et 9,3 ppm aux protons H_e/H_f/H_g/H_h et H_c/H_d. (Figure 58).

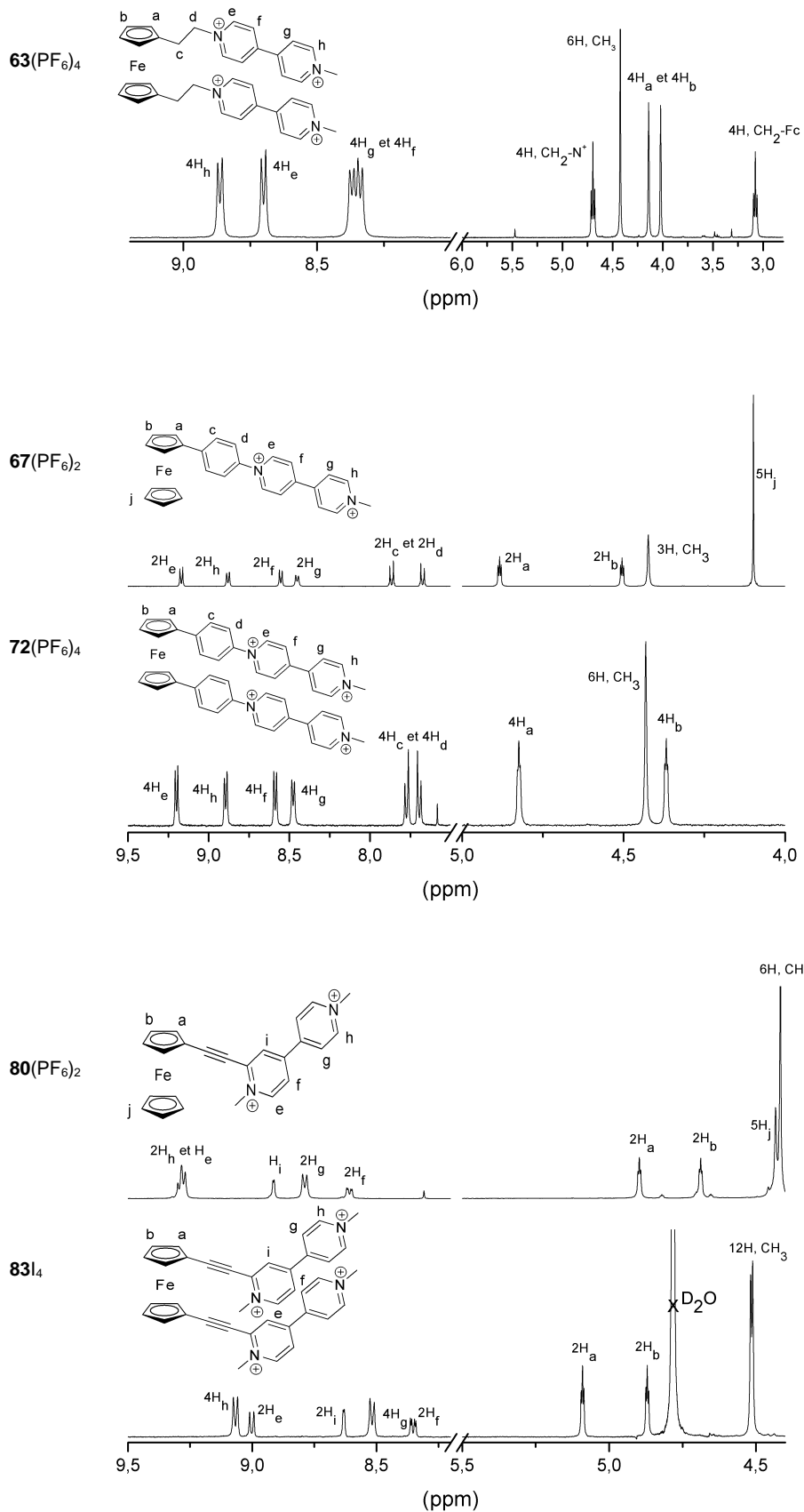


Figure 57 : spectres de RMN ^1H des ferrocène-viologènes **63**(PF₆)₄ (CD₃CN), **67**(PF₆)₂ (CD₃CN), **72**(PF₆)₄ (CD₃CN), **80**(PF₆)₂ (DMSO deutéré) et **83I**₄ (D₂O) (295 K, 400 MHz).

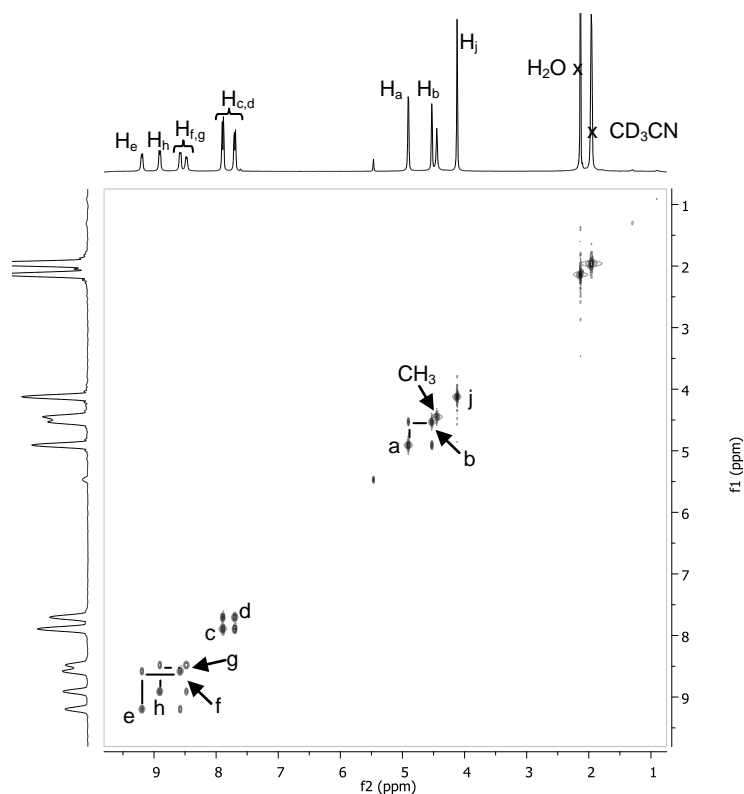


Figure 58 : carte de RMN 2D COSY (^1H - ^1H) de **67**(PF₆)₂ (CD₃CN, 400 MHz, 298 K).

I.3.2.3 Caractérisations conformationnelles

I.3.2.3.1 Diffraction des rayons X

La caractérisation à l'état solide par diffraction des RX a été envisagée pour tous les dérivés que nous avons synthétisés. Cependant, seuls les composés **62**I₂ et **67**(PF₆)₂ ont pu être cristallisés sous la forme de monocristaux convenables pour une analyse par diffraction des RX. Les monocristaux de **62**I₂ ont été obtenus par diffusion lente, en milieu acétonitrile, d'une solution de **62**(PF₆)₂ dans une solution d'iodure de tétra-*n*-butylammonium. Les monocristaux de **67**(PF₆)₂ ont été obtenus par diffusion lente d'éther diisopropylique dans une solution de **67**(PF₆)₂ dans l'acétonitrile.

Des vues Ortep de la structure à l'état solide du composé **62**I₂ sont présentées Figure 59. Les deux fragments cyclopentadiényle du ferrocène sont dans une conformation légèrement décalée de 18°, tandis que les deux substituants dérivés de la 4,4'-bipyridine, portant chacun une charge positive, sont à 90° l'un par rapport à l'autre. Les plans définis par les deux hétérocycles pyridine du fragment 4,4'-bipyridine forment un angle de 5° et l'examen de l'empilement dans le cristal met en évidence la proximité de deux unités 4,4'-bipyridine provenant de deux molécules différentes. Le positionnement de ces deux unités cationiques à

une distance estimée à environ 3,4 Å suggère que les charges positives sont ici plus délocalisées que dans les bipyridines diquaternisées.

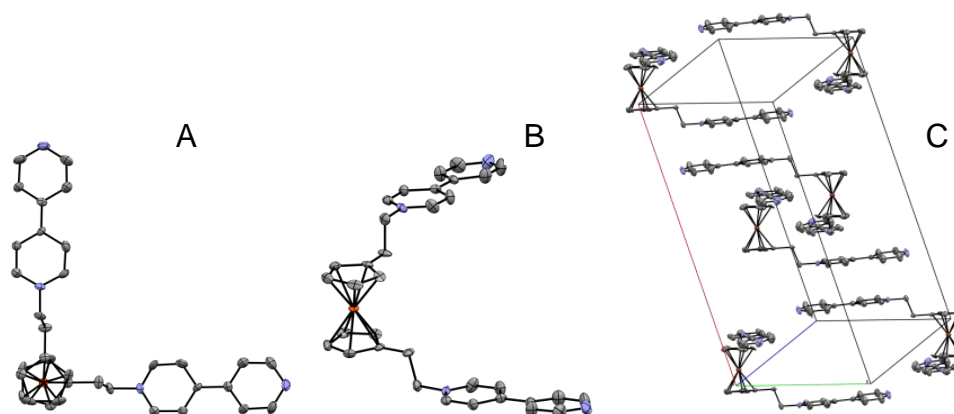


Figure 59 : vues ortep⁵⁸ du complexe **62I₂** : (A) vue de dessus, (B) vue de coté et (C) vue de l'empilement. Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène et les contre-anions n'ont pas été représentés. Les ellipsoïdes de probabilités sont représentés au seuil de 50 %.

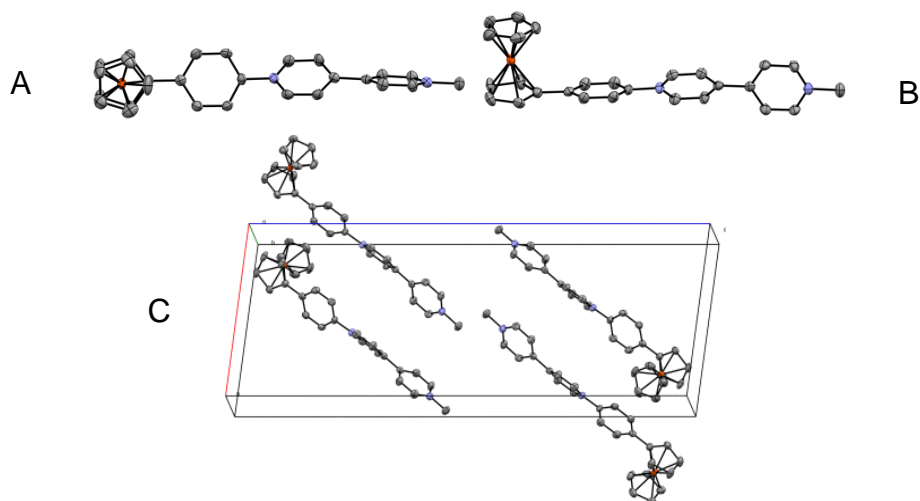


Figure 60 : vues ortep⁵⁸ du complexe **67(PF₆)₂** : (A) vue de dessus, (B) vue de coté et (C) vue de l'empilement. Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène et les contre-anions n'ont pas été représentés. Les ellipsoïdes de probabilités sont représentés au seuil de 40 %.

La structure à l'état solide du composé **67(PF₆)₂** révèle que les unités cyclopentadiényle du ferrocène sont dans une conformation éclipsée et que les plans définis par les deux hétérocycles pyridine du fragment 4,4'-bipyridine forment un angle de 30°, valeur bien supérieure à celle mesurée (5°) dans le complexe monoquaternisé **62I₂** (Figure 60). Notons également que le plan du cycle benzénique forme un angle de 8° avec le plan du ligand Cp du ferrocène et un angle de 43° avec le plan de la première sous-unité pyridinium. Un examen plus approfondi de l'empilement dans le cristal montre par ailleurs que, contrairement à **62I₂**,

les sous unités viologène dicationiques n'interagissent pas entre elles au sein de la structure cristalline en raison de l'importance des forces de répulsions électrostatiques dans ce composé di-substitué tétracationique.

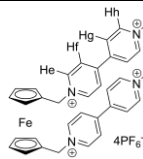
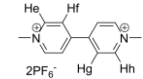
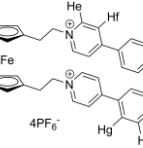
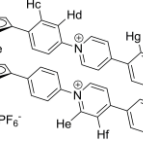
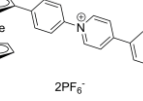
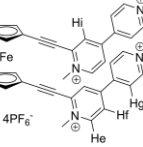
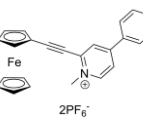
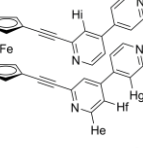
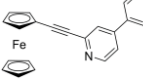
En résumé, l'examen de la structure RX du composé **62**I₂ montre que les deux unités bipyridine mono-quaternisées de la molécule adoptent à l'état solide une conformation ouverte à 90° vraisemblablement imposée par la minimisation de l'énergie de répulsion électrostatique. Bosnich et ses collaborateurs ont récemment démontré¹³ que la conformation de dérivés du ferrocène substitué par deux groupements de type pyridinium, introduits directement en position 1 et 1' du ferrocène, est déterminée par la balance des contributions énergétiques associées d'une part aux interactions de type « π -stacking » entre les hétérocycles aromatiques et, d'autre part, aux forces de répulsion électrostatique entre les charges positives portées par les fragments pyridinium. Par ailleurs, trois charges positives sont nécessaires pour éviter l'empilement des fragments pyridinium et forcer la molécule à adopter une conformation *anti*.

Si l'on se base sur ces résultats de la littérature, la quaternisation des atomes d'azote libres de **62**²⁺ pour former le dérivé tétracationique **63**⁴⁺ devrait conduire à une augmentation suffisante des forces de répulsion électrostatique pour éloigner les unités viologène et forcer la molécule à adopter une conformation *anti*. Malheureusement, l'absence de données structurales à l'état solide pour le dérivé **63**⁴⁺ ne nous a pas permis de confirmer cette hypothèse. Nous avons donc mené une étude en solution, par spectroscopie de RMN ¹H, afin d'obtenir des informations sur la conformation des systèmes bis-bipyridinium tétracationiques (Figure 53).

1.3.2.3.2 Etude par RMN

Des études antérieures menées sur des dérivés du ferrocène 1,1'-bis-substitués par des cycles ou hétérocycles aromatiques ont établi que l'existence d'interactions π - π entre les substituants du ferrocène induit une conformation de type *syn* qui se traduit par un blindage des signaux de RMN attribués aux protons impliqués dans ces hétérocycles/cycles aromatiques.⁵⁹ Les déplacements chimiques mesurés sur les spectres des dérivés bis-viologène **57**(PF₆)₄, **63**(PF₆)₄, **72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄ correspondent à la moyenne des déplacements chimiques des différents rotamères et conformères co-existant en équilibre dans le milieu à température ambiante.¹³ La comparaison entre les spectres des dérivés bis- et mono-bipyridinium, ces derniers étant utilisés en tant que référence, nous a néanmoins permis d'obtenir une estimation relative du degré d'association π - π des fragments bipyridinium en solution.

Tableau 5. Déplacements chimiques^a correspondant aux protons hétérocycliques de divers dérivés ferrocène-viologène.

Composé	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	H _h	H _i
 57(PF₆)₄	-	-	8,83	8,33	8,33	8,98	-
 DMV(PF₆)₂	-	-	8,85	8,38	8,38	8,85	-
$\Delta\delta_1 = \delta(\mathbf{57}^{4+}) - \delta(\mathbf{DMV}^{2+})$	-	-	-0,02	-0,05	-0,05	0,13	-
 63(PF₆)₄	-	-	8,67	8,33	8,33	8,84	-
$\Delta\delta_2 = \delta(\mathbf{63}^{4+}) - \delta(\mathbf{DMV}^{2+})$	-	-	-0,18	-0,05	-0,05	-0,01	-
 72(PF₆)₄	7,77	7,70	8,90	8,48	8,59	9,20	-
 67(PF₆)₂	7,87	7,68	8,88	8,45	8,55	9,17	-
$\Delta\delta_3 = \delta(\mathbf{72}^{4+}) - \delta(\mathbf{67}^{2+})$	-	-0,1	0,02	0,03	0,04	0,03	-
 83(PF₆)₄	-	-	8,81	8,22	8,38	8,86	8,49
 80(PF₆)₂	-	-	8,76	8,16	8,38	8,85	8,43
$\Delta\delta_4 = \delta(\mathbf{83}^{4+}) - \delta(\mathbf{80}^{2+})$	-	-	0,05	0,06	0	0,01	0,06
 82	-	-	8,40 ^b	7,25 ^b	7,43 ^b	8,68 ^b	7,55 ^b
 79	-	-	8,67 ^b	7,48 ^b	7,63 ^b	8,76 ^b	7,73 ^b
$\Delta\delta_5 = \delta(\mathbf{82}) - \delta(\mathbf{79})$	-	-	-0,27	-0,23	-0,20	-0,08	-0,18

^a : Spectre de RMN ¹H enregistré CD₃CN, 400 MHz, 298K ;

^b : Spectre de RMN ¹H enregistré dans le CD₂Cl₂, 400 MHz, 298K.

Cette analyse repose sur l'hypothèse qu'une population importante d'espèces associées par des interactions π - π devrait se traduire expérimentalement par un déplacement important des

signaux aromatiques vers les champs forts. Inversement, l'absence d'interactions π - π entre les substituants du ferrocène ne devrait induire que de faibles variations des déplacements chimiques, comparativement à ceux des dérivés monosubstitués correspondants.^{13,59-63} Le Tableau 5 regroupe l'ensemble des valeurs des déplacements chimiques des protons pertinents pour les composés synthétisés, ainsi que pour le composé de référence **DMV**(PF₆)₂.

Les valeurs des déplacements chimiques des signaux attribués aux groupements bipyridinium des composés **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ sont tout à fait comparables à celles du produit de référence **DMV**(PF₆)₂. Il en est de même pour celles du composé **72**(PF₆)₄ par comparaison avec **67**(PF₆)₂, ainsi que pour celles des protons des groupes bipyridinium de **83**(PF₆)₄ vis à vis de **80**(PF₆)₂. Ces faibles variations du déplacement chimique des protons caractéristiques des groupements bipyridinium suggèrent indubitablement que les substituants introduits en position 1 et 1' du ferrocène dans ces composés n'interagissent pas ou peu en solution. Au contraire, dans le cas des composés non quaternisés **79** et **82** qui ne portent pas de charges positives, les déplacements chimiques des signaux attribués aux protons des fragments pyridiniques subissent des variations relativement importantes, à l'exception des signaux attribués aux protons H_h. Le blindage significatif des signaux observé sur le spectre du dérivé **82** est attribué aux interactions π - π intramoléculaires établies en solution entre les deux fragments bipyridine de la molécule. La variation observée pour les signaux des protons H_h peut indiquer que les deux unités bipyridines non quaternisées ne se positionnent face à face mais légèrement décalées.

L'ensemble des résultats des études de RMN ¹H suggère donc que les deux substituants bipyridinium au sein des dérivés **57**⁴⁺, **63**⁴⁺, **72**⁴⁺ et **83**⁴⁺ n'interagissent pas en solution. Cette conclusion a été confirmée par des calculs théoriques effectués sur la structure **72**(PF₆)₄ et détaillés dans le paragraphe suivant.

1.3.2.3.3 *Calculs théoriques*

Cette étude, réalisée en collaboration avec l'équipe de chimie théorique du DCM, a permis de déterminer le profil énergétique du système en fonction de l'angle dièdre formé par les deux unités viologène. Les structures ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP⁶⁴ et la fonction de base 6-31G(d).⁶⁵ Le profil énergétique calculé pour le dérivé **72**(PF₆)₄ en solution dans le DMF à température ambiante est représenté sur la Figure 61. La rotation des substituants rigides phényl-viologène autour du centre métallique produit une variation périodique, d'allure sinusoidale, de l'énergie caractérisée par un puit de potentiel de profondeur $\sim -3,3$ kcal/mol pour un angle dièdre $\theta = 144^\circ$ correspondant à une conformation

« ouverte » (Figure 61). Notons que de façon non intuitive, l'énergie de la molécule lorsque $\theta = 180^\circ$ ($-2,8$ kcal/mol), angle correspondant à la conformation *anti*, est supérieure à celle de la conformation caractérisée par $\theta = 144^\circ$ ($-3,3$ kcal/mol). Ce résultat inattendu pourrait s'expliquer par l'influence du solvant polaire DMF qui « compense », par solvation, la répulsion électrostatique entre les fragments dicationiques.⁶⁶⁻⁶⁹

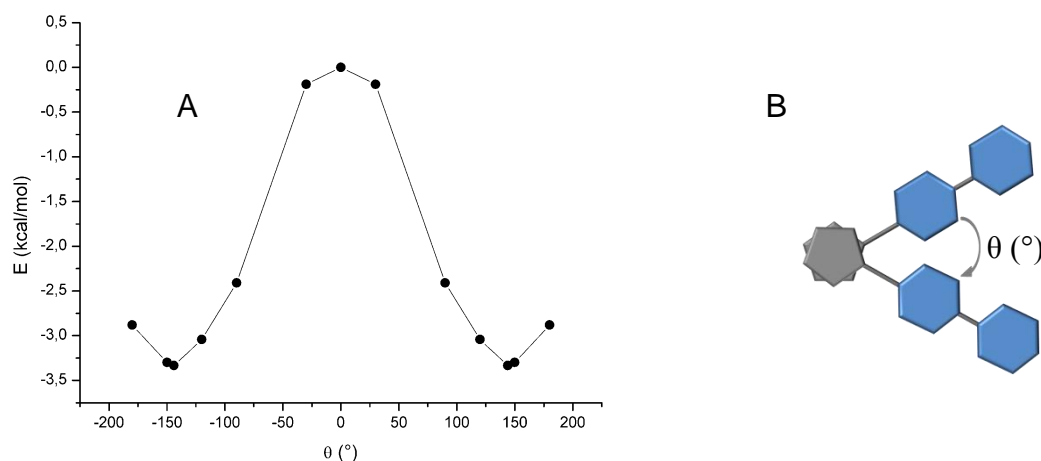


Figure 61 : (A) variation de l'énergie ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de **72**(PF₆)₄ en fonction de l'angle dièdre θ ($^\circ$) et (B) représentation schématisée de l'angle θ ($^\circ$) entre les deux substituants viologène de la molécule. Profil établi par calculs théoriques en utilisant la méthode DFT *ab initio* avec la fonctionnelle d'échange corrélation CAM-B3LYP⁶⁴ et la fonction de base 6-31G(d)⁶⁵ dans le DMF à 298 K.

I.3.2.4 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis, enregistrés en milieu DMF et TBAP (0,1 M), des composés ferrocène-viologènes à espaceur alkyle, **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ (Tableau 6), présentent une bande d'absorption intense dans le domaine UV, vers 260 nm ($\epsilon \sim 45000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) caractéristique des unités viologène ainsi qu'une bande de faible intensité caractéristique du ferrocène à 472 et respectivement 457 nm ($\epsilon \sim 1000$ et $2300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). En revanche, les composés ferrocène-viologène à espaceurs éthynyle et phényle présentent des bandes d'absorption intenses dans le domaine visible. D'une manière générale, ces dérivés comportant des espaceurs conjugués sont photosensibles, de façon particulièrement marquée dans le cas des dérivés à espaceur éthynyle **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄ et moindre dans le cas des dérivés à espaceur phényle **67**(PF₆)₂ et **72**(PF₆)₄. Les dérivés obtenus par association directe du ferrocène à un substituant accepteur d'électron présentent des caractéristiques spectroscopiques qui dépendent du caractère électrodéficient de l'accepteur. Cette association se traduit expérimentalement par des effets hyperchromes et bathochromes sur les bandes d'absorption correspondant au ferrocène.⁷⁰ Les spectres d'absorption de **67**(PF₆)₂,

72(PF₆)₄, **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄ présentent donc des signaux plus intenses que ceux observés sur les spectres de **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄.

Tableau 6. Caractéristiques spectroscopiques^a des architectures ferrocène-viologène.

Composé	λ (nm) ; ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)		
DMV (PF ₆) ₂	264 ; 19500	-	-
57 (PF ₆) ₄	265 ; 45300	472 ; 1000	-
63 (PF ₆) ₄	266 ; 42000	477 ; 2300	-
67 (PF ₆) ₂	275 ; 23300	357 ; 9500	546 ; 1800
72 (PF ₆) ₄	266 ; 49000	355 ; 21000	565 ; 1700
80 (PF ₆) ₂	267 ; 25000	368 ; 13300	567 ; 3200
83 (PF ₆) ₄	265 ; 48200	368 ; 24000	541 ; 6200

^a : concentration de 10⁻⁴ M en unités viologène dans le DMF + TBAP (0,1 M), sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm.

I.3.2.5 Études électrochimiques

La caractérisation électrochimique des composés **57**(PF₆)₄, **63**(PF₆)₄, **67**(PF₆)₂, **72**(PF₆)₄, **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄ a été réalisée par CV et par voltammétrie à l'EDT en milieu DMF contenant comme électrolyte support le perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (TBAP 0,1 M). Les potentiels sont repérés par rapport au couple redox Ag/Ag⁺ (10⁻² M). L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 2 mm et la contre-électrode est constituée d'un fil de platine.

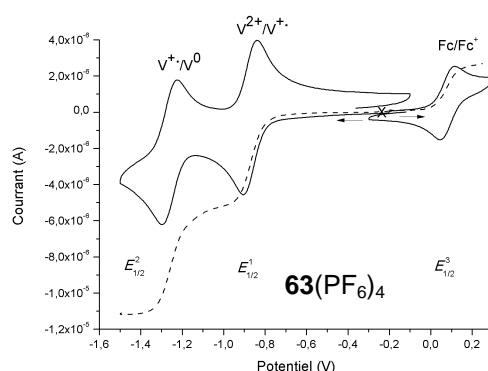


Figure 62 : courbe de CV (trait plein) et courbe de voltammétrie à l'EDT (trait pointillé) de **63**(PF₆)₄, 5·10⁻⁴ M dans le DMF + TBAP (0,1 M), électrode de travail en platine $\varnothing = 2$ mm, E vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), 298 K, CV : $v = 0,1$ V·s⁻¹ ; EDT : $v = 0,01$ V·s⁻¹, 550 tours/min.

A l'image des courbes représentées sur la Figure 62, les empreintes électrochimiques de tous ces dérivés présentent deux vagues successives de réduction réversible centrée sur les fragments viologène, monoélectroniques pour **67**(PF₆)₂ et **80**(PF₆)₂ et biélectroniques pour **57**(PF₆)₄, **63**(PF₆)₄, **72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄. Dans le domaine des potentiels positifs tous ces composés présentent une vague d'oxydation mono-électronique correspondant à l'oxydation du ferrocène (Fe(II)) en ferricinium (Fe(III)).

Tableau 7. Potentiels caractéristiques^a et nombre d'électron (entre parenthèse).

Composé	$E_{1/2}^1$ (V)	ΔE_p^1 (mV)	$E_{1/2}^2$ (V)	$E_{1/2}^3$ (V)
	V ²⁺ /V ⁺	V ²⁺ /V ⁺	V ⁺⁺ /V ⁰	Fc ²⁺ /Fc ³⁺
DMV (PF ₆) ₂	-0,83(1)	64	-1,19(1)	-
57 (PF ₆) ₄	-0,86(2)	70	-1,24(2)	0,34(1)
63 (PF ₆) ₄	-0,86(2)	64	-1,25(2)	0,08(1)
67 (PF ₆) ₂	-0,78(1)	62	-1,10(1)	0,11(1)
72 (PF ₆) ₄	-0,69(2)	39	- ^b	0,18(1)
80 (PF ₆) ₂	-0,84(1)	64	-1,18(1)	0,32(1) ^c
83 (PF ₆) ₄	-0,74(2)	46	-1,24(2)	0,57(1) ^c

^a : mesurés par CV, 5·10⁻⁴ M dans le DMF + TBAP (0,1 M), électrode de travail en platine Ø = 2 mm, E vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), 298 K, CV : $v = 0,1$ V·s⁻¹ ; EDT : $v = 0,01$ V·s⁻¹, 550 tours/min ; ΔE_p^1 mesurés à 0,02 V·s⁻¹ avec compensation de la chute ohmique ;

^b : phénomènes d'adsorption ;

^c : vagues irréversibles .

Le Tableau 7 rassemble les potentiels caractéristiques des ferrocène-viologènes synthétisés. Le **DMV**(PF₆)₂ a servi de référence pour l'étude des composés à espaceur alkyle **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄.

Ces données montrent que les dérivés à espaceur alkyle présentent, dans le domaine des potentiels négatifs, des caractéristiques électrochimiques ($E_{1/2}$ et ΔE_p^1) très proches de celles du simple **DMV**(PF₆)₂. Ces similitudes suggèrent que, en raison de la présence d'un espaceur alkyle, l'unité ferrocène n'influence pas la réduction du motif bipyridinium. De plus, les unités viologène des composés bis-substitués **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ se comportent de manière tout à fait indépendante. En particulier, les valeurs de $\Delta E_p^1 = 70$ et 64 mV, mesurées pour **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ respectivement, proche de la valeur de 64 mV mesurée pour **DMV**(PF₆)₂, sont conformes à ce qui est attendu dans une telle situation. Ainsi, en dépit de leur flexibilité,

ces espaceurs ne semblent pas permettre le rapprochement intramoléculaire face-à-face des radicaux cations du viologène formés à l'électrode.

En revanche, un comportement électrochimique différent est observé pour les systèmes rigides à espaceur phényle **72**(PF₆)₄ ou éthyne **83**(PF₆)₄. La réduction de ces composés bis-substitués est notamment plus facile que celle des composés mono-substitués correspondants **67**(PF₆)₂ et **80**(PF₆)₂. Par exemple, la première réduction centrée sur le viologène est observée à -0,69 V pour **72**(PF₆)₄ et à -0,74 V pour **83**(PF₆)₄, alors qu'elle se produit à -0,78 V et -0,84 V respectivement dans les composés de référence monosubstitués à espaceur phényle **67**(PF₆)₂ et éthyne **80**(PF₆)₂. De plus, les différences de potentiel pic-à-pic ΔE_p^1 pour le couple V²⁺/V^{•+}, enregistrées à faible vitesse de balayage (0,02 V·s⁻¹) et en corrigeant la chute ohmique, sont de 39 et 46 mV pour **72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄ respectivement, valeurs très différentes de 62 et 64 mV déterminées pour les composés mono-substitués correspondants **67**(PF₆)₂ et **80**(PF₆)₂ dans les mêmes conditions expérimentales. Ces différences significatives démontrent sans ambiguïté l'existence, dans les systèmes bis-bipyridinium rigides (**72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄), de processus de π -dimérisation intramoléculaire couplés aux transferts d'électron facilitant la première réduction du deuxième motif bipyridinium de la molécule. Les étapes électrochimiques et chimiques mises en jeu dans ce processus complexe sont résumées sur la Figure 63.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les valeurs de ΔE_p^1 permettent d'estimer ΔE^0 , la différence de potentiel entre la première réduction du deuxième bipyridinium ($E_{1_2}^0$) et celle de la première réduction du 1^{ère} bipyridinium de la molécule ($E_{1_1}^0$).⁷¹ De même, il est possible de déduire la valeur des constantes de dismutation (K_{Disp} , Figure 63) à partir de la relation $\log_{10}(K_{disp}) = -\Delta E^0 / 0,059$. L'ensemble de ces données est rassemblé dans le Tableau 8. La constante de dismutation varie de $155 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ à $196 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ pour les systèmes à espaceurs alkyle **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ et de $613 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ à $1818 \cdot 10^{-3} M^{-1}$ pour les systèmes conjugués **72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄. Les architectures à espaceurs alkyle **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄, caractérisées par une faible constante de dismutation, sont donc notablement moins adaptées pour promouvoir la formation de π -dimères intramoléculaires, au contraire, des architectures **72**(PF₆)₄ et **83**(PF₆)₄.

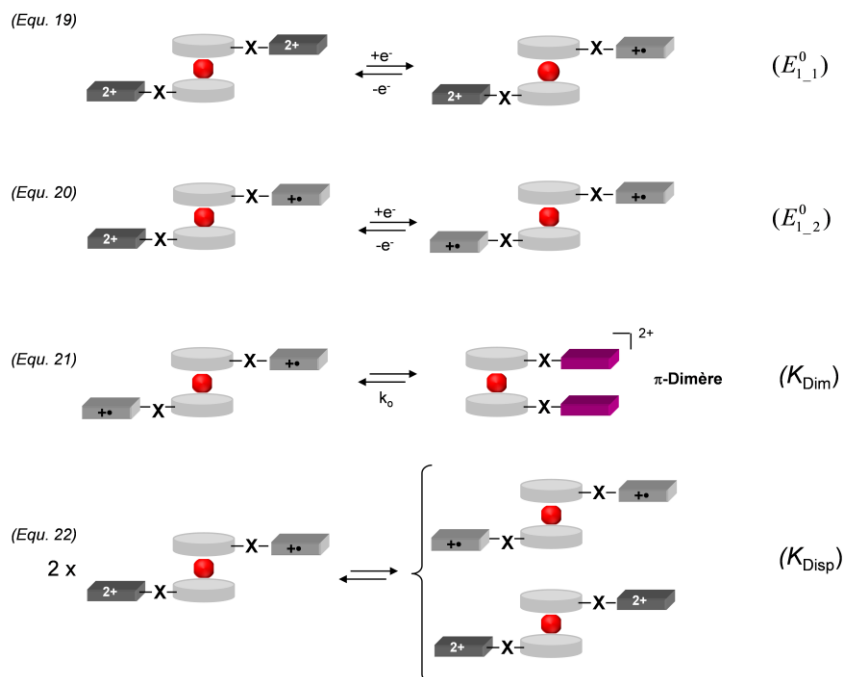


Figure 63 : (Equ. 19 et 20) : représentation schématique des deux premières réductions d'un ferrocène-1,1'-bis-viologène générique. (Equ. 21 et 22) : Représentation schématique des processus couplés de π -dimérisation (K_{Dim}) et de dismutation (K_{Disp}).

Tableau 8. Valeurs de ΔE^0 ^a et K_{Disp} ^b pour **DMV**(PF₆)₂, **57**(PF₆)₄, **63**(PF₆)₄, **67**(PF₆)₂, **72**(PF₆)₄, **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄.

	ΔE^0 (mV) (V ²⁺ /V ⁺)	K_{Disp} (x 10 ⁻³)
DMV (PF ₆) ₂	-	-
57 (PF ₆) ₄	48	155
63 (PF ₆) ₄	42	196
67 (PF ₆) ₂	-	-
72 (PF ₆) ₄	-15	1818
80 (PF ₆) ₂	-	-
83 (PF ₆) ₄	13	613

^a : $\Delta E^0 = E_{2-1}^0 - E_{1-1}^0$ estimé par la méthode décrite par Taube ;⁷¹

^b : K_{Disp} calculée d'après la relation $\log_{10}(K_{disp}) = -\Delta E^0 / 0,059$.

I.3.2.6 Etudes spectroélectrochimiques, caractérisation par RPE et calculs théoriques

Les études de spectroélectrochimie *in situ* ont été réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon (boîte-à-gants) sur des solutions de **DMV**(PF₆)₂, **57**(PF₆)₄, **63**(PF₆)₄, **67**(PF₆)₂, **72**(PF₆)₄, **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄ dans le DMF anhydre, préalablement dégazé par trois cycles consécutifs congélation-vide, en présence de TBAP (0,1 M). Rappelons à cet égard que les formes réduites du viologène sont très sensibles à l'oxygène. Les électrolyses exhaustives sur électrode de travail en platine (10 cm²) ont été effectuées en mode potentiostatique à des potentiels compris entre -0,85 et -1V vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), selon les composés. L'évolution des spectres d'absorption UV-vis a été suivie à l'aide d'une sonde en quartz immergée dans la cellule d'électrolyse.

I.3.2.6.1 Etudes spectroélectrochimiques des dérivés à espaceurs flexibles **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄

Comme pour les études précédentes, les signatures spectroélectrochimiques des formes réduites des monomères bis-viologène à espaceur alkyle **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ ont été comparées à celles du **DMV**(PF₆)₂ utilisé comme composé de référence (Figure 64).

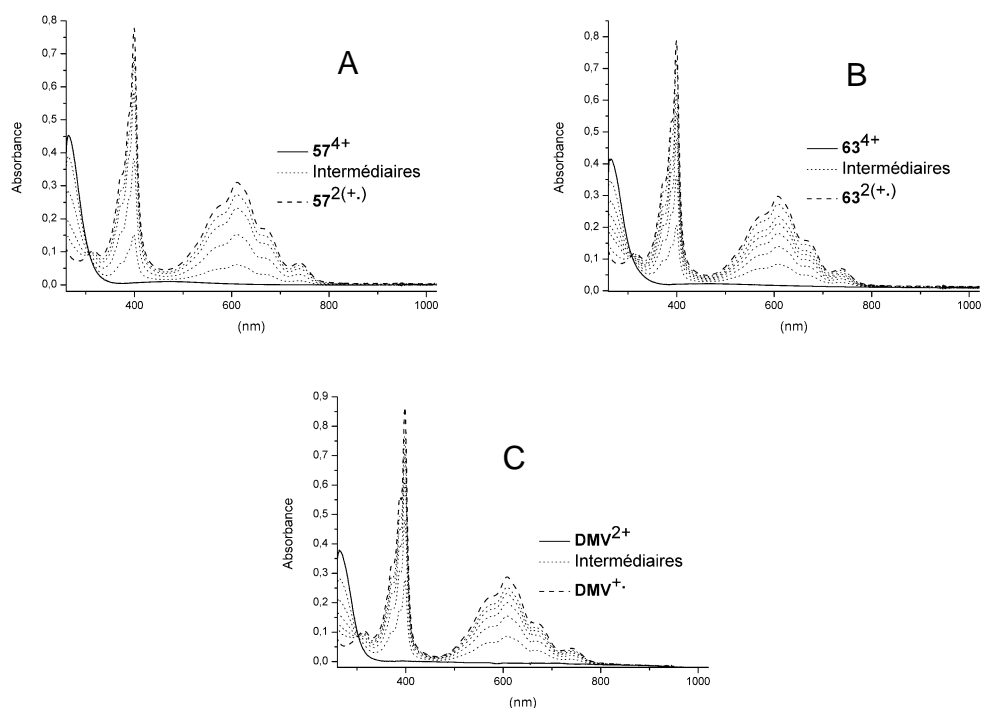


Figure 64 : évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives à 2 électrons/molécule de solution de **57**(PF₆)₄ ($E_{app} = -1$ V), **63**(PF₆)₄ ($E_{app} = -1$ V) et à un électron/molécule du **DMV**(PF₆)₂ ($E_{app} = -1$ V). Concentration de 10⁻⁴ M en unités viologène dans le DMF + TBAP (0,1M), 298 K, électrode de travail en platine ~10 cm², durée d'électrolyse ~1 heure, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm.

La réduction exhaustive à deux électrons par molécule (un électron par viologène) de **57**(PF₆)₄ ($E_{app} = -1$ V) et **63**(PF₆)₄ ($E_{app} = -1$ V) ou à un électron par molécule de **DMV**(PF₆)₂ ($E_{app} = -1$ V) s'accompagne de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, à 400 nm ($\epsilon = 80000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et entre 550-800 nm ($\epsilon = 30000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), caractéristiques des radicaux cations de viologène.⁷² L'évolution des spectres d'absorption UV-vis lors de la réduction des dérivés ferrocène-bis-viologène **57**(PF₆)₄ et **63**(PF₆)₄ (Figure 64A et 64B) est identique à celle de la référence **DMV**(PF₆)₂ (Figure 64C). Cette similitude de comportement suggère à nouveau qu'en dépit de leur flexibilité, les espaceurs alkyles ne permettent pas un rapprochement face à face des unités bipyridinium réduites.

Des études à basse température ou dans des milieux plus polaires ont ensuite été envisagées pour tenter de favoriser les interactions intramoléculaires de type π -dimères. Le dispositif expérimental utilisé ne permettant pas de s'affranchir des problèmes liés aux électrolyses à basses températures (viscosité et durée d'électrolyse accrues), nous avons étudié l'effet de la température en refroidissant les solutions après électrolyses exhaustives réalisées dans un mélange THF/DMF (50/50 v/v) en présence de TBAP (0,1 M). L'utilisation d'un mélange THF/DMF a permis de réaliser ces enregistrements à -80°C , en dessous de la température de congélation du DMF (-61°C). Il faut noter que les caractéristiques spectroscopiques des solutions électrolysées sont identiques dans le DMF et dans le mélange DMF/THF à température ambiante. Nous n'avons observé aucune modification significative des spectres d'absorption UV-vis des espèces réduites **57**^{2(+•)} et **DMV**^{+•} au cours du refroidissement progressif de ces solutions.

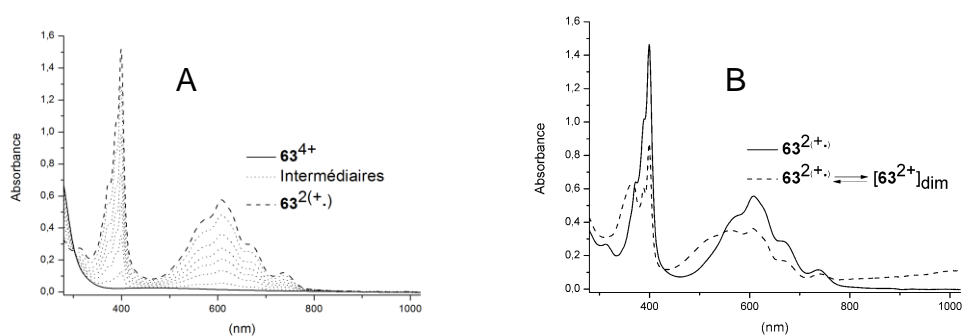


Figure 65 : évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives à 2 électrons/molécule de solution de (A) **63**(PF₆)₄, 10⁻⁵ M dans 20 mL de mélange DMF/THF 50/50 (v/v) + TBAP (0,1 M), 298 K, électrode de travail en platine ~ 10 cm², $E_{app} = -0,9$ V vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), durée d'électrolyse $\sim 1,4$ heures, sonde UV-vis immergée, $l = 10$ mm et (B) spectres d'absorption UV-vis de la solution électrolysée de **63**^{2(+•)} enregistrés à 289 K (trait plein) et après refroidissement à 193 K (trait pointillé).

En revanche, des modifications notables du spectre UV-vis sont observées au cours du refroidissement de la solution électrolysée de **63**(PF₆)₄ (Figure 65B). En particulier, l'intensité des bandes caractéristiques des espèces cationiques radicalaires générées à température ambiante diminue, tandis que de nouvelles bandes apparaissent vers 360, 520 et 1000 nm. Ces nouveaux signaux sont caractéristiques d'espèces de type π -dimère.⁷² Cependant l'allure du spectre enregistré à -80 °C suggère que l'équilibre entre les espèces non associées (conformation *anti*) et celles associées (conformation *syn*) n'est pas totalement déplacé vers la formation du complexe π -dimère. A -80 °C, les deux types d'espèces coexistent en solution comme le montre la persistance des bandes initiales attribuées au radical cation non associé.

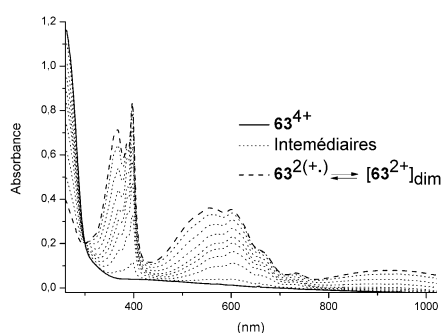


Figure 66 : évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'une électrolyse exhaustive à 2 électrons/molécule d'une solution de **63**(PF₆)₄, $3 \cdot 10^{-5}$ M dans un mélange H₂O/DMF 90/10 (v/v) + KNO₃ (0,1 M), 298K, électrode de travail en mousse de carbone, $E_{app} = -1$ V vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M), durée de l'électrolyse ~30 minutes, sonde immergée UV-vis, $l = 5$ mm.

Nous avons également étudié l'influence de la nature du solvant sur le processus de dimérisation sachant que l'association des radicaux cations de *N,N'*-dialkyl-bipyridinium n'a été observée que dans l'eau.^{72,73} L'insolubilité de nos dérivés en milieu purement aqueux nous a conduit à utiliser le mélange H₂O/DMF 90/10 (v/v) contenant KNO₃ comme électrolyte support et en utilisant une électrode de travail en mousse de carbone. Il faut noter que les électrolyses se sont avérées impossibles dans un solvant contenant une proportion d'eau plus importante, en raison de la passivation de l'électrode de travail par physisorption des espèces réduites **63**²⁽⁺⁾, moins polaires que **63**⁴⁺. Dans ces conditions, le suivi spectroscopique des électrolyses exhaustives à -1 V de **63**⁴⁺, à température ambiante, conduit à la même conclusion que celle établie précédemment dans le cas d'une solution de **63**²⁺ dans le DMF/THF refroidie ultérieurement à -80°C. Dans les deux cas les spectres des solutions électrolysées sont en accord avec la coexistence de π -dimères et de radicaux non associés

(Figure 66). Dans les mêmes conditions (concentration, température et solvant), le spectre d'absorption UV-vis de la forme mono-réduite de DMV^{2+} ne présente pas les caractéristiques du π -dimère. Donc, l'association π -dimère observée lors de la réduction de la solution de $\mathbf{64}^{4+}$ en milieu aqueux est de type intramoléculaire.

I.3.2.6.2 Caractérisation par RPE des dérivés à espaceurs flexibles $\mathbf{57}(\text{PF}_6)_4$ et $\mathbf{63}(\text{PF}_6)_4$

Pour ces architectures à espaceurs alkyle, des études de résonance paramagnétique électronique (RPE) viennent en appui des études de spectroélectrochimie. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons de solutions de $\text{DMV}^{+\bullet}$, $\mathbf{57}^{2(+\bullet)}$ et $\mathbf{63}^{2(+\bullet)}$ de concentrations identiques en motifs viologène, prélevées en fin d'électrolyses effectuées en milieu DMF + TBAP (0,1 M). Les spectres représentés sur la Figure 67 confirment le caractère radicalaire ($S = 1/2$) des structures cationiques $\text{DMV}^{+\bullet}$, $\mathbf{57}^{2(+\bullet)}$ et $\mathbf{63}^{2(+\bullet)}$. Le signal à $g = 2,00$ observé pour $\text{DMV}^{+\bullet}$ présente une structure hyperfine caractéristique de la délocalisation de l'électron non apparié sur les noyaux N et H des viologènes.⁷⁴ On observe cependant une perte de résolution du signal avec disparition de la structure hyperfine dans les cas des structures cationiques radicalaires $\mathbf{57}^{2(+\bullet)}$ et $\mathbf{63}^{2(+\bullet)}$ qui pourrait résulter de l'asymétrie des deux sous-unités bipyridiniques.

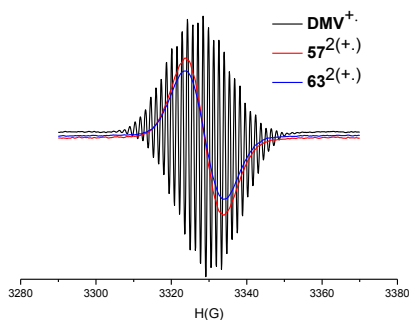


Figure 67 : spectres RPE en bande X de $\text{DMV}^{+\bullet}$, $\mathbf{57}^{2(+\bullet)}$ et $\mathbf{63}^{2(+\bullet)}$, 10^{-4} M en unités viologène enregistrés à 289 K dans le DMF + TBAP (0,1 M) (Puissance = 4 mW, fréquence = 9,355 Hz, ModAmpl = 0,1 mT).

Ces mesures de RPE qui mettent en lumière le caractère paramagnétique des solutions réduites de $\text{DMV}^{+\bullet}$, $\mathbf{57}^{2(+\bullet)}$ et $\mathbf{63}^{2(+\bullet)}$ en milieu DMF et à température ambiante confirment que pour ces composés à espaceurs alkyle il n'y a pas formation quantitative d'espèces associées de façon intra- ou inter-moléculaires.

I.3.2.6.3 Calculs théoriques sur les dérivés à espaceurs flexibles $57(\text{PF}_6)_4$ et $63(\text{PF}_6)_4$

L'absence d'associations intramoléculaires dans les structures à espaceur alkyle a pu être expliquée grâce aux résultats d'une étude théorique. L'optimisation des structures a été réalisée avec la fonctionnelle PBEPBE⁷⁵ et les fonctions de base 6-31G(d)⁷⁶ pour H, C et N tandis que l'atome de Fe a été représenté avec le pseudo-potentiel SDD (Stuttgart/Dresden ECP).⁷⁷ Le solvant (H_2O) a été modélisé avec le modèle PCM (Polarizable Continuum Model).⁷⁸

Préalablement, dans une approche très simple, la représentation de la structure comportant un espaceur méthylène $57^{2(+)}$ avec le logiciel ChemDraw suggère l'existence d'une gêne stérique entre l'atome d'hydrogène en position α du ferrocène et celui en position α du viologène (Figure 68A). Cette gêne stérique n'est a priori pas favorable à la formation d'un π -dimère intramoléculaire qui requiert que les cycles cyclopentadiényle et bipyridinium, liés ici par un espaceur méthylène, soient dans un même plan. Ces simples considérations ont été confirmées par calcul en forçant l'espèce $57^{2(+)}$ à adopter la conformation correspondant au π -dimère (Figure 68B). La structure $[57^{2+}]_{\text{dim}}$ obtenue avec cette contrainte montre que l'espaceur méthylénique n'est en effet pas adaptée à cette conformation puisque l'angle $N\hat{C}C_{Cp}$ formé par l'atome d'azote de la pyridine, l'atome de carbone méthylénique et le carbone du ligand cyclopentadiène est extrêmement distordu, prenant une valeur inhabituelle de $122,1^\circ$ (Tableau 9).

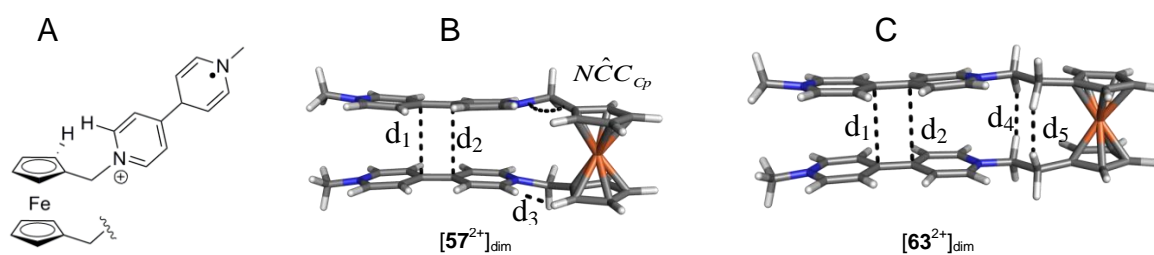


Figure 68 : (A) représentation ChemDraw de la gêne stérique entre les atomes d'hydrogène des fragments bipyridinium et cyclopentadiényle dans la structure $57^{2(+)}$; (B) structure optimisée du π -dimère $[57^{2+}]_{\text{dim}}$ et (C) structure optimisée du π -dimère $[63^{2+}]_{\text{dim}}$.

De la même manière, la structure optimisée du π -dimère $[63^{2+}]_{\text{dim}}$ a été déterminée par calcul. Comme dans l'exemple précédent, cette optimisation met en évidence un encombrement stérique, mais de nature différente, révélé dans ce cas par les faibles distances interatomiques, estimées à $d_4 = 2,13$ et $d_5 = 1,98$ Å, entre les atomes d'hydrogène des deux espaceurs éthyléniques pointant vers le haut et vers le bas (Figure 68C et Tableau 9). La distance de $1,98$ Å est même en deçà de la limite imposée par le rayon de van der Waals de

l'hydrogène (1,09 Å).⁷⁹ Par contre les distances d_1 et d_2 entre les fragments bipyridinium réduits restent dans la gamme des distances caractéristiques des π -dimères du viologène.

Tableau 9. Distances et angles caractéristiques des structures optimisées^a des π -dimères [**28**²⁺]_{dim} et [**34**²⁺]_{dim}.

Composé	d_1^b , Å	d_2^b , Å	d_3^b , Å	d_4^b , Å	d_5^b , Å	$N\hat{C}C_{Cp}$, °
[57 ²⁺] _{dim}	3,30	3,20	1,85	-	-	122,1
[63 ²⁺] _{dim}	3,36	3,39	-	2,13	1,98	-

^a : structures optimisées avec la fonctionnelle PBEPBE⁷⁵ et les fonctions de base 6-31G(d)⁷⁶ pour H, C et N tandis que l'atome de Fe a été représenté avec le pseudo-potential SDD (Stuttgart/Dresden ECP).⁷⁷ Le solvant a été optimisé selon le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) ;⁷⁸

^b : les distances $d_{1,5}$ et l'angle $N\hat{C}C_{Cp}$ sont illustrés sur la Figure 68.

Tous ces résultats montrent définitivement que les espaceurs de type alkyle (méthylène et éthylène) dans les architectures ferrocène-(1,1'-bis-viologène) apparaissent inappropriés pour promouvoir la formation de π -dimères intramoléculaires. Notons néanmoins que l'espaceur à deux atomes de carbone rend possible ce type d'association mais de façon non quantitative et à basse température en solvant très polaire.

1.3.2.6.4 Etudes spectroélectrochimiques des dérivés aux espaceurs rigides **67**(PF₆)₂, **72**(PF₆)₄, **80**(PF₆)₂ et **83**(PF₆)₄

Les résultats précédents nous ont donc conduit à considérer des espaceurs plus rigides et moins encombrants de type éthyne ou phényle, le composé disubstitué à espaceurs phényle étant de plus susceptible de stabiliser la conformation *syn* des π -dimères par des interactions π - π entre noyaux benzéniques.

La réduction électrochimique exhaustive à un électron/molécule ($E_{app} = -0,9$ V) du ferrocène-mono(phénylviologène) **67**(PF₆)₂ entraîne l'apparition de nouvelles bandes d'absorption UV-vis, vers 415 nm ($\epsilon = 26500$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et entre 570 et 720 nm ($\epsilon = 18000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), caractéristiques des espèces cationiques radicalaires de l'unité viologène (Figure 69A).

Les modifications du spectre UV-vis induites par réduction ($E_{app} = -0,88$ V) à deux électrons/molécule du dérivé disubstitué ferrocène-1,1'-bis(phénylviologène) **72**(PF₆)₄ (Figure 69B) sont de nature différente. On observe en particulier l'apparition d'une bande d'absorption large dans le proche IR, à 980 nm ($\epsilon = 7400$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et de nouvelles bandes à 410 nm ($\epsilon = 54000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et 570 nm ($\epsilon = 38000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), en décalage hypsochrome important par rapport à celles observées pour **67**⁺. On retrouve donc pour ce composé

$72(\text{PF}_6)_4$, les indices expérimentaux qui suggèrent la formation intramoléculaire de π -dimères $[72^{2+}]_{\text{dim}}$. Notons également que les points isobestiques observés dans le faisceau des spectres enregistrés au cours de la réduction électrochimique de $67(\text{PF}_6)_2$ et $72(\text{PF}_6)_4$ suggèrent l'existence d'une transformation simple en un produit unique, respectivement 67^{+} et $[72^{2+}]_{\text{dim}}$.

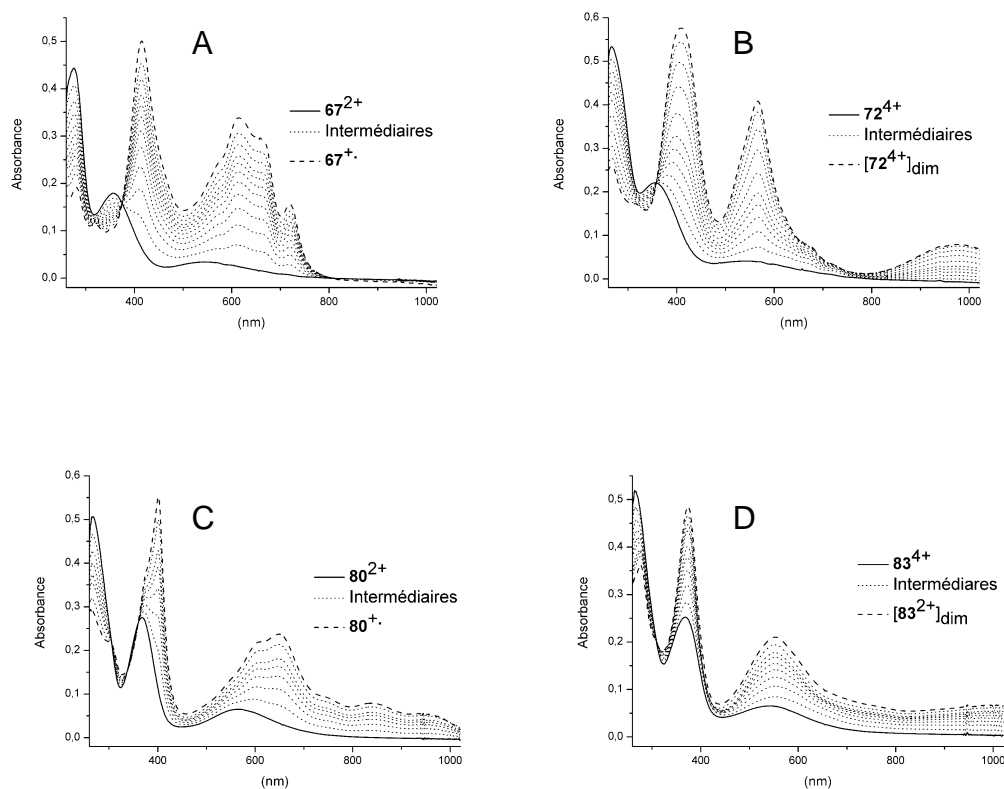


Figure 69 : évolution des spectres d'absorption UV-vis d'électrolyses exhaustives à un électron/molécule de (A) $67(\text{PF}_6)_2$ ($E_{\text{app}} = -0,90\text{V}$), (C) $80(\text{PF}_6)_2$ ($E_{\text{app}} = -0,95\text{V}$) et à 2 électrons/molécule de (B) $72(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,88\text{V}$), (D) $83(\text{PF}_6)_4$ ($E_{\text{app}} = -0,95\text{V}$). Concentration de 10^{-4}M en unités viologène dans le DMF + TBAP (0,1 M), 298 K, électrode de travail en platine $\sim 10\text{cm}^2$, E vs Ag/Ag^+ (10^{-2}M), durée d'électrolyse ~ 1 heure, sonde UV-vis immergée, $l = 1\text{mm}$.

Des modifications notables des propriétés spectroscopiques des structures possédant un espaceur éthylnyle $80(\text{PF}_6)_2$ et $83(\text{PF}_6)_4$ sont également observées en cours d'électrolyse.

La réduction électrochimique à un électron/molécule du ferrocène-mono(éthynylviologène) $80(\text{PF}_6)_2$ entraîne l'apparition de bandes d'absorption vers 400 nm ($\epsilon = 27000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et entre 550 et 750 nm ($\epsilon = 11500\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) caractéristiques de la formation des radicaux cations du viologène (Figure 69C). Cependant, on observe également l'émergence de deux bandes larges de faible intensité vers 840 nm ($\epsilon = 3800\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 950 nm ($\epsilon =$

2600 L·mol⁻¹·cm⁻¹) dont l'origine pourrait être la conjugaison importante de la molécule, entraînant un déplacement des bandes d'absorption vers les plus basses énergies.⁷⁰

Le suivi spectroscopique de l'électrolyse exhaustive du système disubstitué ferrocène-1,1'-bis(éthynylviologène) **83**(PF₆)₄ (Figure 69D) suggère un comportement différent de celui du système monosubstitué : des bandes d'absorption apparaissent à 375 nm ($\epsilon = 45500$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) et 550 nm ($\epsilon = 19700$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), avec un décalage hypsochrome par rapport à celles du dérivé mono-substitué correspondant, tandis que le pied d'une bande de faible intensité dans le proche infrarouge est détecté vers 1000 nm. De nouveau l'ensemble de ces résultats confirme l'hypothèse de la formation de π -dimères [**83**²⁺]_{dim} à partir des radicaux cations électrogénérés par réduction de **83**(PF₆)₄.

Une analyse plus poussée des spectres d'absorption UV-vis a été réalisée en étendant la plage d'exploration en longueurs d'onde jusqu'à 2000 nm. Les spectres de la Figure 70 révèlent clairement les différences entre les signatures spectroscopiques des espèces réduites du ferrocène-mono(éthynylviologène) **80**⁺ et du ferrocène-1,1'-bis(éthynylviologène) [**83**²⁺]_{dim}. La superposition des spectres de ces deux espèces met particulièrement en lumière le déplacement hypsochrome des bandes à $\lambda_{\text{max}} = 375$ et 550 nm pour le système disubstitué [**83**²⁺]_{dim} (courbe en trait pointillé), par comparaison avec les bandes du composé monosubstitué **80**⁺ qui se situent à $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm et 550-750 nm (courbe en trait plein). De même la bande large vers 1050 nm, observée sur tous les spectres de π -dimères de viologène, n'est logiquement pas observée pour le composé monosubstitué.

Comme dans le cas du dérivé à espaceur phényle, l'existence de points isosbestiques sur les spectres de la Figure 69C et 69D suggèrent des transformations simples de **80**²⁺ et **83**⁴⁺ en des produits uniques **80**⁺ et [**83**²⁺]_{dim}.

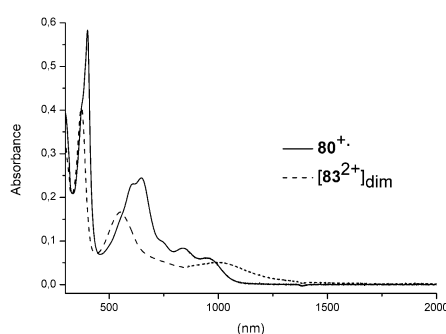


Figure 70 : spectres UV-vis des espèces réduites **80**⁺ et [**83**²⁺]_{dim}. Solutions prélevées en fin d'électrolyses. Concentration de 10⁻⁴ M en unités viologène dans le DMF + TBAP (0,1 M), 298 K. Cellule spectroscopique de trajet optique $l = 1$ mm.

I.3.2.6.5 Etudes de RPE des dérivés à espaceurs rigides $67(\text{PF}_6)_2$, $72(\text{PF}_6)_4$, $80(\text{PF}_6)_2$ et $83(\text{PF}_6)_4$

Des mesures de RPE à température ambiante ont été réalisées sur les solutions électrolysées de 67^{2+} , 72^{4+} , 80^{2+} et 83^{4+} . Les spectres de la Figure 71 ont été enregistrés sur des échantillons prélevés après réduction exhaustive de ces composés à un électron par motif viologène. Les résultats obtenus confirment les hypothèses formulées précédemment : les solutions obtenues par réduction de 72^{4+} et 83^{4+} se révèlent silencieuses en RPE, en accord avec la formation de π -dimères $[72^{2+}]_{\text{dim}}$ et $[83^{2+}]_{\text{dim}}$, tandis que les systèmes de référence 67^{+} et 80^{+} présentent un signal RPE à $g = 2,00$ caractéristique des radicaux cations des viologènes.

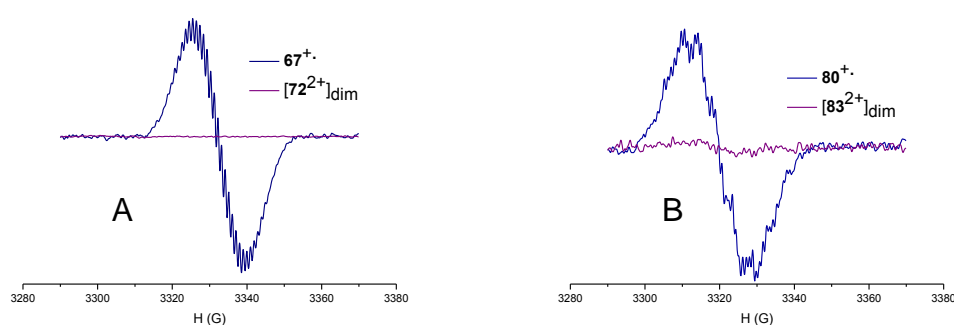


Figure 71 : spectres de RPE en bande X de (A) 67^{+} , $[72^{2+}]_{\text{dim}}$ et (B) 80^{+} , $[83^{2+}]_{\text{dim}}$, 10^{-4} M en unités viologène enregistrés à 289 K dans le DMF + TBAP (0,1 M) (Puissance = 4 mW, fréquence = 9,355 Hz, ModAmpl = 0,1 mT).

L'ensemble de ces résultats montrent que la nature de l'espaceur liant les motifs ferrocène et bipyridinium est déterminante pour l'établissement d'un processus de π -dimérisation. Les chaînes alkyle, flexibles, ne permettent pas un recouvrement efficace des orbitales SOMO des espèces radicalaires électrogénérées, alors que des espaceurs rigides peu encombrants permettent la dimérisation quantitative des unités bipyridinium monoréduites, à température ambiante et en milieu non aqueux. Ce phénomène, activé par transfert d'électron, doit s'accompagner d'une rotation des ligands Cp autour du centre métallique de la molécule qui passe d'une conformation ouverte, imposée par la répulsion électrostatique entre les deux substituants dicationiques, à une conformation fermée favorisée par la π -dimérisation des formes réduites de ces substituants.

I.3.2.6.6 Calculs théoriques sur les dérivés à espaceurs rigides $72(\text{PF}_6)_4$ et $83(\text{PF}_6)_4$

Des calculs théoriques ont permis d'estimer la barrière énergétique séparant les formes ouvertes $72^{2(+)}$, $83^{2(+)}$ et fermées $[72^{2+}]_{\text{dim}}$, $[83^{2+}]_{\text{dim}}$ des dérivés à espaceur phényle ou

éthynyle en phase gaz puis en présence de DMF, solvant polaire utilisé pour toutes nos études. Ces calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP⁶⁴ et la fonction de base 6-31G(d)⁶⁵ pour H, C et N tandis que l'atome de Fe a été représenté avec le pseudo-potentiel SDD (Stuttgart/Dresden ECP).⁷⁷

Conformément à l'existence de répulsions électrostatiques entre fragments bipyridinium, les structures optimisées des structures réduites radicalaires de type $\mathbf{X}^{2(++)}$ correspondent aux géométries ouvertes.

Les résultats expérimentaux de RPE, nous ont conduit à réaliser les calculs théoriques pour les structures dimériques de type $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$ en considérant un état de spin singulet. Ces structures $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$ sont caractérisées par des géométries de type *syn* pour lesquelles les unités bipyridinium se placent face-à-face avec des distances interbipyridiniques de l'ordre de 3,2 Å (Tableau 10). Les valeurs des différences d'énergie entre les formes à géométrie ouverte ($\mathbf{X}^{2(++)}$) et fermée ($[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$), $\Delta E = E_{[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}} - E_{\mathbf{X}^{2(++)}}$, générées dans le DMF et en phase gaz sont regroupées dans le Tableau 10. Si ΔE a une valeur négative, la conformation fermée $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$ est favorisée. Ces calculs démontrent en particulier que des variations importantes de l'énergie calculée sont observées entre la phase gaz et le DMF. Les systèmes dimériques que nous avons étudiés sont stabilisés dans le DMF. Ce résultat est en parfait accord avec les études rapportées dans la littérature sur la dépendance du processus de π -dimérisation en fonction de la polarité du solvant.^{22,80}

Tableau 10. Distances entre fragments bipyridiniques et barrières énergétiques^a entre les formes ouvertes $\mathbf{X}^{2(++)}$ et fermées dimériques $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$

Espèce dimérique	d_1^b , Å	d_2^b , Å	ΔE_{Gaz} [kcal/mol]	ΔE_{DMF} [kcal/mol]
$[\mathbf{72}^{2+}]_{\text{dim}}$	3,21	3,22	-2,26	-27,81
$[\mathbf{83}^{2+}]_{\text{dim}}$	3,17	3,19	-8,04	-27,74

^a : calculs réalisés avec la fonctionnelle CAM-B3LYP⁶⁴ et la fonction de base 6-31G(d)⁶⁵ pour H, C et N tandis que l'atome de Fe a été représenté avec le pseudo-potentiel SDD (Stuttgart/Dresden ECP).⁷⁷
 ΔE_{Gaz} ou ΔE_{DMF} représente la différence énergétique entre la géométrie ouverte de type $\mathbf{X}^{2(++)}$ par rapport à celle fermée $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$ selon le milieu, gaz ou DMF ;

^b : les distances d_1 et d_2 sont représentées sur la Figure 72.

L'analyse des orbitales moléculaires pour les géométries ouverte $\mathbf{X}^{2(++)}$ et fermée $[\mathbf{X}^{2+}]_{\text{dim}}$ est illustrée sur les Figure 72C et 72D. L'orbitale LUMO de la structure ouverte $\mathbf{72}^{4+}$ devient une orbitale HOMO pour la structure à géométrie fermée $[\mathbf{72}^{2+}]_{\text{dim}}$. La formation de cette orbitale

HOMO par le recouvrement orbitalaire de deux SOMO des fragments bipyridinium réduits est en effet responsable de l'association de ces derniers dans le π -dimère $[72^{2+}]_{\text{dim}}$.

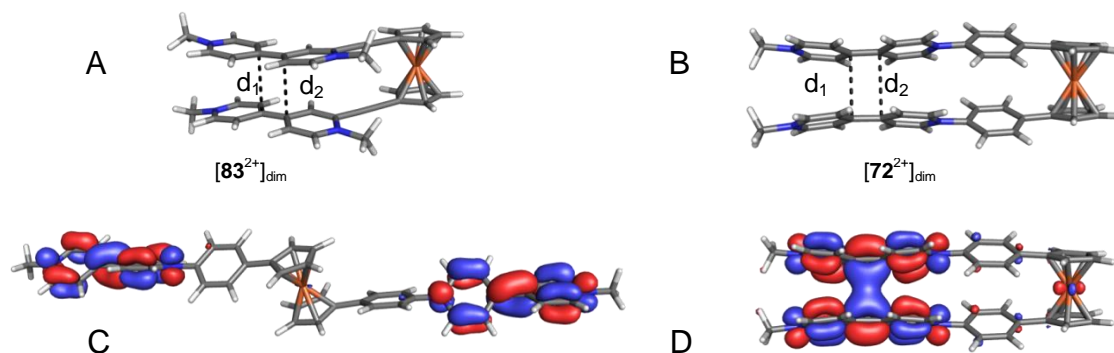


Figure 72 : structures optimisées de (A) $[83^{2+}]_{\text{dim}}$, (B) $[72^{2+}]_{\text{dim}}$ et orbitales moléculaires (C) LUMO pour la structure 72^{4+} et (D) LUMO pour la structure $[72^{2+}]_{\text{dim}}$. L'isosurface de la densité électronique est de 0,03 u.a.

I.3.3 Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons développé trois stratégies originales de synthèse permettant d'accéder à de nouvelles architectures ferrocène mono- ou di-fonctionnalisées par des unités viologène. La connexion entre le ferrocène et un ou deux substituants de type 4,4'-bipyridinium a été réalisée par l'intermédiaire d'espaces flexibles, modulables en longueur, de type alkyle (méthylène et éthylène), ou rigide de type phényle ou éthyne. Une caractérisation spectroscopique et électrochimique complète de ces dérivés a été réalisée. Le comportement électrochimique de ces composés est caractérisé par la superposition des réponses correspondant aux différentes sous-unités rédox : le ferrocène qui est susceptible de s'oxyder en ferricinium par échange d'un électron et le viologène qui est susceptible de se réduire en deux étapes successives mono-électroniques. Notons que dans les systèmes disubstitués, les deux sous-unités viologènes se comportent comme des entités électrochimiquement équivalentes et se réduisent sensiblement au même potentiel.

Le but de cette étude était d'élaborer des pivots moléculaires à base de ferrocène dont le mouvement de rotation permettant de définir deux états différents, puisse être contrôlé par transfert d'électron. De ce point de vue, nous avons démontré que les propriétés électrochimiques des unités viologène peuvent être exploitées pour contrôler la rotation des cyclopentadiényles autour du centre métallique du ferrocène. En effet, par simple transfert d'électron sur ces architectures, les radicaux cations électrogénérés des viologènes peuvent

s'associer de façon spontanée pour former des π -dimères intramoléculaires. La principale difficulté a concerné le choix de l'espaceur entre ferrocène et viologène qui doit permettre le rapprochement face à face de deux unités viologènes réduites pour promouvoir un recouvrement orbitalaire efficace de deux SOMO adjacentes. En dépit de leur flexibilité, les espaceurs de type alkyle sont inappropriés car ils induisent une gêne stérique dont l'origine dépend de la longueur de la chaîne, tandis que des ponts rigides de type éthylnyle ou phényle autorisent un bon recouvrement orbitalaire entre les SOMO de deux unités viologène mono-réduites. Cette interaction force alors la rotation autour du centre métallique des cyclopentadiényles, initialement en conformation *anti* pour minimiser les répulsions électrostatiques entre charges des fragments oxydés. La possibilité de contrôler la rotation des cyclopentadiényles autour du ferrocène par la formation de π -dimères intramoléculaires a été mise en évidence par différentes méthodes, électrochimique, spectroélectrochimique, par résonance paramagnétique électronique mais également confirmée par des calculs théoriques.

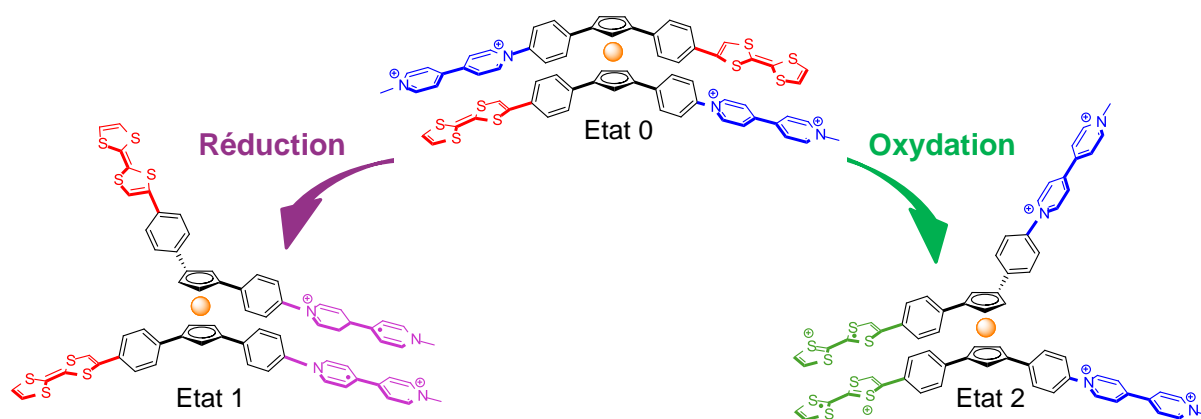


Figure 73 : vers des pivots moléculaires de type ferrocène-1,1',3,3'-tétrasubstitués et leur contrôle électrochimique cathodique et anodique.

A la suite de ces résultats très encourageants, il devient possible d'envisager la synthèse de systèmes plus complexes de type ferrocène-1,1',3,3'-tétra-substitués en ajoutant des fonctionnalités au système pour accroître le nombre d'états stables ou pour le rendre accessible à de multiples commandes électrochimiques, voire photochimique. Par exemple, l'association dans la même structure d'un accepteur et d'un donneur d'électron électro-activables est très attrayante. Comme accepteur d'électron, il est envisageable d'exploiter à nouveau les propriétés électrochimiques des motifs viologène et de leur associer des tétrathiafulvalènes (TTF) comme donneurs, pour élaborer des interrupteurs moléculaires à trois états stables inter-commutables. (Figure 73). L'état 0 est a priori stabilisé par la

formation d'un complexe de transfert de charge intramoléculaire de type donneur-accepteur. Par activation électrochimique soit de l'accepteur soit du donneur, la rotation autour du centre métallique est alors envisageable pour promouvoir la formation de π -dimères de viologènes ou de TTF, état 1 et 2. Le mouvement dans ce type d'architecture peut donc potentiellement être activé anodiquement ou cathodiquement.

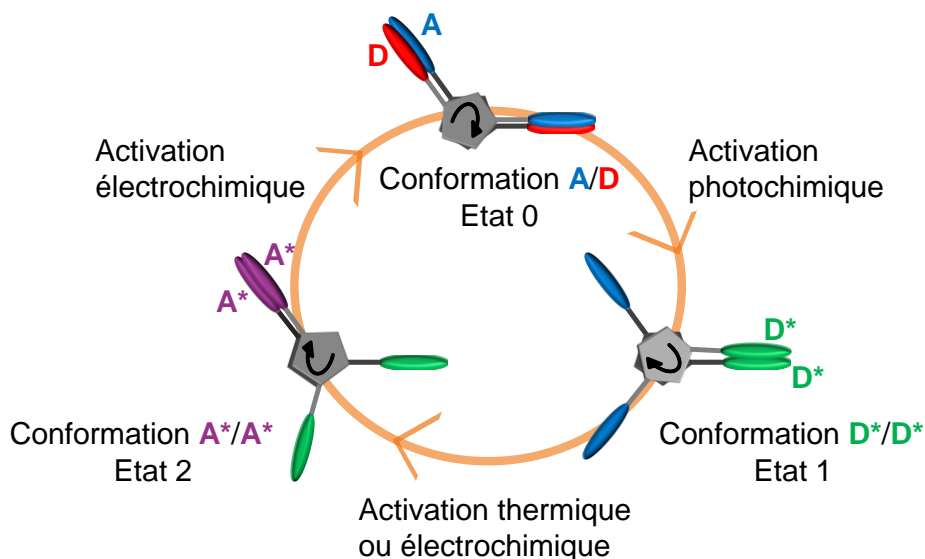


Figure 74 : représentation schématique d'un rotor moléculaire type ferrocène-1,1',3,3'-tétrasubstitué effectuant une rotation à 360° et le contrôle électrochimique/photochimique/thermique; A : un accepteur et D : un donneur.

Dans les études que nous venons de présenter ou d'envisager, le sens de rotation n'est pas contrôlé. Un autre défi réside donc dans le contrôle du sens de la rotation, i.e. dans la possibilité de réaliser un véritable rotor moléculaire avec une rotation à 360° autour du ferrocène, telle que celle qui est décrite schématiquement dans la Figure 74. Bien évidemment, la difficulté de cette stratégie est liée au choix de l'accepteur et du donneur qui permettront la rotation complète, mais également dans celui des méthodes d'activation. Comme accepteur d'électron, à nouveau, il est envisageable d'exploiter les propriétés électrochimiques des viologènes. Comme donneur on pourrait mettre à profit les propriétés photochimiques de groupements photoactivables dérivés de l'antracène.^{81,82} L'état 0 serait alors stabilisé par la formation d'un complexe de transfert de charge de type donneur-accepteur dans une conformation de type A/D (Figure 74). Une activation photochimique du groupement donneur devrait conduire à l'état 1 caractérisé par la formation d'un excimère D*/D*. Un transfert d'électron centré sur l'accepteur permettrait ensuite de générer l'état 2, suite à la formation d'un π -dimère de type A*/A* qui pourrait être aisément désactivé dans une ultime étape électrochimique pour régénérer la configuration de départ.

Bibliographie relative au chapitre I.3

- (1) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, *401*, 152.
- (2) Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A. *Nature* **1999**, *401*, 150.
- (3) Leigh, D. A. W.; Zerbetto, F. *Nature* **2003**, *424*, 174.
- (4) Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 72.
- (5) Stevens, A. M.; Richards, C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805.
- (6) Brydges, S.; Harrington, L. E.; McGlinchey, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233/234*, 75.
- (7) Oton, F.; Tarraga, A.; Velasco, M. D.; Espinosa, A.; Molina, P. *Chem. Commun.* **2004**, 1658.
- (8) Caballero, A.; Martínez, R.; Lloveras, V.; Ratera, I.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Tárraga, A.; Molina, P.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15666.
- (9) Westwood, J.; Coles, S. J.; Collinson, S. R.; Gasser, G.; Green, S. J.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Tucker, J. H. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 946.
- (10) Gardner, A. B.; Howard, J.; Waddington, T. C.; Richardson, R. M.; Tomkinson, J. *Chem. Phys.* **1981**, *57*, 453.
- (11) Bohn, R. K.; Haaland, A. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 470.
- (12) Wang, X. B.; Dai, B.; Woo, H.-K.; Wang, L.-S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6022.
- (13) Crowley, J. D.; Steele, I. M.; Bosnich, B. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8935
- (14) Zhang, D.; Zhang, Q.; Su, J.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2009**, 1700.
- (15) Tanaka, K.; Kinbara, K. *Mol. Biosyst.* **2008**, *4*, 512.
- (16) Heinze, K.; Schlenker, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 66.
- (17) Kinbara, K.; Muraoka, T.; Aida, T. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1871.
- (18) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. *Nature* **2006**, *440*, 512.
- (19) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11600.
- (20) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Commun.* **2007**, 1441.
- (21) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612.
- (22) Lu, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161.
- (23) Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Tiozzo, C.; Wolowska, J.; Zucchini, S.; Zazzaroni, E. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6544.
- (24) Meyerhans, A.; Pfau, W.; Memming, R.; Margaretha, P. *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2603.
- (25) Fontani, M.; Peters, F.; Scherer, W.; Wachter, W.; Wagner, M.; Zanello, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1453.
- (26) Kubo, T. *Solid State Ionics* **2003**, *165*, 209.
- (27) Coutouli Argyropoulou, E.; Kelaidopoulou, A.; Sideris, C.; Kokkinidis, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *477*, 130.
- (28) Reynes, O.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. *Chem. Commun.* **2004**, 428.
- (29) Gonsalves, K.; Zhan-ru, L.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3862.
- (30) Ratajczak, A.; Czech, B.; Drobek, L. *Syn. React. Inorg. Met.* **1982**, *12*, 557.

- (31) Christensen, T. B.; Ditte, R.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *Chem. Commun.* **1999**, 20, 2051.
- (32) Bhattacharyya, S. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7101.
- (33) Bhattacharyya, S. *Synlett* **1998**, 8, 837.
- (34) Bhatt, J.; Fung, B. M.; Nicholas, K. M. *Liquid Crystals* **1992**, 12, 263
- (35) Hisatome, M.; Takano, S.-I.; Yamakawa, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2347.
- (36) Lopic, J.; Ropic, V. *Croatica Chemica Acta* **2000**, 73, 755.
- (37) Zinke, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 330, 361.
- (38) Emmert, B.; Roh, N. *Chem. Ber.* **1925**, 58, 503.
- (39) Allen, J. G.; Imperial Chemical Industries Ltd., U., Ed. 1975; Vol. GB1399595
(A) p 3.
- (40) Cheng, W.-C.; Kurth, M. J. *Org. Prep. Proc. Int.* **2002**, 34, 585.
- (41) Weinmayr, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3012.
- (42) D'Souza, F.; Smith, P. M.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Kullman, M. J.; Zandler, M. E.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11333.
- (43) Cârlescu, I.; Scutaru, A. M.; Apreutesei, D.; Alupei, V.; Scutaru, D. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, 661.
- (44) Beer, P. D.; Sikanyika, H. *Polyhedron* **1990**, 9, 1091.
- (45) Braga, D.; D'Addari, D.; Polito, M.; Grepioni, F. *Organometallics* **2004**, 23, 2810.
- (46) Braga, D.; Polito, M.; Braccacini, M.; D'Addario, D.; Tagliavini, E.; Proserpio, D. M.; Grepioni, F. *Chem. Commun.* **2002**, 1080.
- (47) Braga, D.; Polito, M.; Braccacini, M.; D'Addario, D.; Tagliavini, E.; Sturba, L.; Grepioni, F. *Organometallics* **2003**, 22, 2142.
- (48) Knapp, R.; Rehahn, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 425, 235.
- (49) Burnett, J. F.; Zahler, R. E. *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273.
- (50) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley: **1998**, p 33.
- (51) Duan, X.-F.; Li, X.-H.; Li, F.-Y.; Huang, C.-H. *Synthesis* **2004**, 16, 2614.
- (52) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- (53) Sonogashira, K. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- (54) Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.
- (55) Rausch, M. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127.
- (56) Wright, M. E. *Organometallics* **1990**, 9, 853.
- (57) Butler, I. R.; Wilkes, S. B.; McDonald, S. J.; Hobson, L. J.; Taralp, A.; Wilde, C. P. *Polyhedron* **1993**, 12, 129.
- (58) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst* **1997**, 30, 565.
- (59) Gelin, F.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3780.
- (60) Kasahara, A.; Izumi, T.; Yoshida, Y.; Shimizu, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1901.
- (61) Shimizu, I.; Kamei, Y.; Tezuka, T.; Izumi, T.; Kasahara, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 192.
- (62) Shimizu, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2023.
- (63) Inouye, M.; Hyodo, Y.; Nakazumi, H. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2704.
- (64) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- (65) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- (66) Costentin, C. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 564, 99.
- (67) Garcia-Yoldi, I. i.; Miller, J. S.; Novoa, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7124.
- (68) Garcia-Yoldi, I. i.; Miller, J. S.; Novoa, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 484.
- (69) Ding, C.-F.; Wang, X.-B.; Wang, L.-S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8633.

- (70) Alain, V. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 242, 43.
- (71) Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1278.
- (72) Monk, P. M. S. In *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4' bipyridine*; Wiley: **1998**, p 115.
- (73) Kosower, E. M.; Cotter, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5524.
- (74) Johnson, C. S. G. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 58.
- (75) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- (76) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- (77) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866.
- (78) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669.
- (79) Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384.
- (80) Monk, P. *Dyes Pigments* **1998**, 39, 125.
- (81) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43.
- (82) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 248.

Partie II

II.1 Electrosynthèse de porphyrines étendues par couplage anodique de synthons à base de pyrrole

II.1.1 Introduction

Les électrons peuvent être considérés comme des réactifs non polluants par excellence. Les processus qui mettent en jeu leur extraction par oxydation ou leur addition par réduction d'une molécule cible sont donc a priori très attractifs pour leur faible coût économique et leur respect de l'environnement. En choisissant convenablement le milieu électrolytique et le matériau d'électrode à laquelle va se dérouler le processus électrochimique, il est possible de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants ou de réducteurs chimiques potentiellement dangereux, moins sélectifs et plus chers que l'électron. Dans ce travail notre objectif est de démontrer ces avantages, en proposant des voies originales de synthèse de porphyrines étendues, synthèses qui font habituellement appel à des oxydants chimiques pour l'aromatization des intermédiaires réactionnels ou pour la condensation de monomères par couplage oxydant.

II.1.1.1 Généralités sur les porphyrines étendues et leur synthèse

Par rapport aux porphyrines, leurs molécules parentes, les porphyrines étendues constituent une classe particulière de macrocycles conjugués qui contiennent généralement un plus grand nombre de sous-unités pyrrole et/ou un plus grand nombre d'atomes de carbone pontants en position *méso*. Cette appellation inclut également des systèmes « analogues » à base de furane, thiophène ou de divers fragments dérivés du benzène (Figure 75).¹

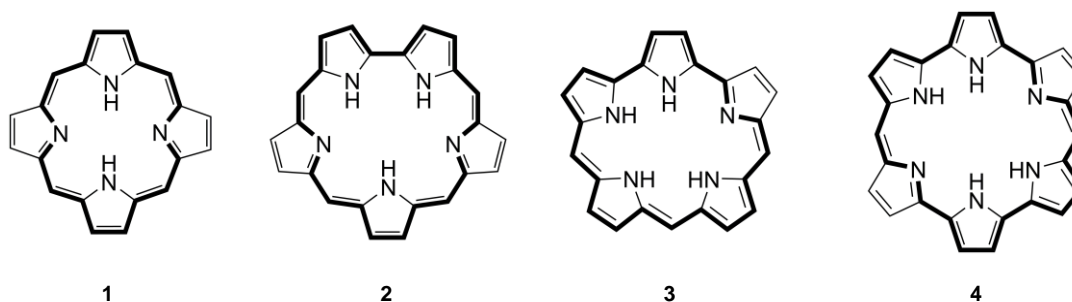


Figure 75 : représentation du macrocycle porphyrinique (1) et quelques exemples (2, 3 et 4) de porphyrines étendues à 5 et 6 noyaux pyrrole.¹

Le développement de la chimie des porphyrines étendues est relativement récent, mais l'intérêt potentiel de ces molécules a d'ores et déjà été clairement établi dans des domaines aussi divers que la thérapie photodynamique,² l'extraction et la détection d'anions ou de cations, ou l'électronique moléculaire.³⁻⁵

Un large éventail de porphyrines étendues peut être envisagé mais l'élaboration de tels systèmes de tailles, de propriétés et de topologies diverses est aujourd'hui encore largement limitée par des verrous d'ordre synthétique. Le défi réside donc dans le développement de nouvelles stratégies permettant d'améliorer les rendements de synthèse, généralement faibles ou très faibles (0 - 30%) pour les porphyrines et les systèmes étendus, ainsi que dans la construction de nouvelles architectures macrocycliques originales.

Le principal objectif de ce travail est de s'appuyer sur l'ingénierie électrochimique pour mettre au point de nouvelles voies efficaces de synthèse de macrocycles conjugués du type porphyrines étendues. Les quelques exemples représentés sur la Figure 75 montrent que l'élaboration de telles architectures va généralement s'opérer par la formation de plusieurs liaisons carbone-carbone entre noyaux pyrrole par couplage oxydant. Ces étapes clés sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre puisqu'elles requièrent l'identification de l'agent oxydant adapté à la synthèse d'un macrocycle donné. Ces réactions exigent souvent des conditions « extrêmes » et l'utilisation de réactifs corrosifs ou de catalyseurs métalliques chers et toxiques. En outre, la faible régiospécificité de ces réactifs conduit généralement à la formation de polymères ou de mélanges de produits complexes. Les couplages oxydants entre motifs aryle ont néanmoins été utilisés pour la préparation de nombreuses classes de composés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques,⁶ certains oligomères et analogues porphyriniques,^{3,7,8} ou pour la synthèse de produits naturels.⁹ On trouve également dans la littérature de nombreux exemples de couplage oxydatif entre fragments hétérocyclique qui reposent sur l'utilisation d'oxydants chimiques forts et/ou dangereux comme $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,¹⁰ SbCl_5 ,¹¹ I_2 ,¹² K_3FeCN_6 ,¹³ FeCl_3 ,¹⁴ NOPF_6 ,¹⁵ ou la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone.¹⁶ Ces réactions conduisent à la formation d'architectures macrocycliques ou d'oligomères avec des sélectivités et des rendements faibles.

II.1.1.2 Généralités sur l'oxydation de synthons pour la construction de macrocycles

Contrairement aux réactifs chimiques qui doivent souvent être testés de façon empirique pour effectuer une transformation donnée, les méthodes électrochimiques permettent de contrôler la réactivité des briques élémentaires utilisées dans la construction de ces macrocycles par le

choix de la tension appliquée, ainsi que l'avancement de la réaction par la maîtrise de la charge échangée. Cette flexibilité de la synthèse électrochimique présente un intérêt tout particulier dans la chimie du pyrrole, pour laquelle les réactions de couplage et les processus d'aromatisation nécessitent de fixer précisément les valeurs des potentiels d'oxydation qui dépendent essentiellement des caractéristiques électroniques et structurales des synthons utilisés.

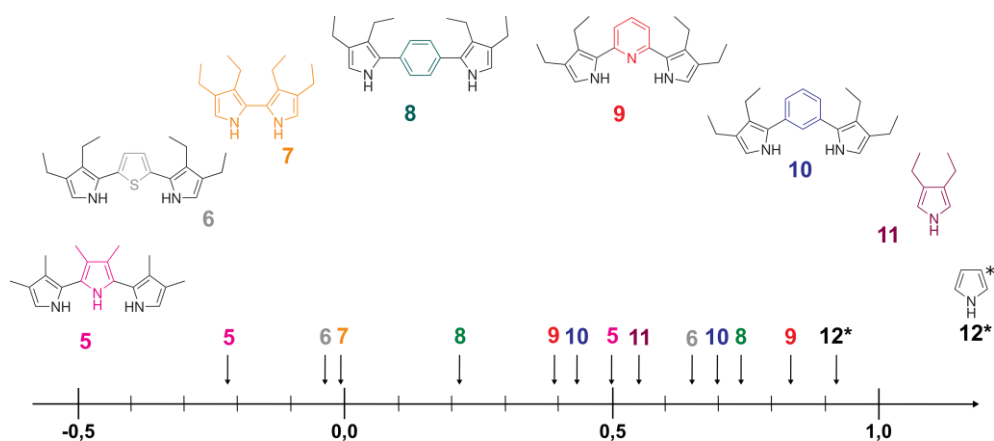


Figure 76 : potentiels d'oxydation de synthons à base de pyrrole dans le CH₂Cl₂ + TBAP (0,1 M), Pt, Ø = 2 mm, E_{pa} vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M). *¹⁷

La Figure 76 regroupe les potentiels d'oxydation (potentiel des pics d'oxydation, E_{pa} vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), mesuré par voltammétrie cyclique (CV) dans le dichlorométhane 0,1 M en TBAP de quelques briques élémentaires de taille et de nature diverses. D'une façon générale, les signatures électrochimiques des dérivés de type bipyrrole, ainsi que des systèmes comportant trois motifs aromatiques, sont comparables et caractérisées par deux processus d'oxydation irréversibles successifs généralement observés entre -0,3 et +1 V. Dans la série des dérivés à trois motifs (hétéro)aromatiques, la nature du cycle pontant les deux noyaux pyrrole terminaux a un effet très important sur les potentiels d'oxydation. La première oxydation du dérivé ponté par un noyau thiophène **6** est observée à un potentiel proche de 0 V alors que le composé ponté par un noyau benzène substitué en positions 1 et 3, **10** s'oxyde autour de +0,7 V. La délocalisation électronique plus importante dans l'isomère ponté par un noyau benzène substitué en positions 1 et 4, **8** s'accompagne d'une diminution significative du potentiel du pic d'oxydation correspondant, qui est observé vers +0,25 V. La substitution par des groupements donneurs de type alkyle, qui conduit à un enrichissement électronique du noyau pyrrole, s'accompagne logiquement d'une diminution du potentiel d'oxydation comme le montre la comparaison entre le potentiel d'oxydation du pyrrole **12** (+0,9 V) et celui de son dérivé 3,4-diéthyl-pyrrole **11** (+0,55 V).

La facilité de mise en œuvre et l'accès à une large gamme de potentiels d'oxydation bien contrôlés confèrent donc à l'oxydation électrochimique un réel avantage. La possibilité d'ajuster le potentiel d'électrode selon les caractéristiques électroniques des synthons étudiés permet également d'envisager une amélioration de la sélectivité des réactions de couplage et d'éviter la suroxydation et la dégradation des réactifs et des produits finaux.

II.1.1.3 Electroxydation et polymérisation du pyrrole et de ses dérivés

La réactivité électrochimique du pyrrole **12** a fait l'objet de nombreuses études. Il est bien établi que son oxydation électrochimique conduit à la formation de radicaux cations **12⁺** extrêmement réactifs qui subissent des réactions spontanées de couplage carbone-carbone (Figure 77). Cette réactivité particulière, également observée avec de nombreux dérivés du pyrrole et d'autres cycles et hétérocycles aromatiques comme le thiophène, le furane ou le benzène,^{15,18-25} a été largement exploitée pour générer des matériaux polymères, conducteurs ou non, en vue de leur application en électrocatalyse ou en analyse (Figure 77).^{26,27}

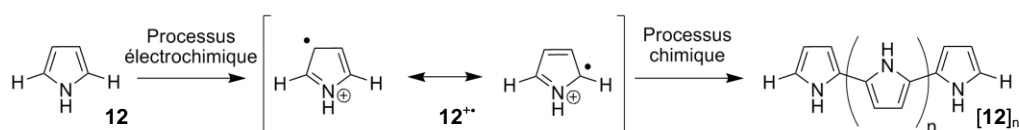


Figure 77 : formation du polypyrrole $[12]_n$ via des réactions chimiques de couplage C(2)-C(2) associées au transfert d'électron.

Le mécanisme détaillé de la polymérisation du pyrrole est encore aujourd'hui un sujet controversé.²⁸ La controverse réside principalement dans l'étape d'initiation qui peut procéder, selon les auteurs, par couplage de deux radicaux cations ou par couplage d'un cation radical et d'un pyrrole non-oxydé.²⁹ De nombreux facteurs expérimentaux tels que la nature de l'électrolyte, du solvant, la température et le pH peuvent influencer et orienter le mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole. Le mécanisme décrit par Diaz et ses collaborateurs³⁰ (Figure 78) fait cependant l'objet d'un consensus. Waltman et Bargon²⁰ ont confirmé ce mécanisme par des études théoriques sur la corrélation entre la réactivité et la densité d'électron non appariés des cations radicaux.

La première étape est un transfert d'électron, une oxydation centrée sur le noyau pyrrole, qui conduit à la formation à la surface de l'électrode du radical cation du monomère pyrrolique **12⁺**. Ce transfert d'électron étant plus rapide que la diffusion du monomère pyrrole de la solution vers la surface de l'électrode, au potentiel appliqué la majorité des molécules de monomère au voisinage de l'électrode se trouvent dans leur état oxydé **12⁺**. Il en résulte une forte concentration en radicaux cations, maintenue par la diffusion continue du monomère de

la solution vers l'électrode. Ces espèces radicalaires peuvent ensuite subir différentes réactions chimiques en fonction de leur réactivité. Les radicaux cations ayant une forte densité électronique en position α de l'atome d'azote peuvent dimériser par création d'une liaison C-C pour former un dication (Figure 78).

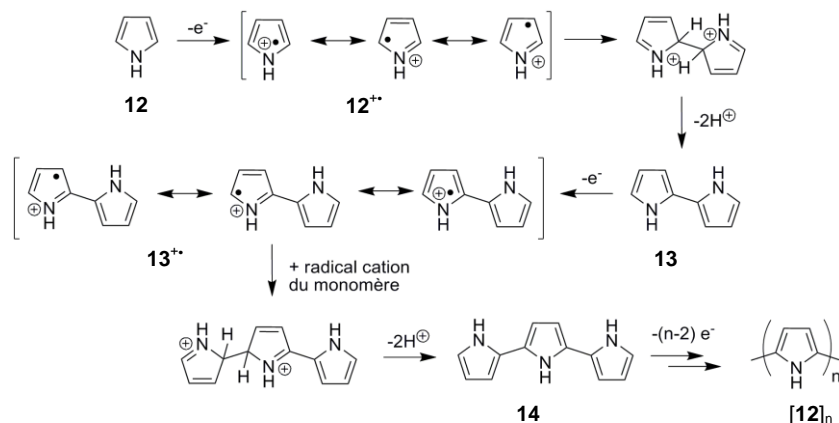


Figure 78 : mécanisme proposé pour l'électropolymérisation du pyrrole **12**.³⁰

L'étape suivante est la stabilisation de cette espèce par perte de deux protons pour former un dimère aromatique **13**. Le processus de polymérisation se poursuit par oxydation du bipyrrrole, qui est caractérisé par un potentiel d'oxydation inférieur à celui du monomère pyrrole dont il est issu. Les positions en α de l'atome d'azote dans le dimère sont également les positions les plus réactives qui permettent la formation de nouvelles liaisons C-C avec le radical cation du monomère pour former le trimère, appelé terpyrrrole **14**. Il faut par ailleurs souligner que l'accroissement progressif du nombre de motifs pyrrole dans l'oligomère entraîne non seulement un déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs moins positives, mais également une stabilisation des formes oxydées, conduisant donc à un affaiblissement de leur réactivité (Figure 79).³¹

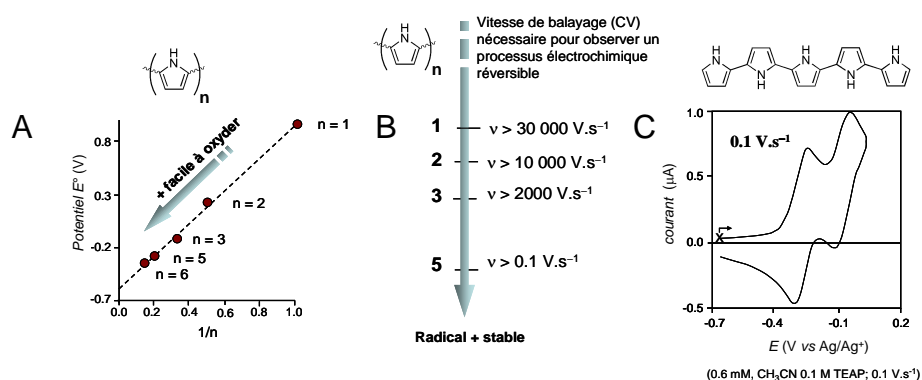


Figure 79 : (A) évolution du potentiel d'oxydation d'oligomères du pyrrole en fonction du nombre de motifs contenus dans l'oligomère, (B) vitesse de balayage (v) nécessaire en CV pour observer une vague d'oxydation réversible pour des oligomères à 2, 3 et 5 motifs pyrrole et (C) courbe CV enregistrée à $v = 0,1$ V.s⁻¹ pour l'oligomère à 5 pyrroles.^{31,32}

La polymérisation (polycondensation) se poursuit en suivant la même séquence : oxydation, couplage, déprotonation, jusqu'au polymère final qui forme un film physisorbé à la surface de l'électrode. En outre le polypyrrole est déposé à l'électrode sous forme oxydée et conductrice, la chaîne polymérique finale portant une charge positive pour 3 à 4 unités pyrrole.

II.1.1.4 Les rares exemples d'électrosynthèse de macrocycles par oxydation électrochimique de dérivés du pyrrole

L'électropolymérisation du pyrrole est une technique largement utilisée pour élaborer des matériaux d'électrode fonctionnels, la fonctionnalité pouvant être en particulier apportée par une substitution judicieuse du monomère pyrrole initial. Cette technique a été au contraire quasiment inexploitée pour initier et contrôler la formation de structures macrocycliques. L'utilité d'une telle approche a cependant été démontrée dans les années 90 par Smith et ses collaborateurs, qui ont décrit la première électrosynthèse de porphyrine **20** à partir d'un oligopyrrole de type *a,c*-biladiène totalement substitué **15**. Le schéma de cette électrosynthèse, représenté sur la Figure 80, montre que la macrocyclisation est possible en dépit de la présence d'un substituant en position α de l'atome d'azote sur le précurseur *a,c*-biladiène **15**. La synthèse est réalisée avec un rendement relativement important *via* la formation d'un intermédiaire de type phlorine **19** formé suite à l'élimination assistée d'un des substituants méthyle.³³⁻³⁷

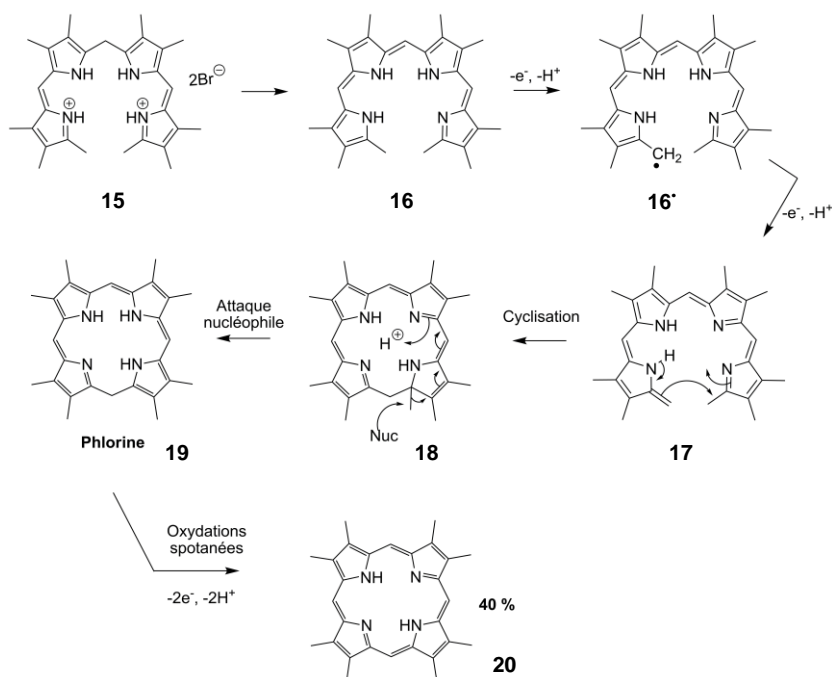


Figure 80 : première électrosynthèse d'une porphyrine à partir d'un précurseur biladiène **15**.³³

Plus récemment, Jouini et ses collaborateurs ont publié la cyclisation par voie électrochimique d'un hexapyrrolylbenzène stériquement contraint **21**. Le macrocycle attendu, formé par connexion directe de six noyaux pyrrole **22**, n'a pu être isolé mais a été identifié par spectrométrie de masse MALDITOF (Figure 81).³⁸

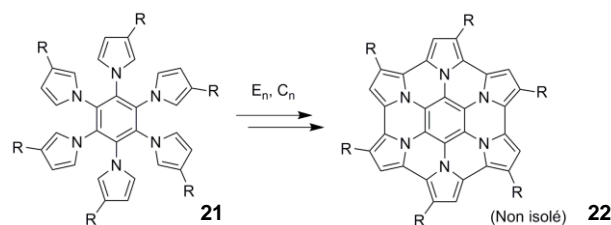


Figure 81 : électrosynthèse d'un cyclo[6]pyrrole par cyclisation d'un précurseur préorganisé **21** (R = H ou octyle).³⁸

C'est dans ce contexte que nous nous sommes attachés à démontrer l'intérêt des méthodes électrochimiques dans les synthèses multi-étapes de macrocycles conjugués à base de pyrrole, en élaborant des stratégies permettant d'orienter les réactions de couplage de type C(2)-C(2) vers des architectures cycliques bien définies, tout en évitant la polymérisation du pyrrole. Nous nous sommes principalement appuyés sur l'utilisation de briques élémentaires préorganisées et sur des effets de matrice (Figure 82).

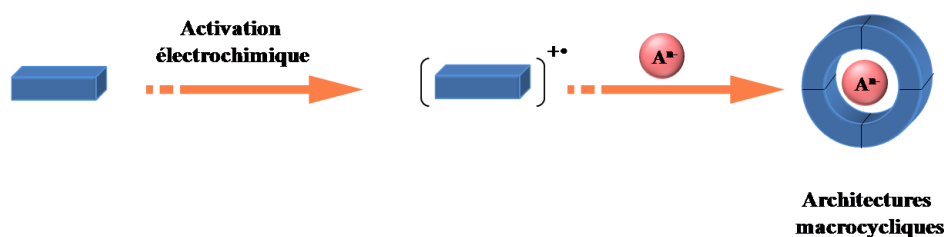


Figure 82 : représentation schématique de l'orientation du processus de couplage de dérivés de pyrrole pour former des macrocycles, gouverné par l'effet matrice de l'anion.

II.1.2 Electrosynthèse de l'isoaméthrine ou [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0)

La [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0) ou isoaméthrine [**24H₆**]Cl₂ (Figure 83) est une porphyrine étendue comprenant six noyaux pyrrole et deux positions *méso*. Cette molécule a des applications très intéressantes en détection colorimétrique de cations actinides à haute valence.³⁹ La dernière étape de la synthèse chimique de l'isoaméthrine consiste à traiter le précurseur hexapyrrolique linéaire [**23H₆**]Cl₂ avec un agent oxydant extrêmement puissant à base de chrome(+VI) dans l'acide trifluoroacétique pur (Figure 83).^{10,40} La préparation du

précurseur hexapyrrolique $[23H_6]Cl_2$ est relativement simple, mais toutes les tentatives pour développer des méthodes plus douces de cyclisation oxydante avaient jusqu'alors échoué. Notre objectif était donc de démontrer que cette transformation pouvait être accomplie dans des conditions plus douces et « vertes », par voie électrochimique.

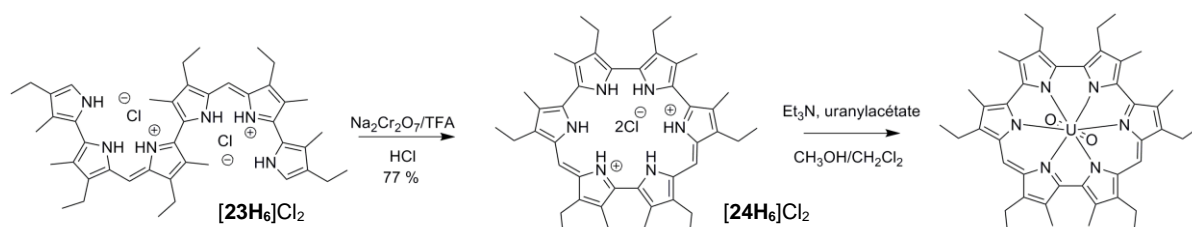


Figure 83 : synthèse chimique¹⁰ de l'isoaméthrine ($[24H_6]Cl_2$) et son application comme élément sensible d'un capteur à cations actinides.³⁹

II.1.2.1 Etude électrochimique de l'oxydation du précurseur hexapyrrolique

L'oxydation électrochimique du précurseur hexapyrrolique $[23H_6]Cl_2$ a été étudiée par CV dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3CN (90/10 v/v) en présence de perchlorate de tétra-*n*-éthylammonium (TEAP, 0,1 M). Au cours d'un balayage vers les potentiels positifs, le voltamogramme enregistré avec une vitesse de balayage de $0,1 V \cdot s^{-1}$ révèle une vague irréversible d'oxydation caractérisée par un potentiel de pic $E_{pa} = 0,55 V$ vs Ag/Ag^+ ($10^{-2} M$) (Figure 84). Cette vague est précédée d'un épaulement. L'augmentation de la vitesse de balayage jusqu'à $10 V \cdot s^{-1}$ ne permet pas d'observer de changement significatif de la forme de cette vague d'oxydation. Nous pouvons logiquement attribuer ce processus irréversible à l'oxydation de $[23H_6]Cl_2$ en un cation radical instable qui évolue rapidement par couplage d'atomes de carbone en position α du pyrrole.²⁹

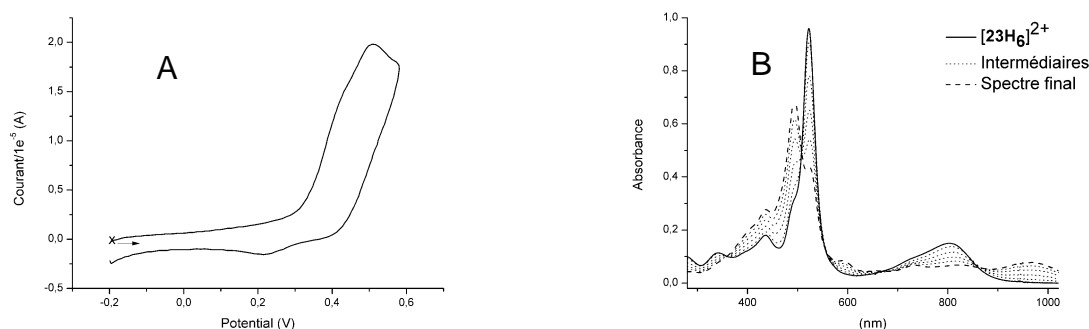


Figure 84 : (A) courbe de CV du composé $[23H_6]Cl_2$ ($1,15 \cdot 10^{-4} M$) en milieu CH_2Cl_2/CH_3CN (90/10 v/v) + TEAP (0,1 M) ; électrode de travail en platine $\varnothing = 5$ mm, 298 K, $\nu = 0,1 V \cdot s^{-1}$ et (B) évolution du spectre d'absorption UV-vis au cours de l'électrolyse exhaustive à 3 électrons/molécule de $[23H_6]Cl_2$, $1,5 \cdot 10^{-6} M$ dans le CH_2Cl_2/CH_3CN (90/10 v/v) + TEAP 0,1 M, 298 K, électrode de travail en platine ~ 10 cm², $E_{app} = 0,55 V$, durée d'électrolyse ~ 4 heures, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag^+ ($10^{-2} M$).

En dépit de la conjugaison importante et de la contribution électronique des groupements alkyle, l'hexapyrrole diprotoné $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$ est oxydé à un potentiel assez élevé par comparaison avec celui d'oligomères plus courts comme le bipyrrrole ou le terpyrrole, qui s'oxydent à des potentiels inférieurs à 0 V (Figure 76).^{41,42} Une telle différence peut être attribuée à la protonation des deux fonctions imines dans $[23\text{H}_6]^{2+}$, qui diminuent la densité électronique dans cette structure. Cette protonation explique également l'irréversibilité du transfert d'électron observée jusqu'à des vitesses de balayage relativement élevées ($10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce comportement contraste avec celui du terpyrrole dont la vague d'oxydation présente une amorce de réversibilité dès que la vitesse de balayage atteint $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, ou encore avec celui du pentapyrrole qui est caractérisé par deux vagues d'oxydation monoélectroniques réversibles observables à une vitesse de balayage de seulement $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 79C).³¹ L'augmentation de la longueur de la chaîne entraîne donc bien une stabilisation des formes oxydées, mais la protonation a logiquement un effet inverse en déplaçant le potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives et en déstabilisant les espèces électrogénérées. Il faut néanmoins souligner que le potentiel d'oxydation de l'oligomère $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$ ne justifie pas a priori l'utilisation d'un oxydant aussi puissant que $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour effectuer la conversion « chimique » de $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$ en $[24\text{H}_6]\text{Cl}_2$.¹⁰

II.1.2.2 Etude spectroélectrochimique de l'électrosynthèse de l'isoaméthrine

La possibilité de convertir $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$ en $[24]$ hexaphyrine(1.0.1.0.0.0), $[24\text{H}_6]\text{Cl}_2$ par voie électrochimique a dans un premier temps été testée par spectroélectrochimie. Le choix de l'électrolyte support, introduit en grande quantité dans la solution d'étude, a été guidé par des contraintes d'ordre expérimental. En effet, pour permettre son élimination aisée en fin d'électrolyse par simple lavage, le sel support devait être à la fois soluble dans le dichlorométhane et dans l'eau. Par ailleurs, le choix de l'anion introduit est également important puisque il est susceptible d'orienter la réaction de couplage par effet de matrice. Compte tenu de ces différentes contraintes, plusieurs expériences ont été réalisées avec divers électrolytes supports tels que l'hydrogénosulfate de tétra-*n*-butylammonium (TBAHSO₄), le nitrate de tétra-*n*-butylammonium (TBANO₃), le chlorure de tétra-*n*-butylammonium (TBACl), le trifluorométhane sulfonate de tétra-*n*-butylammonium et le perchlorate de tétra-*n*-éthylammonium (TEAP). Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le dichlorométhane en présence de perchlorate de tétra-*n*-éthylammonium (0,1 M).

L'électrolyse exhaustive du précurseur linéaire $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$ a été réalisée sous atmosphère contrôlée (boîte à gants) dans une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes,

l'électrode de travail étant une grille de platine d'environ 10 cm². L'évolution du spectre d'absorption UV-vis de la solution a été suivie *in situ* et en continu avec une sonde UV-vis introduite dans la cellule. Le spectre UV-vis de l'hexapyrrole linéaire présente une bande de type Soret à 525 nm ($\epsilon = 86000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et une bande plus large et moins intense vers 800 nm ($\epsilon = 10000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 84B). Lorsque le potentiel de l'électrode de travail est fixé à 0,55 V, l'intensité de ces signaux diminue progressivement au profit d'une bande intense vers 497 nm ($\epsilon = 59000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et d'une bande large dans le proche infra-rouge (970 nm). La solution change progressivement de couleur au cours de l'électrolyse en passant de rouge bordeaux à marron. Le spectre d'absorption n'évolue plus de manière significative après consommation d'une charge correspondant approximativement au transfert de trois électrons par molécule d'hexapyrrole linéaire.

Après électrolyse, cette solution a ensuite été traitée par un simple lavage avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Ce processus permet d'éliminer le sel support et d'isoler les produits très colorés à base de pyrrole, insolubles dans l'eau, par simple filtration. L'analyse par chromatographie sur couche mince de silice du solide résiduel a permis d'évaluer le nombre et la nature des produits d'électrolyse. La présence du dérivé cyclique [24H₆]Cl₂ dans les produits de réaction a été confirmée par comparaison avec les caractéristiques du produit de référence obtenu par voie chimique et fourni par l'équipe de J. L. Sessler. ($\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$, $\epsilon = 59000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $R_f = 0.65$ dans CH₂Cl₂/CH₃OH = 99,4/0,6 v/v).⁴³ En plus de la nature de l'électrolyte, il s'est avéré que le contrôle de la charge électrique passée au cours de l'électrolyse est un paramètre essentiel, influant sur le nombre et la proportion relative des produits de réaction. Nous avons ainsi constaté que la consommation totale du produit de départ nécessite une charge d'oxydation équivalente à 2,5 électrons par molécule de précurseur [23H₆]²⁺.

II.1.2.3 Electrosynthèse de l'isoaméthrine à l'échelle préparative

Cette électrolyse a été reproduite sur une quantité plus importante de produit de départ afin de caractériser le ou les produits formés après purification du mélange réactionnel. L'électrolyse en mode potentiostatique ($E_{\text{app}} = 0,55 \text{ V}$, 55 cm²) d'une solution de [23H₆]Cl₂ à une concentration de $5\cdot 10^{-3} \text{ M}$ conduit, après évaporation, à un solide brut qui, après lavage et filtration, a été purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂/CH₃OH = 100/0 à 99,4/0,6 v/v). Le produit majoritaire, de couleur marron, présente un R_f de 0,65 ainsi qu'un spectre d'absorption UV-vis identique à celui du produit attendu [24H₆]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$, $\epsilon = 59000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'analyse par spectrométrie de masse en mode d'ionisation

chimique (DCI) a permis de confirmer la cyclisation intramoléculaire avec l'observation d'un pic à $m/z = 667,45$ correspondant à l'espèce monoprotée $[24H_5]^+$.

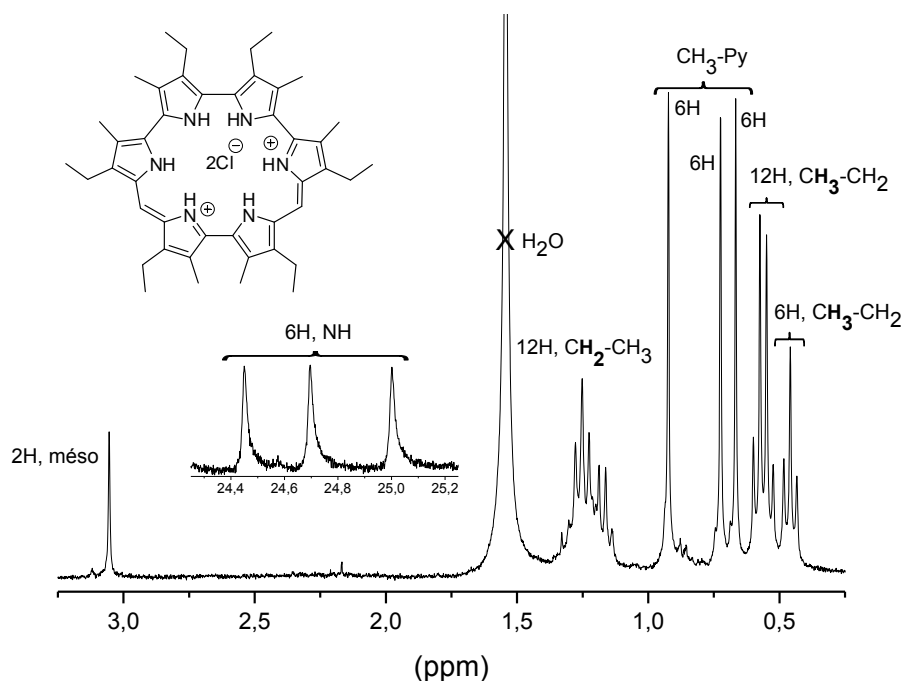


Figure 85 : spectre RMN 1H de l'isoaméthrine $[24H_6]Cl_2$ électrogénérée (300 Mz, $CDCl_3$, 298 K).

Le spectre de RMN 1H enregistré dans $CDCl_3$ est également identique à celui du produit de référence, présentant en particulier entre 24,4 et 25 ppm les 3 pics de résonance attribués aux 6 protons NH, ainsi que ceux des protons en position *méso* vers 3,1 ppm (Figure 85). Les trois singulets entre 0,65 et 0,95 ppm, d'intensité relative 6, sont attribués aux substituants méthyle des unités pyrrole, tandis que le multiplet à 1,25 ppm d'intensité relative 12 correspond aux groupements $-CH_2-$ des fonctions éthyle et les résonances entre 0,4 et 0,65 ppm aux groupements $-CH_3$ de fonctions éthyle (Figure 85).

Le rendement chimique global de cette cyclisation intramoléculaire par voie électrochimique est comparable à celui obtenu dans le TFA en utilisant le Cr(+VI) comme agent oxydant.¹⁰ Il faut souligner que ce rendement varie entre 64% et 56% pour une charge d'oxydation équivalente comprise entre 2,5 et 3 électrons par molécule de précurseur linéaire $[23H_6]^{2+}$. L'évolution du spectre UV-vis en cours d'électrolyse de $[23H_6]Cl_2$ révèle des points isosbestiques bien définis suggérant une transformation quantitative du réactif en un produit unique (Figure 84B). L'analyse du spectre final à l'issue de l'électrolyse montre en outre que le réactif a été entièrement consommé. Le fait que le rendement chimique ne soit pas quantitatif a donc été attribué à une dégradation du produit au cours du traitement de la solution électrolysée et/ou de la purification sur colonne de silice.

II.1.2.4 Etude spectroélectrochimique de la [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0)

L'activité électrochimique de la [24]hexaphyrine(1.0.1.0.0.0) $[24\text{H}_6]\text{Cl}_2$ a été étudiée par CV dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} = 90/10$ (v/v) en présence de TEAP (0,1 M). Lors d'un balayage vers les potentiels positifs, le voltamogramme enregistré avec une vitesse de balayage en potentiel de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ présente deux processus d'oxydation monoélectroniques (déterminé par coulométrie) à respectivement $E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$ et $E_{\text{pa}} = 0,75 \text{ V}$. En outre le balayage vers les potentiels négatifs met en évidence une vague cathodique monoélectronique à $E_{\text{pc}} = -0,82 \text{ V}$ (Figure 86A).

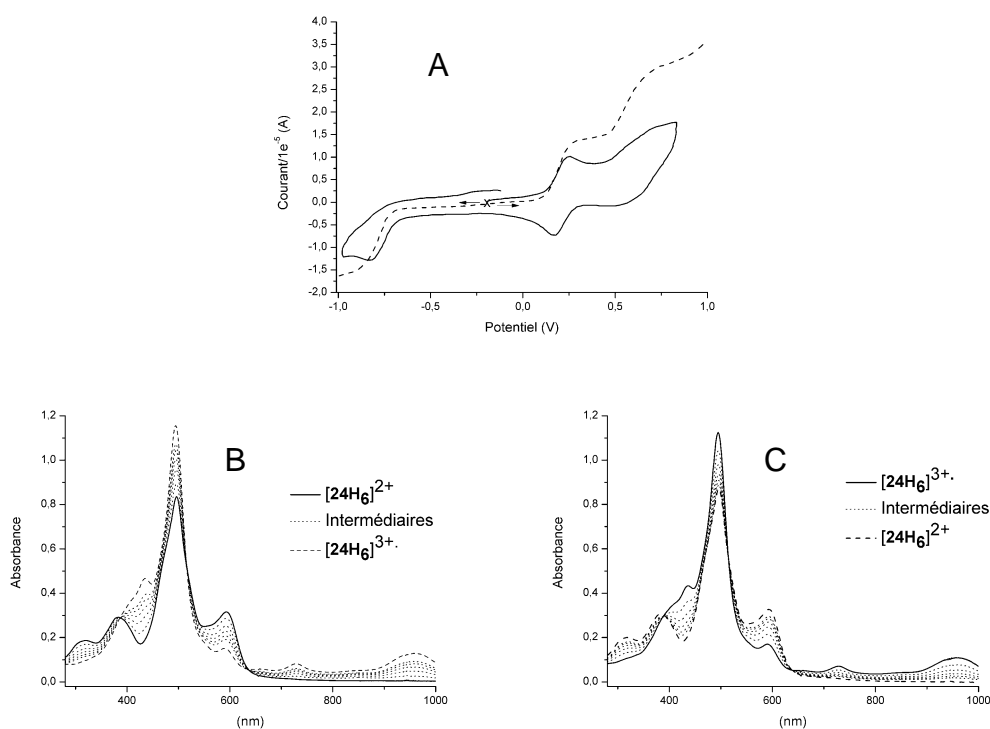


Figure 86 : (A) courbe de CV (trait plein) et courbe de voltammétrie sur électrode à disque tournant (EDT, trait pointillé) de $[24\text{H}_6]^{2+}$, $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (90/10 v/v) + TEAP (0,1 M), E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), 298 K, CV : électrode de travail en platine $\text{Ø} = 5 \text{ mm}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; EDT : électrode de travail en carbone $\text{Ø} = 3 \text{ mm}$, $\nu = 0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 550 tours/min ; (B) évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives à un électron/molécule de $[24\text{H}_6]^{2+}$, $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (90/10 v/v) + TEAP (0,1 M), 298 K, électrode de travail en platine, $E_{\text{app}} = 0,25 \text{ V}$, durée d'électrolyse $\sim 45 \text{ min}$, et (C) évolution du spectre d'absorption UV-vis de la solution au cours de la réduction retour à un électron/molécule, $E_{\text{app}} = 0 \text{ V}$, durée d'électrolyse $\sim 1 \text{ heure}$, sonde UV-vis immergée, $l = 1 \text{ mm}$.

Seule la première oxydation apparaît réversible à l'échelle de temps de la CV. Pour étudier la réversibilité du processus redox et la stabilité des espèces électrogénérées sur une échelle de temps plus longue, nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption UV-vis d'une solution de $[24\text{H}_6]^{2+}$ au cours d'une électrolyse en mode potentiostatique à $E_{\text{app}} = 0,25 \text{ V}$ (Figure 86A et 86B) suivie d'une réduction exhaustive retour à $E_{\text{app}} = 0 \text{ V}$ de la solution

oxydée (Figure 86C). L'oxydation à un électron de $[24\text{H}_6]^{2+}$ s'accompagne d'une modification des caractéristiques spectroscopiques de la solution avec une augmentation de l'intensité de la bande centrée vers 497 nm ($\epsilon = 81500 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et l'apparition d'un signal peu intense vers 950 nm ($\epsilon = 9100 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui était également observée lors de l'électrolyse du produit linéaire $[23\text{H}_6]\text{Cl}_2$. La réduction retour à un électron/molécule de l'espèce électrogénérée permet de restaurer le spectre initial de l'hexaphyrine $[24\text{H}_6]^{2+}$ (Figure 86C). L'oxydation de $[24\text{H}_6]^{2+}$ conduit donc à la formation de l'espèce radicalaire oxydée $[24\text{H}_6]^{3+\bullet}$ qui est stable à l'échelle de temps de la synthèse électrochimique.

II.1.2.5 Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre donc que l'électrolyse peut remplacer de manière très efficace les méthodes classiques chimiques pour réaliser un couplage de type C-C. Ces couplages sont alors réalisés dans des conditions plus douces que celles généralement utilisées dans les procédés chimiques. Dans le cas particulier de la [24]hexaphyrine le mélange TFA/ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a été remplacé par une simple électrolyse dans le dichlorométhane.

II.1.3 Electrosynthèses de cyclo[n]pyrroles assistées par effet gabarit

Les cyclo[n]pyrroles appartiennent à une nouvelle classe de porphyrines étendues qui ne possèdent pas d'atome de carbone entre les sous-unités pyrrole du macrocycle. Le cyclo[8]pyrrole, constitué de huit hétérocycles connectés en position C2-C2', a été synthétisé en 2002 par couplage oxydant de quatre sous unités bipyrrrole.⁴⁴ Cette approche est innovante car elle remplace les stratégies classiques de cyclisation type Rothemund, MacDonald ou McMurry qui se déroulent généralement avec des rendements très limités.^{45,46} Jusqu'à présent, seuls trois dérivés de type cyclo[n]pyrrole (avec $n = 6, 7, 8$) ont été décrits dans la littérature.^{14,44} Il faut également souligner que des macrocycles de plus grande taille à base de thiophène (cyclo[n]thiophène avec $n = 12, 16$ et 18) avaient été obtenus dès 2000 par Bäuerle et ses collaborateurs à partir des unités terthiophène-diynes en utilisant une procédure améliorée de couplage type Elington–Glaser.⁴⁷

La première synthèse électrochimique d'un cyclo[n]pyrrole a été réalisée en 2006 dans notre laboratoire par couplage anodique du 3,3',4,4'-tetraéthyl-2,2'-bipyrrrole **7**.⁴⁸ Cette stratégie a permis d'obtenir dans des conditions douces un macrocycle à huit pyrroles avec un très bon rendement (70%) (Figure 87). Le cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$ électrogénéré a été caractérisé par

spectrométrie de masse, RMN et, à l'état solide monocristallin, par diffraction des rayons X. Le spectre de RMN ^1H enregistré dans CDCl_3 de cette espèce aromatique est très simple en raison de sa très grande symétrie (D_{8h} en solution). Le fort courant de cycle entraîne le déblindage des signaux des protons NH internes vers 1 ppm (intensité relative de 8) et le blindage des signaux attribués aux groupements éthyle. Un triplet à 4,5 ppm et un pic large à 2,2 ppm d'intensité relative 32 et 48 respectivement sont attribués aux groupements éthylène et méthyle des fonctions alkyle. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que le macrocycle adopte une conformation relativement plane avec un ion sulfate, provenant de l'électrolyte support, maintenu au centre de la cavité par complexation par huit liaisons hydrogène (Figure 87B et 87C)

Il convient de souligner que le macrocycle à huit pyrroles est le seul produit d'électrolyse, alors que la synthèse chimique, par oxydation du bipyrrole **7** par FeCl_3 (0,1 M) en milieu acide chlorhydrique concentré (1 M), conduit à un mélange de cyclo[6] ($[\mathbf{25H}_6]^{2+}$), cyclo[7] ($[\mathbf{26H}_7]^{2+}$) et cyclo[8]pyrrole ($[\mathbf{27H}_8]^{2+}$) (Figure 88).¹⁴

Ces résultats préliminaires encourageants obtenus au laboratoire nous ont donc conduit à étudier l'effet gabarit de l'électrolyte sur le processus de macrocyclisation et à étendre cette stratégie en utilisant le synthon **11** contenant un seul noyau pyrrole (Figure 88).

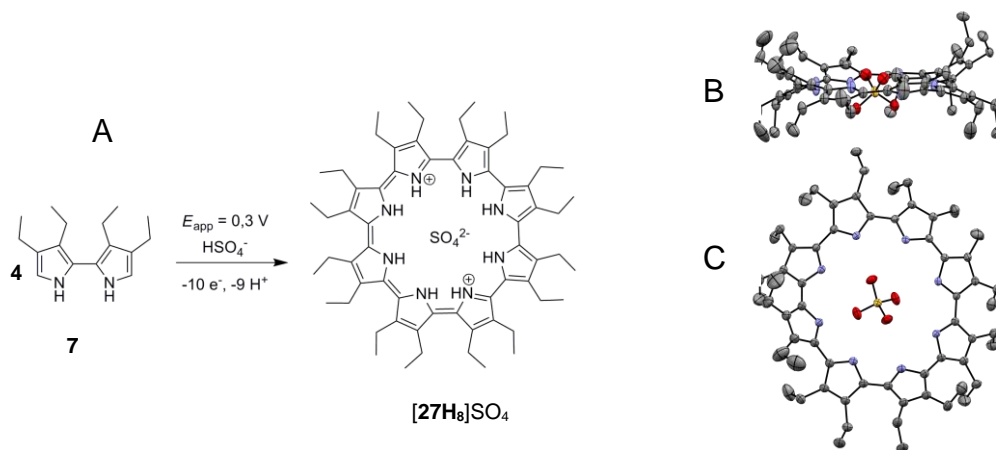


Figure 87 : (A) électrogénération du cyclo[8]pyrrole ($[\mathbf{27H}_8]^{2+}$) par couplage anodique de quatre unités bipyrrole **7**.⁴⁸ Structures RX du cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$, vue de coté (B) et vue de dessus (C).

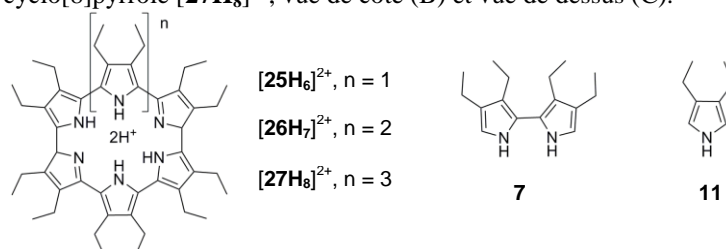


Figure 88 : structures de cyclo[n]pyrroles et de « briques élémentaires » à base de pyrrole.

II.1.3.1 Synthèse du cyclo[8]pyrrole par oxydation électrochimique du 3,3',4,4'-tetraéthyl-2,2'-bipyrrole

II.1.3.1.1 Influence de la nature de l'électrolyte support

Dans les travaux préliminaires du laboratoire,⁴⁸ l'influence de la nature de l'anion sur le processus de cyclisation du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ n'avait pas été étudiée, même si son possible rôle dans le contrôle topologique de la formation des macrocycles avait été évoqué. Cette hypothèse était confortée par la diminution importante du rendement en cyclo[8]pyrrole qui avait été observée lorsque H₂SO₄ était remplacé par HCl dans la synthèse « chimique » du cyclo[8]pyrrole.¹⁴ Le principal objectif de l'étude décrite dans ce paragraphe a donc été d'évaluer l'effet de l'électrolyte sur la conversion électrochimique du bipyrrole **7** en cyclo[n]pyrroles.

L'influence de la nature de l'anion de l'électrolyte sur le comportement électrochimique du bipyrrole **7** est clairement mise en évidence par CV, comme le montre les voltamogrammes de la Figure 89 enregistrés en présence d'anions bromure et tétrafluoroborate utilisés comme électrolytes.

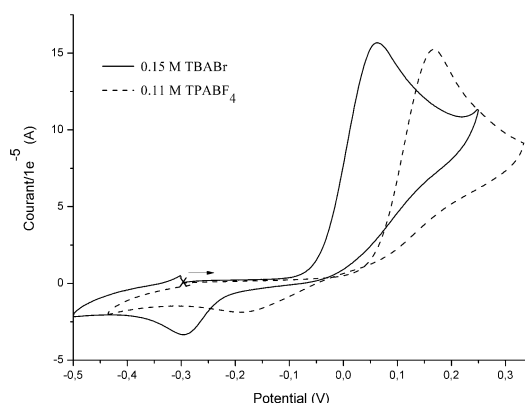


Figure 89 : courbes CV du bipyrrole **7**, $1,5 \cdot 10^{-3}$ M dans CH₂Cl₂ + TBABr (0,1 M) (trait plein) et de TPABF₄ (0,1 M) (trait pointillé), E vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M), 298 K, électrode de travail en platine Ø = 2 mm, $v = 0,1$ V·s⁻¹.

L'allure générale des deux courbes de CV est inchangée mais le potentiel de pic d'oxydation irréversible du bipyrrole est déplacé d'environ +0,1 V quand on passe de Br⁻ à BF₄⁻. On retrouve cette différence sur la vague de réduction de faible intensité observée lors du balayage retour. Par analogie avec des travaux antérieurs réalisés sur des bipyrroles non alkylés, cette vague est attribuée à la réduction d'un radical cation de type quaterpyrrole électrogénéré lors du balayage aller.^{32,41}

L'influence des anions organiques et inorganiques sur la polymérisation du pyrrole a été étudiée par plusieurs auteurs.^{49,50} Il a en particulier été démontré que des anions « donneurs », tels que les tosylates, favorisent sa polymérisation en milieu aqueux *via* des processus en phase homogène impliquant la formation de paires d'ions renforcées par liaisons hydrogène.⁵¹ L'écart significatif mesuré entre les potentiels de pic d'oxydation (~0,1 V) du bipyrrrole en présence de Br⁻ et BF₄⁻ peut donc en partie être attribué à la complexation de l'anion de l'électrolyte par le bipyrrrole ou par sa forme cationique radicalaire électrogénérée.

Cet indice montrant l'existence d'une influence de l'électrolyte sur le processus d'oxydation du bipyrrrole nous a ensuite conduit à examiner l'évolution du rendement chimique d'électrosynthèse en cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ en fonction de la nature de l'électrolyte. Les résultats d'électrolyses de solutions de bipyrrrole **7** dans le dichlorométhane en présence de divers électrolytes supports sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Rendements chimiques (Rdt) de l'électrosynthèse^a du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺, rayons thermo-chimiques des anions.⁵²

Electrolyte support	Rdt (%)	Rayon de l'anion (nm)
TBAF	0	0,126
TBACl	17	0,168
TBABr	33	0,190
TBANO ₃	54	0,200
TPABF ₄	55	0,205
TBAHSO ₄	68	0,218
TEAClO ₄ ^b	11	0,225

^a : **7**, ~2,5·10⁻³ M dans CH₂Cl₂ (0,1 M) en sel support, électrode de travail en platine (55 cm²) ;

^b : **7**, ~2,5·10⁻³ M dans CH₂Cl₂/CH₃NO₂ 5/1 (v/v) TEAClO₄ (0,1 M) ;

TBA = tétra-*n*-butylammonium, TPA = tétra-*n*-propylammonium, TEA = tétra-*n*-éthylammonium.

Les rendements en cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ varient de 0% en présence de fluorure à près de 70% avec un sel d'hydrogénosulfate. Il faut par ailleurs souligner que la différence de rendement obtenu selon que l'électrolyte support est à base de chlorure ou d'hydrogénosulfate (rapport de 1 à 4) est comparable à celui observé dans le cas des synthèses « chimiques » réalisées en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré (rapport 1 à 3).^{14,44}

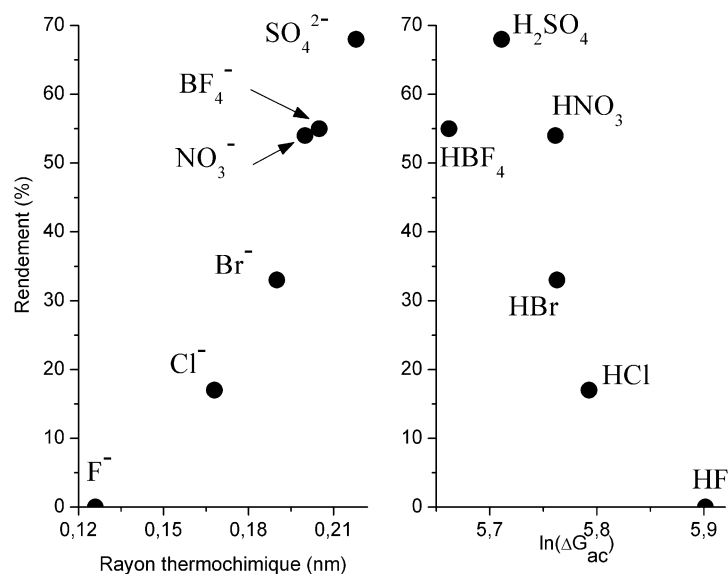


Figure 90 : rendements chimiques en cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$ obtenus par oxydation électrochimique du bipyrrole **7** en fonction de la taille⁵² et de la basicité de l'anion de l'électrolyte.⁵³⁻⁵⁵

Ses variations importantes de rendement suggèrent l'existence de réactions contrôlées en particulier par l'effet gabarit de l'anion.¹⁴ Cette hypothèse nous a conduit à tenter de corréler le rendement de cyclisation avec différents paramètres physico-chimiques tels que la taille et la basicité des anions utilisés. Malheureusement, les données expérimentales concernant les rayons ioniques des anions tels que BF_4^- et HSO_4^- sont rares. Nous avons donc choisi d'utiliser des données semi-empiriques calculées à partir de structures cristallographiques.⁵² L'évolution des rendements en cyclo[8]pyrrole $[26\text{H}_8]^{2+}$ en fonction de la taille⁵² et de la basicité de l'anion de l'électrolyte est représentée sur la Figure 90.

En accord avec les calculs théoriques réalisés par Tamm et ses collaborateurs qui prévoient que les oligomères dicationiques du pyrrole ont tendance à s'enrouler autour des anions,⁴⁰ ces représentations montrent que le rendement en cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$ augmente avec la taille de l'anion et que l'utilisation d'ions de tailles similaires, tels que le BF_4^- et NO_3^- , conduit à des rendements proches.

La basicité de l'anion est un autre paramètre important qui peut justifier l'évolution du rendement de cyclisation. A l'image de la structure à l'état solide monocristallin du cyclo[8]pyrrole (Figure 87B et 87C) ou de la fonction symport de la prodigiosine, oligomère naturel co-transporteur de protons et de chlorures dans les systèmes biologiques, il est bien établi que les macrocycles et les oligomères du pyrrole protoné peuvent complexer une large gamme d'anions.^{56,57} En règle générale, la force de la complexation augmente avec la basicité de l'anion, mais une basicité trop importante peut conduire à la déprotonation du récepteur à

base de pyrrole. Au cours de l'électrolyse les couplages successifs génèrent des protons au voisinage de l'électrode, mais l'utilisation d'un électrolyte basique contenant un anion tel que F^- , susceptible de former HF et F_2H^- en présence de protons,⁵⁸⁻⁶² peut être responsable d'une modification considérable, voire d'une inhibition de la réactivité des espèces radicalaires électrogénérées.^{29,63,64} Il est néanmoins particulièrement difficile d'évaluer la basicité des anions dans le dichlorométhane. Par conséquent, pour représenter l'évolution du rendement en cyclo[8]pyrrole $[27H_8]^{2+}$ en fonction de la basicité des anions (Figure 90), nous avons utilisé les acidités en phase gazeuse des acides conjugués correspondants, déterminés expérimentalement (HF, HCl, HBr) ou par calcul (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, HBF_4).⁵³⁻⁵⁵ La tendance générale de cette courbe est en accord avec une diminution du rendement avec la basicité croissante de l'anion. Cependant, l'utilisation de BF_4^- conduit à un rendement plus faible qu'en présence de HSO_4^- , qui est pourtant une base plus forte. Une autre singularité est observée avec les anions NO_3^- et Br^- , qui sont de basicités comparables mais qui conduisent à des rendements très différents. Cette tendance est néanmoins confirmée si on limite l'analyse aux trois halogénures qui présentent la meilleure corrélation entre rayon ionique et basicité.

II.1.3.1.2 Etude spectroélectrochimique de l'oxydation du bipyrrrole

La caractérisation spectroélectrochimique détaillée du processus d'oxydation du bipyrrrole a été réalisée en suivant *in situ*, par spectroscopie d'absorption UV-vis, l'électrolyse exhaustive du bipyrrrole **7** dans le dichlorométhane en présence de TBAHSO₄ (0,25 M) (Figure 91).

La signature spectroscopique de la solution contenant le bipyrrrole **7** évolue de façon notable dès le début de l'électrolyse avec l'apparition d'une bande fine à 425 nm ($\epsilon = 46000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et d'une autre, plus large, centrée vers 1000 nm ($\epsilon = 53000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). En fin d'électrolyse, une seconde bande d'absorption à 480 nm ($\epsilon = 35000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est observée alors que l'intensité du signal large dans le proche infra-rouge (vers 1000 nm) diminue au profit de deux nouveaux signaux intenses à 750 et 835 nm ($\epsilon = 70000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et respectivement $\epsilon = 76000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

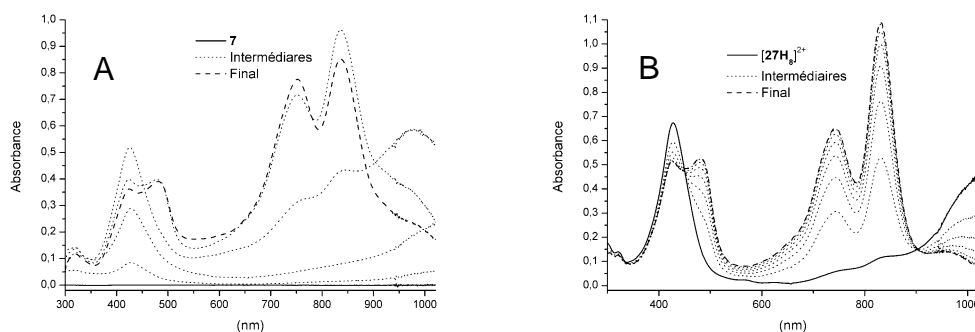


Figure 91 : évolution des spectres d'absorption UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives (A) à 3 électrons/molécule du bipyrrrole **7**, $5 \cdot 10^{-4}$ M, $E_{app} = 0,3$ V et (B) à un électron/molécule de $[27H_8]^{2+}$, $1,25 \cdot 10^{-4}$ M; $E_{app} = 0,2$ V, dans le $CH_2Cl_2 + TBAHSO_4$ (0,25 M), 298 K, électrode de travail en platine, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M).

Les espèces formées au cours de cette expérience ont pu être identifiées en comparant les spectres d'absorption UV-vis du cyclo[8]pyrrole $[27H_8]^{2+}$ isolé et de sa forme oxydée $[27H_8]^{3+}$ électrogénérée (Figure 91). En début d'électrolyse, le bipyrrrole **7** est transformé en cyclo[8]pyrrole $[27H_8]^{2+}$, caractérisé par les bandes d'absorption à 425 nm et 1000 nm. En fin d'électrolyse, les signaux observés sur la Figure 91A correspondent à ceux du produit d'oxydation du cyclo[8]pyrrole, $[27H_8]^{3+}$. Dans nos conditions expérimentales, aucune espèce intermédiaire n'a pu être mise en évidence au cours de l'électrolyse. Des résultats semblables ont par ailleurs été obtenus en utilisant une cellule spectroélectrochimique de type couche mince de trajet optique de 1 mm. Les spectres d'absorption UV-vis et leur évolution enregistrée au cours d'un balayage cyclique sur électrode de platine, pour des vitesses de balayage de $0,05$ à $0,5$ $V \cdot s^{-1}$, sont en effet comparables à ceux observés lorsque l'électrolyse est réalisée macroscopiquement dans une cellule électrochimique classique.

II.1.3.1.3 Discussion des résultats et proposition d'un mécanisme pour la formation du cyclo[8]pyrrole

Il est important de noter que le cyclo[8]pyrrole $[27H_8]^{2+}$ est le seul macrocycle isolé à partir de **7** par oxydation électrochimique. Plus précisément, les analogues cyclo[7]pyrrole $[26H_7]^{2+}$ ou cyclo[6]pyrrole $[25H_6]^{2+}$ n'ont jamais été isolés ni même détectés lors de nos expériences. Ce résultat est différent de celui obtenu lors de l'oxydation chimique du bipyrrrole **7** par $FeCl_3$ en milieu HCl 1 M, qui conduit à un mélange de cyclo[8]pyrrole $[27H_8]^{2+}$, cyclo[7]pyrrole $[26H_7]^{2+}$ et de cyclo[6]pyrrole $[25H_6]^{2+}$ isolés avec des rendements respectifs de 25, 5 et 15%.¹⁴ La formation de ces espèces est donc une conséquence directe des conditions expérimentales peu sélectives qui impliquent l'utilisation d'un milieu très acide (1 M HCl) et

de Fe(III), un oxydant relativement fort. Il faut souligner qu'en absence d'acide fort, cette oxydation chimique ne produit pas de dérivés macrocycliques. Néanmoins, il est difficile de déterminer si une forte concentration en protons est nécessaire pour moduler l'activité de l'oxydant à base de Fe(III) ou pour générer des intermédiaires protonés susceptibles de favoriser la cyclisation.

Par ailleurs, dans nos conditions, le rendement en cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ le plus élevé est obtenu avec un électrolyte organique à base d'hydrogénosulfate modérément acide (pK_a HSO₄⁻/SO₄²⁻ ~1.9) et, contrairement à la procédure chimique conduite dans un milieu biphasique à un pH stable, au cours de l'électrolyse la concentration en proton augmente régulièrement dans le milieu. Cette libération continue de protons est due aux couplages successifs entre noyaux pyrrole qui libèrent deux équivalents de protons par liaison carbone-carbone formée (Figure 92). Cette augmentation progressive de la concentration en protons va donc entraîner la protonation totale ou partielle des produits de réaction et déplacer de façon importante leurs potentiels d'oxydation vers des valeurs plus positives. L'effet de la protonation sur les propriétés électrochimiques des oligomères du pyrrole a été étudié récemment par Kadish et ses collaborateurs.⁶⁵ Ces travaux ont montré qu'un dérivé quaterpyrrole totalement substitué pouvait être protoné en présence de TFA dans le CH₂Cl₂ et que cette protonation entraîne un déplacement important de son potentiel d'oxydation vers des valeurs nettement plus positives ($\Delta E = +0,22$ V en présence de plus de 3000 équivalents d'acide dans le dichlorométhane). Néanmoins, la nécessité d'utiliser de fortes concentrations en acide pour réaliser le couplage n'est pas établie comme le montre notre approche électrochimique.⁶⁶

A partir de l'ensemble des données expérimentales de notre étude, il n'est pas possible de formuler avec certitude un mécanisme détaillé pour la formation du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺. Un mécanisme probable est néanmoins proposé sur la Figure 92. Sans ambiguïté, la première étape concerne l'oxydation irréversible du bipyrrole **7** pour former le radical cation **7⁺**. Le temps de vie du radical cation du bipyrrole ayant été estimé de l'ordre de la microseconde,³² on peut raisonnablement postuler que ce radical évolue ensuite spontanément pour former le quaterpyrrole **28** par couplage C-C et libération simultanée de deux protons. Des résultats antérieurs nous permettent d'établir que cet oligomère à 4 pyrroles **28** est à la fois plus facile à oxyder et beaucoup moins réactif que le bipyrrole de départ **7** (Figure 79).^{31,32} Hapiot et ses collaborateurs ont en effet démontré qu'un quaterpyrrole non substitué présente une vague d'oxydation réversible dès 0,1 V·s⁻¹, ce qui suggère que le temps de vie du radical

correspondant est de l'ordre de la seconde.³² Cette stabilisation, attribuée à une délocalisation électronique accrue, nous conduit donc à proposer que la dimérisation de **7^{•+}** pour former le quaterpyrrole **28** se produit plus rapidement que tous les processus concurrents potentiellement envisageables.

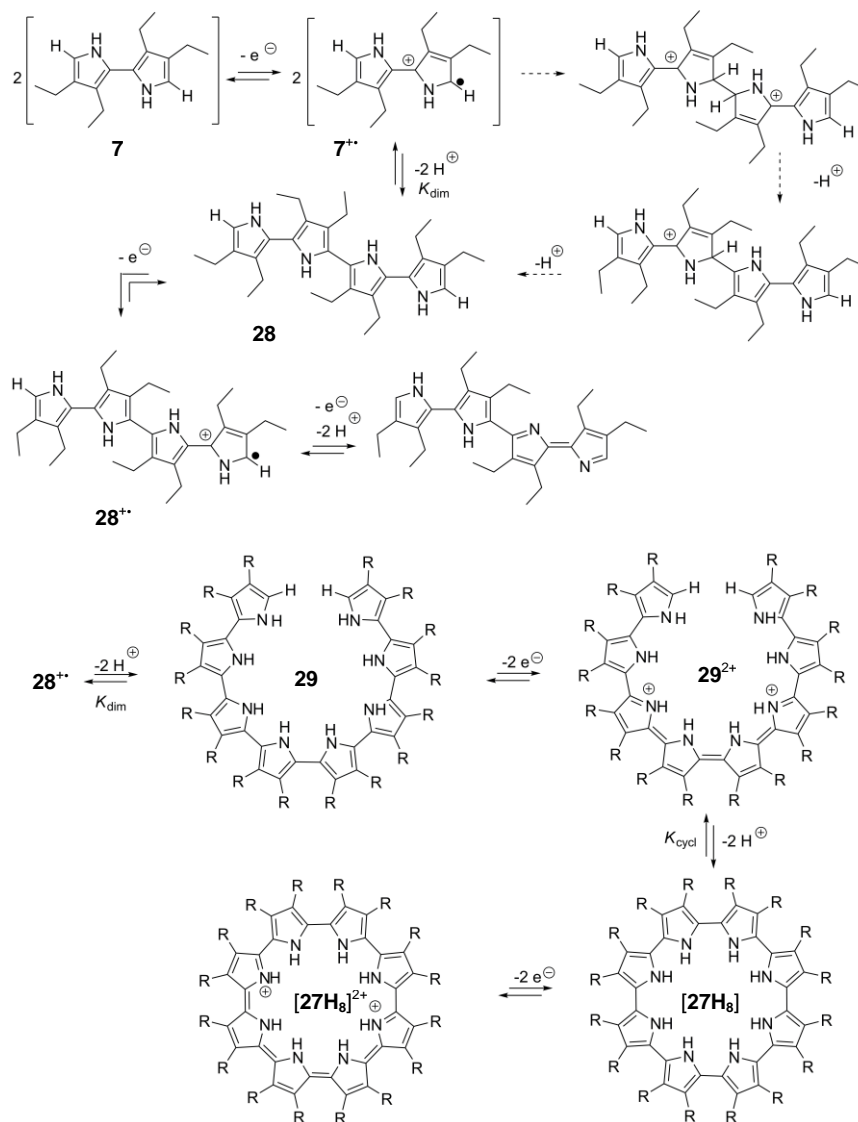


Figure 92 : mécanisme proposé pour la formation du cyclo[8]pyrrole **[27H₈]²⁺** à partir de quatre bipyrrole **7**. (R = éthyle)

Cette hypothèse, qui propose l'accumulation progressive de radicaux cations du quaterpyrrole dans le milieu au cours de l'électrolyse, permet d'expliquer la sélectivité de la cyclisation qui conduit exclusivement au macrocycle à 8 pyrroles. La différence de réactivité entre les radicaux cations du bipyrrole **7^{•+}** et du quaterpyrrole **28^{•+}** est en effet susceptible de favoriser la formation de quaterpyrrole **28** puis d'octapyrrole **29** au détriment d'oligomères à six pyrroles précurseurs de cyclo[6]pyrrole. Plusieurs chemins réactionnels menant au

cyclo[8]pyrrole peuvent ensuite être considérés à partir du quaterpyrrole **28** ou d'une de ses formes oxydées/protonées. Il est possible d'envisager la formation d'un intermédiaire de type π -dimère⁶⁷ dont la structure sandwich, résultant de l'association non covalente entre deux radicaux cations, favoriserait la cyclisation. Il est en effet établi que les radicaux cations d'oligomères du pyrrole ont tendance à former des π -dimères.^{41,68-71} L'hypothèse de l'intervention d'une telle espèce dans nos conditions d'électrolyse pour expliquer la formation de cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ comme seul produit macrocyclique reste cependant très discutable. En effet, la structure de ce π -dimère, guidée par des recouvrements orbitaux entre deux radicaux tétrapyrrole, avant sa transformation en dérivé cyclique, ne peut que difficilement rendre compte de l'effet de l'anion de l'électrolyte. Des études antérieures ont par ailleurs établi que les constantes de π -dimérisation des radicaux cations tétrapyrroliques sont relativement faibles ($\sim 70 \text{ M}^{-1}$ à 20 °C et $1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ à -35 °C dans le dichlorométhane), leur dimérisation n'étant observée qu'à des concentrations relativement fortes ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à température ambiante) ou à basse température ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ à -70 °C).^{41,68}

En conclusion, nous avons ouvert une nouvelle voie pour la macrocyclisation de bipyrrole par électrochimie, à température ambiante et dans des conditions douces. Un des paramètres essentiels fixant le rendement chimique est la nature de l'anion de l'électrolyte. Cette influence de la nature de l'anion rend compte d'un effet gabarit, même si le mécanisme exact de formation du cyclo[8]pyrrole à partir du bipyrrole reste à établir. A ce stade, la détection et l'identification d'espèces intermédiaires demeurent un défi. En effet à l'échelle de temps usuelle de la spectroélectrochimie, les cinétiques des réactions de couplage sont sans doute trop rapides pour permettre la mise en évidence de ces espèces.

Dans la continuité de ce résultat prometteur, nous avons ensuite examiné la possibilité d'électrogénérer le cyclo[8]pyrrole directement à partir du pyrrole, pour pouvoir s'affranchir de la synthèse du bipyrrole.

II.1.3.2 Synthèse de macrocycles par oxydation électrochimique du 3,4-diéthylpyrrole

II.1.3.2.1 Généralités

A ce jour, toutes les tentatives de synthèse du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ à partir du 3,4-diéthylpyrrole **11** par oxydation chimique ont échoué. Ces échecs sont vraisemblablement dus aux conditions dures (agents chimiques oxydants très forts et fortes concentrations d'acides) et peu sélectives mises en jeu pour oxyder un motif pyrrole en bipyrrole. Les résultats

encourageants décrits dans les paragraphes précédents nous ont conduit à considérer l'électrosynthèse de cyclo[n]pyrroles directement à partir de 3,4-diéthylpyrrole **11**. Une telle approche permettrait d'éviter la synthèse fastidieuse du bipyrrrole **7** obtenu en quatre étapes à partir de l'ester éthylique du 3,4-diéthylpyrrole.⁷²⁻⁷⁴ Il faut cependant souligner qu'une stratégie beaucoup plus directe de synthèse du bipyrrrole a récemment été décrite par Kita et ses collaborateurs⁷⁵ par couplage de deux synthons 3,4-diéthylpyrrole à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène et de bromotriméthylsilane. Les pyrroles β -alkylés dérivés de **11** sont néanmoins beaucoup plus faciles à préparer en grande quantité que les dérivés de type bipyrrrole **7**. Notons que, par analogie avec le pyrrole non substitué, les pyrroles β -alkylés ont été largement utilisés en tant que précurseurs de matériaux polymères.^{17,76-79}

II.1.3.2.2 Propriétés électrochimique du 3,4-diéthylpyrrole

Les propriétés électrochimiques du 3,4-diéthylpyrrole **11** ont dans un premier temps été étudiées par CV. En accord avec des travaux antérieurs,^{17,77-79} le comportement électrochimique du pyrrole **11** dans CH_2Cl_2 en présence de TBAHSO₄ (0,2 M) est caractérisé par une vague irréversible d'oxydation mal définie, à $E_{\text{pa}} = 0,95 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ (10^{-2} M) (Figure 93). Ce potentiel d'oxydation est nettement plus positif que celui mesuré dans les mêmes conditions pour le bipyrrrole **7** ($E_{\text{pa}} \sim 0,35 \text{ V}$), plus riche en électrons.

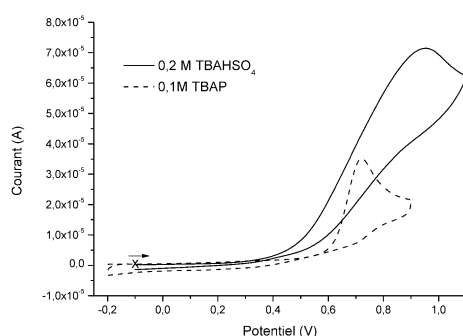


Figure 93 : courbes de CV du pyrrole **11**, $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAHSO}_4$ (0,2 M) (trait plein) et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAClO}_4$ (0,1 M) (trait pointillé), E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), 298 K, CV : électrode de travail en platine $\varnothing = 2 \text{ mm}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est important de noter que dans les conditions utilisées, concentration faible en pyrrole et milieu $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAHSO}_4$ (0,2 M), aucun indice expérimental ne permet de mettre en évidence le dépôt d'un film polymère conducteur sur l'électrode, même après des cycles répétitifs. L'irréversibilité de la vague d'oxydation du pyrrole **11** s'explique par la production de radicaux cations **11**^{•+}, qui évoluent rapidement vers des oligomères solubles par des

réactions spontanées de couplage. La différence assez importante entre les potentiels d'oxydation du pyrrole **11** selon la nature de l'anion de l'électrolyte, de 0,95 V en milieu CH_2Cl_2 et TBAHSO_4 et de 0,72 V en milieu dans CH_2Cl_2 et TBAClO_4 ⁸⁰ est comparable à ce qui a été observé dans le cas du bipyrrrole **7**. Nous avons donc été conduit à porter une attention particulière à la nature de l'électrolyte pour la formation directe du cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ à partir du pyrrole **11**.

II.1.3.2.3 Synthèse de macrocycles par oxydation électrochimique du 3,4-diéthylpyrrole

Des électrolyses exhaustives du pyrrole **11** ont été réalisées à la surface d'une grille de platine (55 cm^2) dans le dichlorométhane et en présence de TBAHSO_4 (0,2 M) comme électrolyte support. Deux gammes de concentrations en pyrrole ont été explorées. En effet, l'oxydation de **11** conduisant à la passivation de l'électrode de travail suite au dépôt de films très faiblement conducteurs,⁸⁰ nous avons cherché à minimiser la polymérisation. Par exemple, aux concentrations élevées en pyrrole **11** ($> 10 \text{ mM}$) la formation d'un film polymère insoluble sur l'électrode de platine est clairement visible. En revanche pour des concentrations relativement faibles en pyrrole **11**, partant d'un potentiel d'électrolyse de l'ordre de 0,4 V, correspondant au pied de la vague d'oxydation et en l'augmentant progressivement, sans toutefois dépasser des intensités de courant de l'ordre de $0,20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, il est possible de consommer totalement le pyrrole **11** mis en solution et de produire quasi-exclusivement des composés solubles. Dans ces conditions, deux produits ont pu être isolés et identifiés comme étant les cyclo[7]pyrrole $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$ et cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$. Malheureusement, les rendements chimiques en ces deux espèces sont inférieurs à 3%. Le meilleur rendement en cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ (2,5%) a été obtenu pour une charge totale passée correspondant à 1,5 équivalents d'électron par pyrrole. Dans le cas du cyclo[7]pyrrole $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$, le meilleur rendement (3%) a été obtenu pour une charge d'électrolyse correspondante à 0,5 électron par pyrrole. Toutes les tentatives pour augmenter ces rendements (changement de l'électrolyte, du solvant ou variation de température) ont échoué. Néanmoins, il est important de noter que nos études montrent pour la première fois la faisabilité de la synthèse de porphyrines étendues à partir d'un dérivé simple comme le pyrrole **11**.

Afin de déterminer l'origine de ces faibles rendements en cyclo[7]pyrrole $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$ et en cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$, nous avons examiné plus en détails la stabilité de leurs formes oxydées. Le Tableau 12 rassemble les potentiels d'oxydation et de réduction de ces deux composés, mesurés dans le dichlorométhane (0,1 M en TBAP).¹⁴

Tableau 12. Potentiels d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc})^a de cyclo[7]- [**26H₇**]²⁺ et cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺.

	cyclo[8]pyrrole ([27H₈] ²⁺)	cyclo[7]pyrrole ([26H₇] ²⁺)
E_{pa1}	0,08 V (1e ⁻)	0,037 V (1e ⁻)
E_{pa2}	0,35 V (1e ⁻)	-
E_{pc1}	-0,53 V (2e ⁻)	-0,41 V (1e ⁻)

^a: potentiels de pic mesurés par CV, concentration : $3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ M dans CH₂Cl₂ + TBAP (0,1 M), E vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M), 298 K, électrode de travail en platine Ø = 2 mm, $v = 0,1$ V·s⁻¹.

Le cyclo[8]pyrrole présente deux vagues d'oxydation monoélectroniques et réversibles (déterminé par coulométrie) (Tableau 12). Une électrolyse exhaustive du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺ au potentiel de 0,2 V s'accompagne de modifications profondes du spectre UV-vis de la solution (Figure 94). On observe l'apparition de bandes d'absorption intenses à 750 nm ($\epsilon = 45000$ L·mole⁻¹·cm⁻¹) et 835 nm ($\epsilon = 75000$ L·mole⁻¹·cm⁻¹), ainsi qu'une division de la bande de Soret à 425 nm (Figure 94A) en deux bandes distinctes situées à 425 nm ($\epsilon = 35500$ L·mole⁻¹·cm⁻¹) et 480 nm ($\epsilon = 36500$ L·mole⁻¹·cm⁻¹). Ce spectre est attribué à la forme oxydée du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]³⁺, espèce stable à l'échelle de temps de l'électrolyse, puisque l'électrolyse retour à 0 V permet de recouvrer quantitativement le spectre initial de [**27H₈**]²⁺.

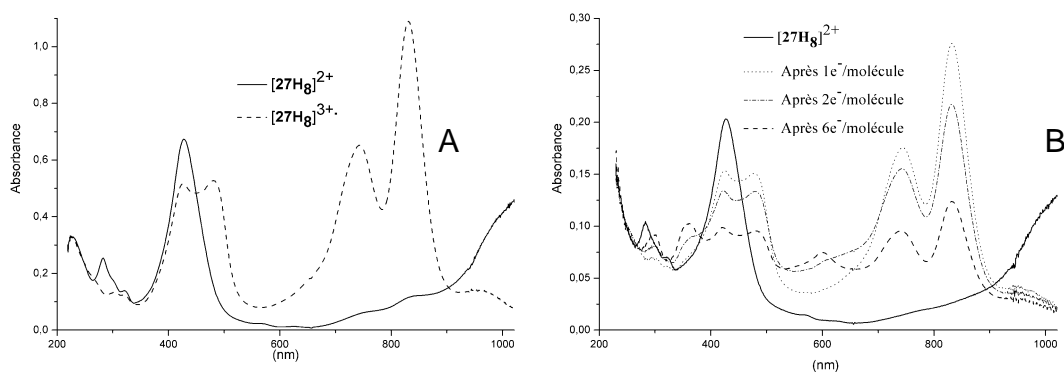


Figure 94 : (A) spectres UV-vis du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺, $1,45 \cdot 10^{-4}$ M dans CH₂Cl₂ + TBAHSO₄ (0,25 M) avant (trait plein) et après (trait pointillé) électrolyse exhaustive à un électron/molécule, $E_{app} = 0,2$ V et (B) spectres UV-vis au cours d'électrolyses exhaustives jusqu'à 6 électrons/molécule du cyclo[8]pyrrole [**27H₈**]²⁺, $4 \cdot 10^{-5}$ M dans CH₂Cl₂ + TBAHSO₄ (0,15 M), 298 K, $E_{app} = 0,53$ V, électrode de travail en platine, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag⁺ (10^{-2} M).

En réalisant l'électrolyse aller à un potentiel plus positif ($E_{app} = 0,53$ V) correspondant à la deuxième vague d'oxydation du cyclo[8]pyrrole, on attend le développement progressif de la

signature UV-vis de l'espèce doublement oxydée du cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{4+}$. Cependant, après le passage d'une charge correspondant à 2 électrons par molécule de $[27\text{H}_8]^{2+}$, le spectre UV-vis de la solution est toujours très proche de celui de l'espèce mono-oxydée $[27\text{H}_8]^{3+}$, car il présente des bandes intenses vers 750 et 835 nm⁴⁸ et seulement trois nouvelles bandes de faible intensité vers 300, 360 et 600 nm (Figure 94B). En poursuivant l'électrolyse jusqu'au passage d'une charge équivalente à 6 électrons par molécule, les caractéristiques spectroscopiques de l'espèce mono-oxydée sont encore clairement observables.

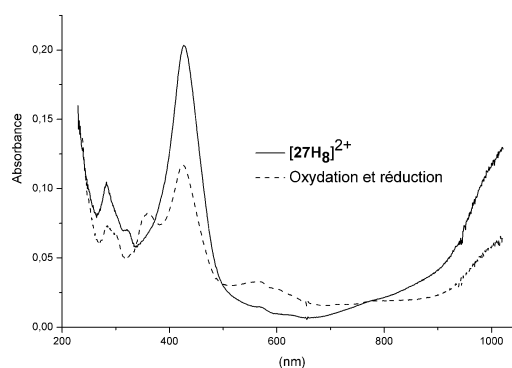


Figure 95 : spectres UV-vis du cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$, $1,45 \cdot 10^{-4}$ M dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAHSO}_4$ (0,25 M), avant et après un cycle oxydation ($E_{\text{app}} = 0,53$ V, $6 e^-/\text{molécule}$) – réduction exhaustive ($E_{\text{app}} = 0,1$ V), 298 K, électrode de travail en platine, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M).

Après électrolyse retour exhaustive à 0,1 V de la solution sur-oxydée, la comparaison entre les spectres UV-vis initial et final (Figure 95) suggère que seulement la moitié de la quantité initiale de cyclo[8]pyrrole est récupérée. Des produits de dégradation sont en outre clairement présents dans le milieu, comme le montre l'apparition de nouvelles bandes à 300, 360 et 600 nm. En résumé, seule la forme mono-oxydée du cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$ est stable à l'échelle de temps de l'électrolyse.

Des expériences similaires ont été menées avec le cyclo[7]pyrrole $[26\text{H}_7](\text{SO}_4)$. La Figure 96A montre l'évolution du spectre UV-vis d'une solution de cyclo[7]pyrrole $[26\text{H}_7]^{2+}$ au cours d'une électrolyse exhaustive effectuée à 0,4 V vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M). Comme lors de l'oxydation du cyclo[8]pyrrole $[27\text{H}_8]^{2+}$, la bande de Soret située initialement à 425 nm ($\epsilon = 44300 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) se sépare en deux signaux moins intenses qui apparaissent à 425 nm ($\epsilon = 30400 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 460 nm ($\epsilon = 28700 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁴⁸ Au début de l'électrolyse, l'épaule à 845 nm et la bande intense située à environ 950 nm disparaissent progressivement et deux nouvelles bandes, attribuées à l'espèce mono-oxydée $[26\text{H}_7]^{3+}$, se développent à 670 nm ($\epsilon = 20000 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 725 nm ($\epsilon = 37000 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cependant, à des temps d'électrolyse plus longs et passage de plus de 0,6 électron par

molécule, l'intensité de ces signaux commence à décroître et une nouvelle bande apparaît à 370 nm. Après avoir passé une charge équivalente à 1 électron par molécule, la solution est réduite exhaustivement à 0,1 V. La comparaison du spectre UV-vis final avec celui de la solution initiale montre qu'environ un tiers du cyclo[7]pyrrole $[26\text{H}_7]^{2+}$ de départ a été dégradé (Figure 96B). D'autre part, la bande à 370 nm est encore visible sous la forme d'un épaulement. Le cyclo[7]pyrrole mono-oxydé n'est donc pas stable à l'échelle de temps de l'électrolyse.

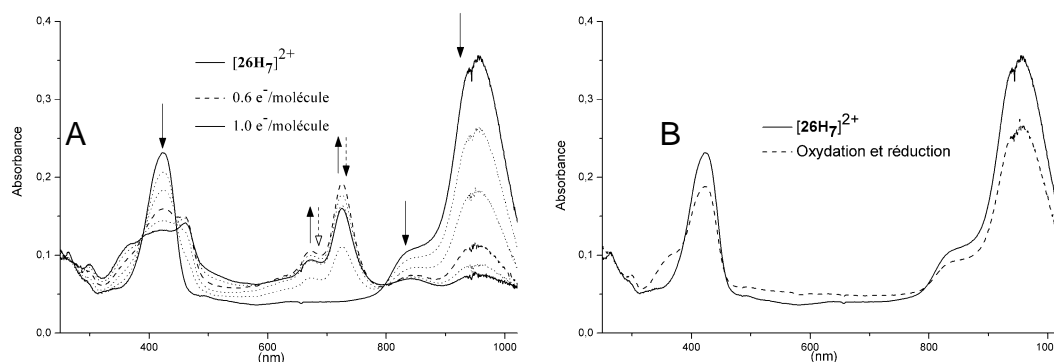


Figure 96 : (A) évolution des spectres UV-vis au cours d'électrolyse du cyclo[7]pyrrole $[26\text{H}_7]^{2+}$, $5 \cdot 10^{-5}$ M dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAHSO}_4$ (0,15 M), 298 K, électrode de travail en platine, $E_{\text{app}} = 0,4$ V et (B) comparaison des spectres UV-vis d'une solution de cyclo[7]pyrrole $[26\text{H}_7]^{2+}$ avant et après un cycle oxydation ($E_{\text{app}} = 0,4$ V, 1 e^- /molécule) - réduction exhaustive ($E_{\text{app}} = 0,1\text{V}$), sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M).

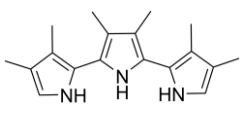
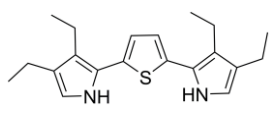
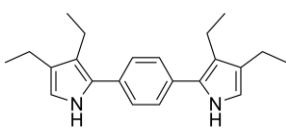
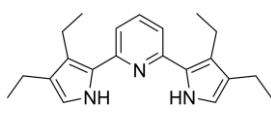
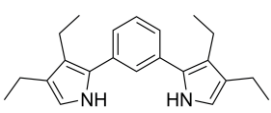
En conclusion, l'instabilité des formes oxydées du cyclo[8]pyrrole (à deux électrons) et du cyclo[7]pyrrole (dès le passage d'un premier électron) ne permet pas d'envisager une nette amélioration des rendements de production de ces espèces à partir du simple pyrrole dans la mesure où cette conversion électrochimique requiert l'application d'un potentiel d'oxydation au moins aussi élevé que celui de ces macrocycles. Ces expériences suggèrent que les macrocycles à 7 ou 8 pyrrole peuvent être dégradés dès leur formation par suroxydation dans le milieu électrolytique.

II.1.3.3 Oxydation électrochimique du 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène : vers de nouveaux macrocycles ?

Les résultats décrits dans les paragraphes précédents ont montré que l'électrochimie est un outil de choix qui permet d'accéder à des architectures macrocycliques, dans des conditions douces et avec des rendements comparables à ceux obtenus avec des méthodologies purement « chimiques », voir même améliorés. Nous avons également cherché à démontrer que cette approche pouvait permettre la formation de macrocycles originaux dont la synthèse ne peut pas être, ou n'a pas encore été réalisée en utilisant des stratégies classiques de synthèse. Notre

attention s'est portée sur des briques élémentaires à trois motifs dont les caractéristiques électrochimiques sont détaillées dans le Tableau 13. Tous ces précurseurs ont été synthétisés puis testés pour des synthèses chimiques de macrocycles dans le laboratoire de Jonathan Sessler à l'Université du Texas à Austin (USA). Toutes les tentatives de cyclisation avec des agents oxydants classiquement utilisés pour les couplages de type aryle-aryle se sont révélées infructueuses. Il faut par ailleurs souligner qu'à ce jour, aucun macrocycle de type cyclo[9]pyrrole n'a été décrit dans la littérature.

Tableau 13. Briques élémentaires à base de pyrrole, thiophène, pyridine ou benzène, et leurs potentiels d'oxydation^a (E_{pa}).

Brique élémentaire	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)
 (5)	-0,207	0,496
 (6)	0,023	0,706
 (8)	0,258	0,745
 (9)	0,468	0,942
 (10)	0,472	0,727

^a : $5 \cdot 10^{-4}$ M dans le CH_2Cl_2 + TBAP (0,1 M) ; électrode de travail en platine $\varnothing = 2$ mm, $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M).

Ces échecs nous ont amené à développer une approche électrochimique comparable à celle décrite pour l'électrosynthèse du cyclo[8]pyrrole [27H_8]²⁺ en considérant les synthons **5-10** du Tableau 13. Cependant, dans le cas du précurseur **8** l'orientation relative des deux noyaux pyrrole reliés par un cycle benzénique substitué en positions 1 et 4 est a priori peu favorable à la cyclisation. De même, il est probable que l'unité pyridine du composé **9** doit être assez basique pour déprotoner les radicaux cations électrogénérés et inhiber leur réactivité en couplage et cyclisation. Donc, parmi les espèces du Tableau 13 nous avons fait le choix de nous intéresser plus particulièrement au 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6**. En effet ce

composé, qui est oxydé à un potentiel proche de 0 V vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M), présente a priori des caractéristiques géométriques et électroniques adaptées à la formation, par couplages successifs, d'hétéro-porphyrines étendues à 6 ou 9 noyaux hétérocycliques de type cyclo[6] ou cyclo[9].

Les hétéro-porphyrines étendues sont définies d'une manière générale comme des macrocycles étendus pour lesquels au moins un noyau pyrrole a été substitué par un dérivé de type thiophène, furane, sélénophène, téllurophène, pyridine, ou encore par un benzène ou autre cycle carboné.⁸¹⁻⁸⁵ L'introduction de ces nouveaux motifs dans le squelette macrocyclique peut entraîner des changements importants de géométrie et/ou de propriétés électroniques et photochimiques.^{1,85,86}

La courbe de CV d'une solution de **6** dans le dichlorométhane en présence de TBAP (0,1 M) (Figure 97) présente deux vagues irréversibles d'oxydation ($E_{pa1} = 0,023$ V et $E_{pa2} = 0,706$ V vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M)), ainsi qu'une vague de réduction de plus faible intensité vers -0,4 V. Cette vague de réduction, observée à toutes les vitesses de balayage étudiées (entre 0,1 et 10 V·s⁻¹), est la contre partie cathodique de la première vague d'oxydation. Au cours de l'étude électrochimique d'un terpyrrole non substitué, une vague de réduction comparable avait été observée et attribuée à la réduction de la forme oxydée d'un oligomère à six pyrroles électrogénéré lors du balayage aller.³²

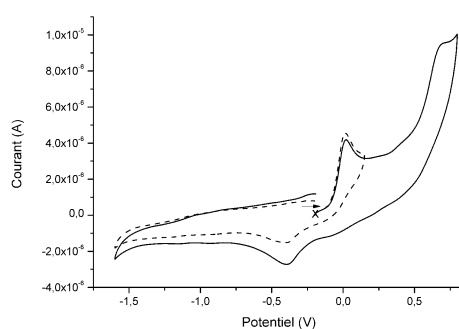


Figure 97 : courbes de CV de **6**, 5·10⁻⁴ M dans le CH₂Cl₂ + TBAP (0,1 M), électrode de travail en platine Ø = 2 mm, $v = 0,1$ V·s⁻¹, E vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M).

Le composé **6** s'oxyde irréversiblement à un potentiel moins positif que le bipyrrole **7**. Cette différence s'explique en partie par une conjugaison plus importante dans **6**, où la délocalisation des électrons s'étend sur trois noyaux aromatiques substitués par des groupements alkyle donateurs d'électron. La nature irréversible du processus d'oxydation pour

toutes les vitesses de balayage étudiées (de 0,1 à 10 V·s⁻¹) suggère que la stabilité du radical cation électrogénéré est limitée en raison de l'existence de réactions chimiques couplées au transfert d'électron. Par ailleurs, aucun dépôt notable de film de polymère à la surface de l'électrode n'a pu être détecté même après plusieurs cycles successifs centrés sur le premier système redox. L'électrolyse exhaustive d'une solution de 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6** dans le dichlorométhane (15 mL à 5·10⁻⁴ M) a été réalisée sous atmosphère d'argon en utilisant TBAHSO₄ (0,25 M) comme électrolyte support dans une cellule classique à trois électrodes avec une grille cylindrique de platine comme électrode de travail (55 cm²). L'électrolyse est conduite en mode potentiostatique à $E_{app} = 0,1$ V, potentiel correspondant à la première oxydation de **6**. L'avancement de la réaction a été suivi *in situ* par spectroscopie d'absorption UV-vis en utilisant une sonde immergée de trajet optique de 1 mm. Au cours de l'électrolyse, la solution change progressivement de couleur, de vert à bleu-violet. Sur le spectre UV-vis de **6**, on observe la diminution progressive de l'intensité de la bande principale observée à 360 nm ($\epsilon = 20000$ L·mole⁻¹·cm⁻¹), au profit de plusieurs signaux intenses qui apparaissent vers 550 nm ($\epsilon = 16500$ L·mole⁻¹·cm⁻¹) et 635 nm ($\epsilon = 13000$ L·mole⁻¹·cm⁻¹) et d'une bande large qui se développe dans le proche infra-rouge au delà de 1000 nm (Figure 98). L'oxydation a été poursuivie jusqu'à consommation d'une charge correspondant à deux électrons par molécule de 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6**. Le spectre final (Figure 98) montre qu'une quantité significative de produits de réaction restent en solution, même si un fin dépôt de polymère est observable à la surface de l'électrode de travail en fin d'électrolyse.

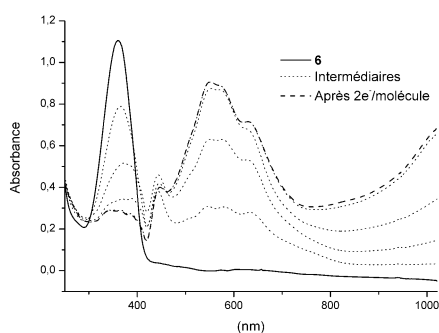


Figure 98 : évolution des spectres UV-vis au cours d'électrolyse exhaustive à 2 électrons/molécule du 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6**, 5·10⁻⁴ M, dans CH₂Cl₂ + TBAHSO₄ (0,25 M), 298 K, électrode de travail en platine ~55 cm², $E_{app} = 0,1$ V, durée d'électrolyse ~1,45 heures, sonde UV-vis immergée, $l = 1$ mm, E vs Ag/Ag⁺ (10⁻² M).

Le traitement de la solution électrolysée est réalisé par lavage à l'eau. Cette étape permet d'éliminer le sel support et d'isoler dans la phase organique les produits à base de pyrrole, très colorés et insolubles dans l'eau. Après évaporation du solvant sous pression réduite, l'analyse du solide résiduel par chromatographie sur couche mince de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 95/5$ v/v) permet de mettre en évidence la présence de plusieurs produits de réaction qui apparaissent sous forme de tâches dont les couleurs varient du bleu au violet.

Des électrolyses exhaustives ont ensuite été conduites à plus grande échelle afin de produire et isoler suffisamment de quantité de matière pour réaliser une caractérisation approfondie des composés formés. L'électrolyse exhaustive à $E_{\text{app}} = 0$ V d'une solution $1,5 \cdot 10^{-3}$ M de 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6** a ainsi conduit, après traitement, à un produit brut qui a été purifié par chromatographie sur colonne de silice. De nombreux mélanges de solvant ont été testés pour optimiser la séparation des constituants du mélange. Nous avons en particulier constaté un effet très important de l'acidité relative du milieu. Cette observation est en accord avec la formation de produits portant des fonctions imines basiques susceptibles d'être protonées/déprotonées en fonction de l'acidité du solvant et/ou du support utilisé pour la purification. Des essais de chromatographie sur couche mince et sur colonne dans des conditions basiques, neutres ou acides indiquent qu'une séparation optimale est obtenue dans des conditions acides. La purification du produit brut sur colonne de silice avec comme éluant le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TFA} = 98,7/1,2/0,1$ (v/v) a ainsi permis d'isoler un des produits majoritaires de couleur violette caractérisé par un rapport frontal $R_f = 0,3$. Cette fraction a été soumise à un lavage à l'eau afin d'éliminer le TFA en excès. L'analyse de cet échantillon par spectrométrie de masse en mode d'ionisation électrospray (ESI, mode positif) a révélé deux signaux majoritaires à $m/z = 971,5$ attribué à une espèce cationique ($[\text{M}+1]^+$), et $m/z = 486,3$ correspondant à une espèce di-cationique ($[\text{M}+2]^{2+}$). Le contrôle du pH de la phase aqueuse utilisée pour le lavage des fractions collectées en sortie de colonne de chromatographie permet en outre de moduler le rapport d'intensité de ces deux signaux. Pour une valeur du pH = 2, le pic le plus intense (intensité relative 100%) est observé à $m/z = 486,3$ ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$) tandis que celui à $m/z = 971,5$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) présente une intensité relative de 91%. Si le lavage est effectué plusieurs fois jusqu'à atteindre un pH = 5 – 6, le pic majoritaire (intensité relative 100%) apparaît alors à $m/z = 971,5$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) et celui correspondant à $m/z = 486,3$ ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$) apparaît avec une intensité relative de 7,5%. Ces résultats sont en accord avec la formation d'une architecture à neuf sous-unités hétérocycliques par couplage de trois motifs terpyrrole. Une telle combinaison (Figure 99) peut a priori correspondre à un oligomère linéaire à neuf unités constitué formellement par alternance de motifs bipyrrroles et

thiophènes, nommé par la suite oligo[9] ou $[30H_3]^+$, ou à un macrocycle de type cyclo[9], monocationique $[31H_5]^+$ ou dicationique $[31H_6]^{2+}$. Les différentes structures cationiques envisageables pour les dérivés de type oligo[9] et cyclo[9] de masse exacte $m/z = 971,49$ sont représentées sur la Figure 99.

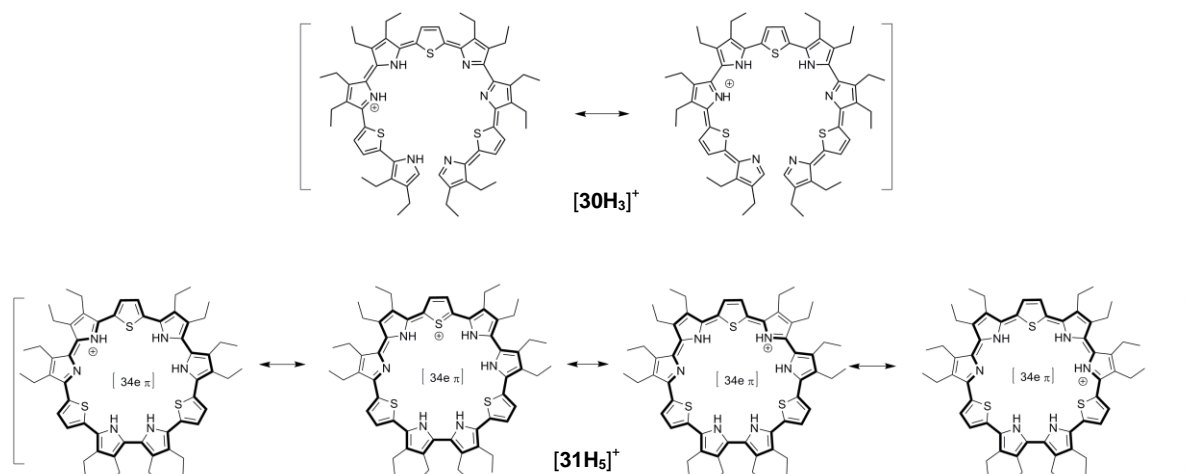


Figure 99 : structures envisageables pour les dérivés cationiques de type oligomère $[30H_3]^+$ et cyclique $[31H_5]^+$ de formule brute $[C_{60}H_{71}N_6S_3]^+$, en accord avec le pic $m/z = 971,49$ obtenu en spectrométrie de masse (ESI, mode positif).

La présence de plusieurs fonctions imines protonables au sein des structures proposées justifie l'observation sur les spectres de masse de signaux à $[M+H]^+$ et $[M+2H]^{2+}$ dont les intensités relatives évoluent avec l'acidité du milieu. Le spectre de haute résolution obtenu par FTMS (Fourier Transform Mass Spectrometry) est par ailleurs en parfait accord avec la formule générale $[C_{60}H_{71}N_6S_3]^+$ commune à toutes ces structures, il ne permet pas de trancher entre arrangement cyclique ou linéaire (Figure 100).

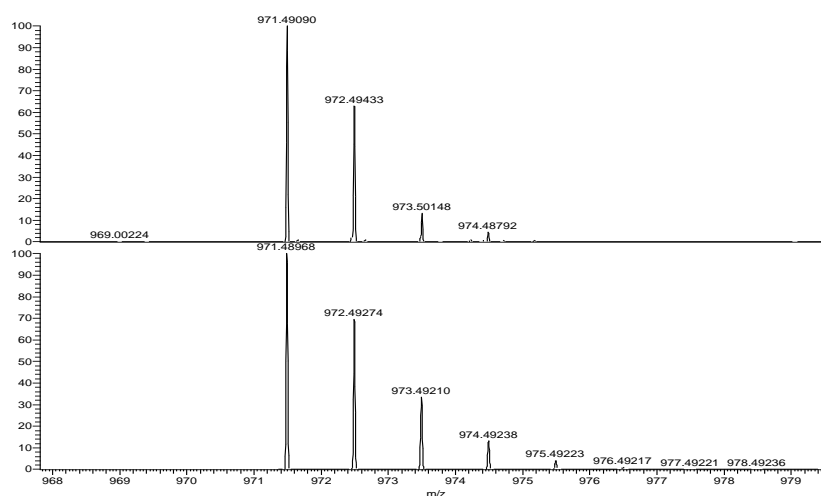


Figure 100 : mesure de masse haute résolution par FTMS. Agrandissement du signal à $[M+1]^+$ (haut) spectre expérimental et (bas) spectre théorique attendu pour la formule brute $[C_{60}H_{71}N_6S_3]^+$.

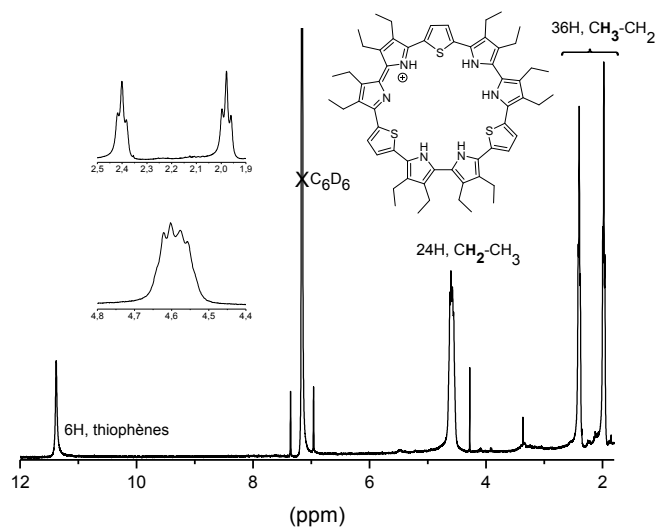


Figure 101 : spectre ^1H -RMN de $[\mathbf{31H}_5]\text{TFA}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K).

Des informations structurales essentielles ont également été obtenues par spectroscopie de RMN ^1H . Le spectre enregistré dans le benzène deutéré est relativement simple avec quatre signaux observés entre 1 et 12 ppm (Figure 101). Le singlet d'intensité relative 6 observé à 11,4 ppm présente une tache de corrélation sur la carte HMQC avec un signal ^{13}C à 130 ppm (Figure 102). Ces informations croisées nous permettent d'attribuer sans équivoque le signal large à 11,4 ppm aux protons en position β du thiophène. Le multiplet à 4,6 ppm sur le spectre de RMN ^1H est une superposition de deux quadruplets attribués aux groupements méthyléniques en position β du pyrrole. Ce massif d'intensité relative 24 présente sur la carte COSY (Figure 103) une tache de corrélation sur la carte ^1H - ^1H avec les deux triplets parfaitement résolus observés à 2,4 et 1,9 ppm attribués aux groupements méthyle de la molécule (intensité relative 36). L'ajout d'une faible quantité de TFA dans le tube RMN favorise par ailleurs l'apparition d'un signal large entre $-0,5$ et $-1,5$ ppm que nous avons attribué aux fonctions NH de la molécule. Ce déplacement chimique négatif diffère notablement de celui observé à 7,97 ppm pour ces mêmes protons NH sur le spectre du produit de départ **6**. Une telle résonance observée à haut champs est caractéristique d'un effet de courant de cycle sur des atomes d'hydrogène situés à l'intérieur d'un macrocycle aromatique. Cet effet est classiquement observé sur le spectre des porphyrines dont les fonctions NH internes apparaissent sous forme de singulets fortement blindés (-2 à -5 ppm) tandis que les hydrogènes situés à l'extérieur du cône d'anisotropie, tels que les protons β -pyrroliques, subissent un fort déblindage (8 à 10 ppm). Par analogie, le déplacement à champ faible du signal attribué aux protons thiophénique sur le spectre de la Figure 101 est un indice

expérimental supplémentaire en faveur de la formation d'un macrocycle aromatique. L'existence d'un cône d'anisotropie est également mise en évidence par le déblindage significatifs des signaux relatifs aux protons méthyléniques en position β des pyrroles (Figure 101).

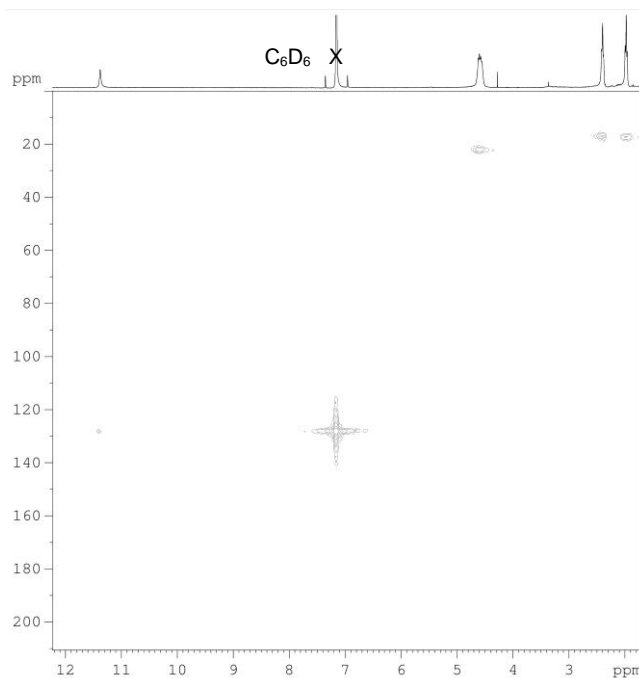


Figure 102 : carte HMQC du cyclo[9] [31H_5]TFA (C_6D_6 , 400 MHz , 298 K).

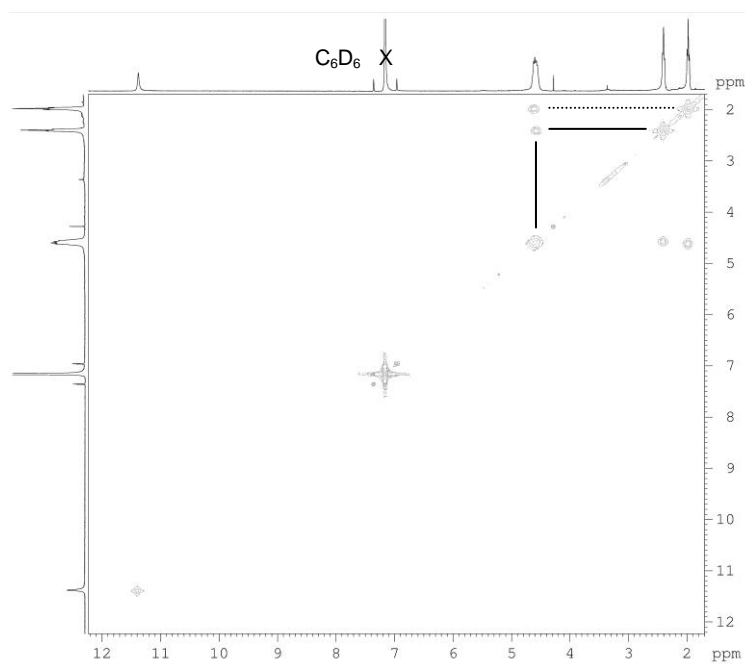


Figure 103 : carte COSY du cyclo[9] [31H_5]TFA (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K).

L'hypothèse de la formation d'un composé cyclique est par ailleurs confirmée par la simplicité du spectre de RMN ^1H , qui résulte de la symétrie importante (D_{3h} en solution) du produit analysé, ainsi que par l'absence de signaux relatifs à des atomes d'hydrogène en position α des pyrroles terminaux logiquement attendus pour une structure linéaire. Ces données expérimentales nous permettent donc de conclure que l'espèce isolée correspond aux structures macrocycliques $[\mathbf{31H}_5]^+$ représentées sur la Figure 99. Ces dérivés correspondent à quelques unes des formes mésomères envisageables pour un macrocycle aromatique à 34 électrons π formé par couplage anodique de trois motifs terpyrrole **6**. La forme isolée après purification et lavage par une solution aqueuse de pH = 5-6 correspond vraisemblablement à une forme monoprotoné $[\mathbf{31H}_5]^+$ dont le rendement chimique a été déterminé à 8%. Cette conclusion est essentiellement basée sur les résultats des analyses par spectrométrie de masse et par spectroscopie d'absorption UV-vis.

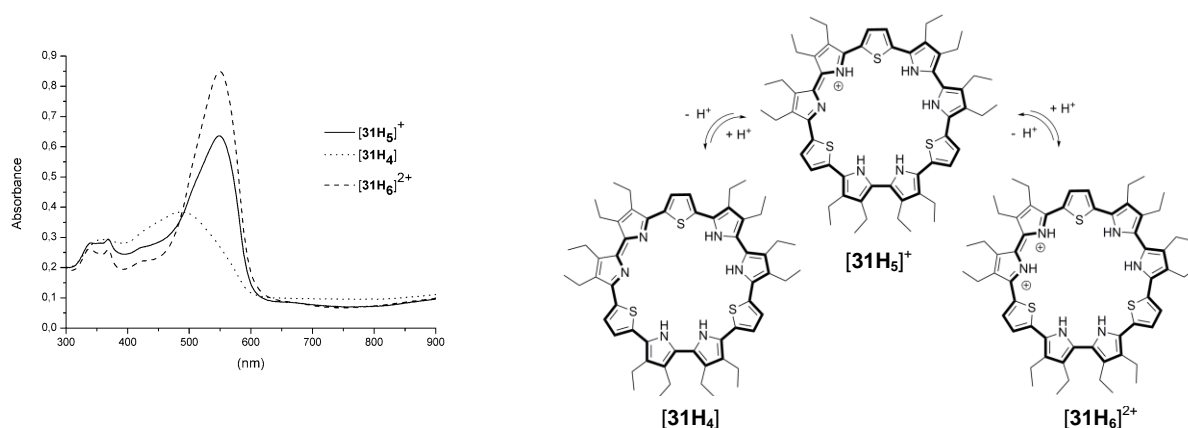


Figure 104 : dosage acido-basique suivi par spectroscopie d'absorption UV-vis ($l = 1 \text{ cm}$) de la forme monoprotoné $[\mathbf{31H}_5]^+$ ($8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ dans CHCl_3). Système initial de la forme monoprotonée $[\mathbf{31H}_5]^+$ après lavage jusqu'à pH = 5 – 6 (—), après addition de 1 équivalent d'acide (TFA)/molécule $[\mathbf{31H}_6]^{2+}$ (----), après addition de 11 équivalents de base (isopropylamine)/molécule $[\mathbf{31H}_4]$ (.....).

Le spectre UV-vis enregistré pour une solution de $[\mathbf{31H}_5]^+$ à une concentration de $8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ dans CHCl_3 est représenté en trait plein sur la Figure 104. Il présente une bande intense à 550 nm ($\epsilon = 80000 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ainsi que le pied d'une bande localisée dans le proche infra-rouge. Cette allure générale est comparable à celle du spectre du dérivé cyclo[8]pyrrole $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ (voir le paragraphe précédent) caractérisée par une bande d'absorption intense à 425 nm ($\epsilon = 46000 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le déplacement de la bande principale d'absorption entre ces deux dérivés est attribué à une délocalisation électronique plus importante dans le cyclo[9] $[\mathbf{31H}_5]^+$ (34 électrons π sur 9 hétérocycles pour $[\mathbf{31H}_5]^+$ contre 30 électrons π sur 8 hétérocycles pour $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$), ainsi qu'à la présence de groupements thiophène dans le

macrocycle. Il a en effet été démontré que dans les porphyrines la substitution de noyaux pyrrole par des groupes thiophène induit des changements significatifs de leurs caractéristiques spectroscopiques. Les bandes de Soret et les bandes Q présentent ainsi des décalages bathochromes dont l'amplitude peut être corrélée au nombre de groupes thiophène se substituant aux unités pyrrole. Ce décalage est d'environ 8 nm par unité thiophène, valeur déterminée dans le cas de la tétraphénylporphyrine et de son analogue tétraphényldithiaporphyrine.^{81,87}

De plus, l'addition d'acide trifluoroacétique (TFA) à une solution de $[31H_5]^+$ dans le chloroforme provoque des modifications importantes du spectre d'absorption UV-vis (Figure 104). L'intensité de la bande à 550 nm augmente de façon progressive pour atteindre un maximum après ajout d'environ 1 équivalent molaire d'acide. Cette évolution est en accord avec la protonation d'une fonction imine au sein de la cavité macrocyclique pour former l'espèce dicationique $[31H_6]^{2+}$. Ce processus est réversible puisque l'addition de base (isopropylamine) entre 0 et 1 équivalent molaire entraîne la diminution progressive de la bande principale pour revenir au spectre initial de $[31H_5]^+$. Ce spectre continue à évoluer lors d'une addition ultérieure de base en excès, qui entraîne la formation l'espèce totalement neutre $[31H_4]$ et se traduit par un déplacement hypsochrome et une diminution importante de l'absorption (Figure 104).

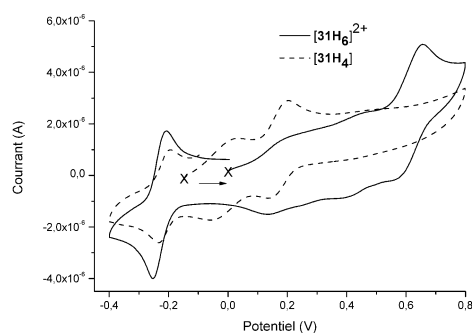


Figure 105 : dosage acido-basique suivi par électrochimie de $[31H_6]^{2+}$, $5 \cdot 10^{-4}$ M, dans $CH_3CN + TBAP$ (0,1 M), E vs Ag/Ag^+ (10^{-2} M), 298 K, électrode de travail en platine $\varnothing = 2$ mm, $\nu = 0,1$ $V \cdot s^{-1}$. Courbes de CV pour la forme diprotonée $[31H_6]^{2+}$ obtenue après lavage jusqu'à pH = 1 (trait plein) et pour la forme neutre $[31H_4]$ obtenue par addition de 2,5 équivalents de base (collidine)/molécule (trait pontillé).

L'état de protonation du macrocycle a également une grande influence sur ses propriétés électrochimiques. La courbe de CV correspondant à la forme diprotonée $[31H_6]^{2+}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M), obtenue après lavage à pH = 1, enregistrée dans $CH_3CN + TBAP$ (0,1 M) présente une vague irréversible d'oxydation à $E_{pa1} = 0,66$ V ainsi qu'une vague de réduction réversible à $E_{1/2}^{red} = -0,23$ V (Figure 105, courbe en trait plein). Quelques signaux résiduels de faible intensité sont

également observés dans le domaine des potentiels positifs. L'addition de base en excès dans le milieu entraîne la disparition de l'unique vague d'oxydation au profit de deux vagues réversibles à $E_{1/2}^{\text{ox1}} = 0,017$ V et $E_{1/2}^{\text{ox2}} = -0,02$ V. L'espèce neutre **[31H₄]** vraisemblablement produite par déprotonation est logiquement plus facile à oxyder que l'espèce diprotonée **[31H₆]²⁺**, alors que la réduction des deux espèces est observée au même potentiel $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.23$ V.

Des calculs théoriques ont été réalisés en collaboration avec l'équipe de chimie théorique (Département de Chimie Moléculaire, Grenoble) pour les espèces dicationiques **[30H₄]²⁺** et **[31H₆]²⁺**. Ces calculs ont tenu compte de l'enroulement du composé non cyclique **[30H₄]²⁺** autour de l'anion sulfate, tandis que l'anion sulfate est placé au centre de la cavité du macrocycle **[31H₆]²⁺**. Les deux structures ont été optimisées avec la fonctionnelle B3LYP et les fonctions de base 6-31G(d,p). Les spectres UV-vis ont été calculés en utilisant PBE0/6-31G(d,p) au niveau théorique. Dans tous ces calculs, le solvant (CH₂Cl₂) a été modélisé avec le modèle PCM (Polarizable Continuum Model).⁸⁸

Le Tableau 14 rassemble les caractéristiques des transitions électroniques les plus importantes. Pour la structure macrocyclique **[31H₆]²⁺**SO₄, les orbitales HOMO sont dégénérées, tandis que les orbitales LUMO sont éclatées (Tableau 14 et Figure 106), ce qui conduit à deux transitions dégénérées $\pi \rightarrow \pi^*$ vers 1100 et 480 nm. Ces résultats sont conformes avec les calculs réalisés pour la série de cyclo[n]pyrroles avec n = 6, 7 et 8.⁸⁹

Tableau 14. Bandes spectroscopiques générées par calculs théoriques pour les structures non cyclique **[30H₄]²⁺**SO₄ et cyclique **[31H₆]²⁺**SO₄.

Composé	Longueur d'onde, nm	<i>f</i>	Transition
[31H₆]²⁺ SO ₄	1097,6	0,90	HOMO→LUMO
	1092,6	0,88	H-1→LUMO
	478,2	1,34	HOMO→L+1
	476,4	1,42	H-1→L+1
[30H₄]²⁺ SO ₄	1058,3	0,18	HOMO→LUMO
	882,1	0,28	HOMO→L+1
	660,9	1,58	H-1→LUMO
	650,1	0,50	H-1→L+1

Dans le cas de l'oligomère **[30H₄]²⁺**SO₄, les orbitales HOMO et H-1 ne sont plus dégénérées, ce qui conduit à deux transitions distinctes dans la région des bandes Q. La première transition apparaît vers 880 nm et la deuxième est déplacée dans le proche IR, à 1060 nm. Le

spectre de l'oligomère non cyclique $[30\mathbf{H}_4]\text{SO}_4$ présente également deux transitions vers 650 nm (Figure 107).

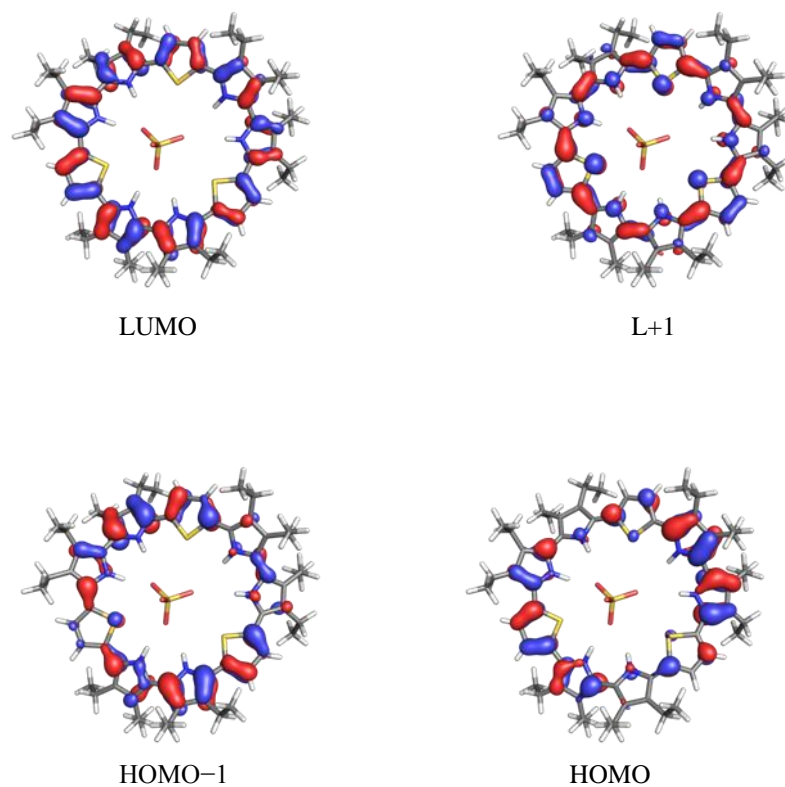


Figure 106 : orbitales moléculaires LUMO, L+1, H-1 et HOMO de la structure macrocyclique $[31\mathbf{H}_6]\text{SO}_4$. L'isosurface de la densité électronique est de 0,03 u.a.

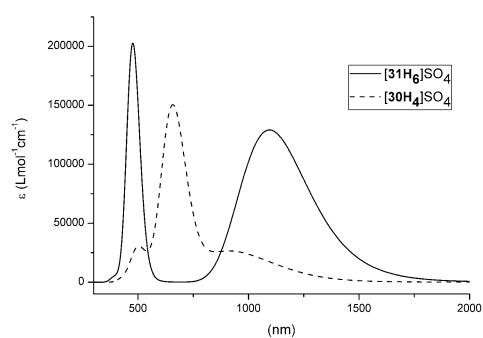


Figure 107 : spectres UV-vis théoriques du macrocycle $[31\mathbf{H}_6]\text{SO}_4$ et de l'oligomère $[30\mathbf{H}_4]\text{SO}_4$.

Du point de vue du nombre des bandes observables et de leur position, le spectre expérimental obtenu en fin de dosage acide (Figure 104) est plus proche du spectre simulé pour $[31H_6]SO_4$ que celui simulé pour $[30H_4]SO_4$.

Les résultats actuels nous ne permettent pas de proposer un mécanisme détaillé pour la formation du macrocycle à 9 hétérocycles. Des études plus approfondies, comprenant l'identification des produits secondaires, sont en cours de réalisation. Néanmoins, nous pouvons attribuer sans ambiguïté la première étape du processus à l'oxydation du 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6** en son radical cation $6^{+\bullet}$ instable, qui subit ensuite des réactions de couplage C-C successives pour former le macrocycle à 9 hétérocycles $[31H_5]^+$ (Figure 108). Comme dans le cas de l'oxydation du bipyrrole, on peut considérer que l'anion joue un rôle gabarit essentiel en permettant à l'espèce oxydée de l'oligo[9] $[30H_6]$ de s'enrouler autour de l'anion, facilitant ainsi la cyclisation de cette architecture à 9 motifs.⁴⁰

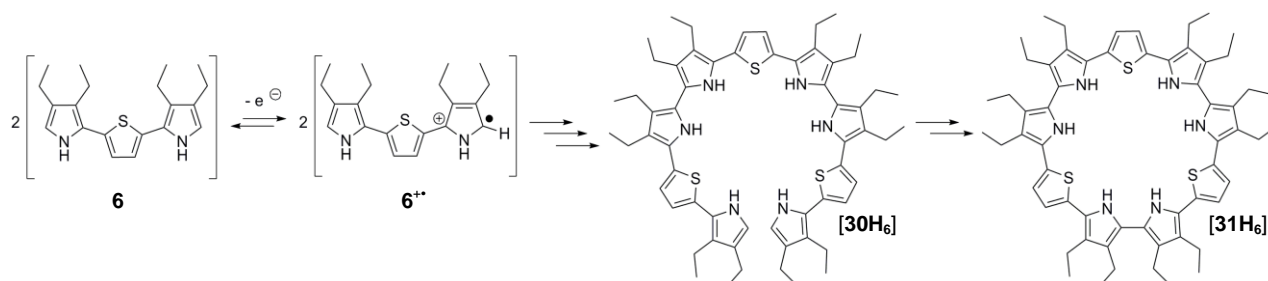


Figure 108 : représentation schématique de la formation du cyclo[9] $[31H_6]^{2+}$ à partir de trois équivalents de 2,2'-bis(3,4-diéthylpyrrole)-thiophène **6**.

II.1.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons démontré que les techniques électrochimiques offrent de nouvelles voies d'accès à des structures macrocycliques originales et nous avons pu électrosynthétiser et caractériser une nouvelle série de porphyrines étendues.

Ces nouvelles voies de synthèse constituent des solutions alternatives particulièrement attractives en termes économiques ou environnementaux car elles permettent de conduire les synthèses dans des conditions beaucoup plus douces et, en particulier, de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants chimiques hautement toxiques.

En jouant sur la nature de l'anion de l'électrolyte support, nous avons notamment démontré qu'une réaction de couplage intramoléculaire d'un oligomère linéaire pré-organisé peut être réalisée efficacement par électrochimie en tirant profit de l'effet gabarit de l'électrolyte support.^{90,91} L'efficacité maximale a été rencontrée dans le cas de l'électrosynthèse assistée

par l'anion hydrogénosulfate d'une architecture cyclique formée de huit unités pyrrole à partir de quatre unités bipyrrrole.⁴⁸

Par ailleurs, cette même méthodologie nous a permis de synthétiser un macrocycle mixte pyrrole-thiophène à 9 unités, là où toutes les tentatives de synthèse par voie chimique avaient échoué. Il reste à confirmer définitivement cette stratégie en l'étendant à un ensemble plus vaste de synthons à base du seul pyrrole, ou associé à des unités furane, thiophène, ou benzène.

Bibliographie relative à la Partie II

- (1) Sessler, J. L.; Seidel, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5134.
- (2) Sessler, J. L.; Tvermoes, N. A.; Davis, J.; Anzenbacher, P. J.; Jursíková, K.; Sato, W.; Seidel, D.; Lynch, V.; Black, C. B.; Try, A.; Andrioletti, B.; Hemmi, G.; Mody, T. D.; Magda, D. J.; Král, V. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2009.
- (3) Chandrashekar, T. K.; Venkatraman, S. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676.
- (4) Xu, H.; Wang, Y.; Yu, G.; Xu, W.; Song, Y.; Zhang, D.; Liu, Y.; D., Z. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 369.
- (5) Pushpan, S. K.; Venkatraman, S.; Anand, V. G.; Sankar, J.; Parmeswaran, D.; Ganesan, S.; Chandrashekar, T. K. *Curr. Med. Chem. - Anti Cancer Agents* **2002**, *2*, 187.
- (6) Watson, M. D.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.
- (7) Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, *293*, 79.
- (8) Sessler, J. L.; Gebauer, A.; Weghorn, S. J. In *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. S., R. Guilard, Ed.; Academic Press: San-Diego, **2000**; Vol. 2, p 55.
- (9) Herbert, R. B.; Kattah, A. E.; Murtagh, A. J.; Sheldrake, P. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5649.
- (10) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257.
- (11) Vogel, E.; Pohl, M.; Herrmann, A.; Wiss, T.; König, C.; Lex, J.; Gross, M.; Gisselbrecht, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1520.
- (12) Simkhovich, L.; Rosenberg, S.; Zeev, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4929.
- (13) Sessler, J. L.; Aguilar, A.; Sanchez-Garcia, D.; Seidel, D.; Köhler, T.; Arp, F.; Lynch, V. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1887.
- (14) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872.
- (15) Joshi, M. V.; Hemler, C.; Cava, M. P.; Cain, J. L.; Bakker, M. G.; McKinley, A. J.; Metzger, R. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1993**, 1081.
- (16) Shimizu, S.; Taniguchi, R.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2225
- (17) Tabba, H. D.; Smith, K. M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1870.
- (18) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.
- (19) Waltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4343.
- (20) Waltman, R. J.; Bargon, J. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 76.
- (21) Inganäs, O.; Liedberg, B.; Chang-Ru, W. *Synth. Met.* **1985**, *11*, 239.
- (22) Naitoh, S. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 237.
- (23) Reynolds, J. R.; Katritzky, A. R.; Soloduch, J.; Belyakov, S.; Sotzing, G. A.; Pyot, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1225.
- (24) Ferraris, J. P.; Andrus, R. G.; Hrcncir, D. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1318.
- (25) Zhou, Z.-H.; Maruyama, T.; Kanbara, T.; Ikeda, T.; Ichimura, K.; Yamamoto, T.; Tokuda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1210.
- (26) Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 249.
- (27) Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Curr. Top. Electrochem.* **1994**, *3*, 159.
- (28) Heinze, J. r.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724.

- (29) Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabourad, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 283.
- (30) Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149*, 101.
- (31) Zotti, G.; Martina, S.; Wegner, G.; Schlüter, A.-D. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 798.
- (32) Andrieux, C. P.; Hapiot, P.; Audebert, P.; Guyard, L.; Nguyen Dinh An, M.; Groenendaal, L.; Meijer, E. W. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 723.
- (33) Wijesekera, T. P.; Dolphin, D. *Chem.: Org. Chem.* **1990**, *3*, 375.
- (34) Jeyakumar, D.; Snow, K. M.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8562.
- (35) Swanson, K. L.; Snow, K. M.; Jeyakumar, D.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 685.
- (36) Liddell, P. A.; Olmstead, M. M.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2038.
- (37) Smith, A. A. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* L103.
- (38) Lazerges, M.; Jouini, M.; Hapiot, P.; Guiriec, P.; Lacaze, P.-C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5042.
- (39) Sessler, J. L.; Melfi, P. J.; Seidel, D.; Gorden, A. E. V.; Ford, D. K.; Palmer, P. D.; Tait, C. D. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11089.
- (40) Tamm, T.; Tamm, J.; Karelson, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *88*, 296.
- (41) Guyard, L.; Hapiot, P.; Neta, P. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5698.
- (42) Wenbo, E.; Ohkubo, K.; Sanchez-Garcia, D.; Zhang, M.; Sessler, J. L.; Fukuzumi, S.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4320.
- (43) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Vivian, A. E.; Lynch, V.; Scott, B. L.; Keogh, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 591.
- (44) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41* 1422.
- (45) Shimizu, S.; Shin, J.-Y.; Furuta, H.; Ismael, R.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 78.
- (46) Srinivasan, A.; Mahajan, S.; Pushpan, S. K.; Ravikumar, M.; Chandrashekar, T. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1961.
- (47) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3481.
- (48) Bucher, C.; Devillers, C. H.; Moutet, J.-C.; Pécaut, J.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3891.
- (49) Warren, L. F.; Anderson, D. P. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 101.
- (50) Johanson, U.; Marandi, M.; Tamm, T.; Tamm, J. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1523.
- (51) Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1464.
- (52) Roobottom, H. K.; Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; Glasser, L. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1570.
- (53) NIST, Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (54) Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I.; Sonoda, T.; Mishima, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114.
- (55) Bartmess, J. E.; Scott, J. A.; McIver Jr., R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6046.
- (56) Anzenbacher, P. J.; Jursíková, K.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9350.
- (57) Sessler, J. L.; Camiolo, S.; A., G. P. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17.
- (58) Camiolo, S.; Gale, P. A.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 741.

- (59) Miyaji, H.; Sato, W.; Sessler, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1777.
- (60) Bonizzoni, M.; Fabbrizzi, L.; Taglietti, A.; Tiengo, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3567.
- (61) Caltagirone, C.; Bates, G. W.; Gale, P. A.; Light, M. E. *Chem. Commun.* **2008**, 61.
- (62) López, M. V.; Bermejo, M. R.; Vázquez, M. E.; Taglietti, A.; Zaragoza, G.; Pedrido, R.; Martínez-Calvo, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 357.
- (63) Hawkins, S. J.; Ratcliffe, N. M. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2057.
- (64) Kuwabata, S.; Nakamura, J.; Yoneyama, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 779.
- (65) Zhang, M.; E, W.; Ohkubo, K.; Sanchez-Garcia, D.; Yoon, D.-W.; Sessler, J. L.; Fukuzumi, S.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1633.
- (66) Audebert, P.; Catelt, J.-M.; Coustumer, G.; Duchenet, V.; Hapiot, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11923.
- (67) Nishinaga, T.; Komatsu, K. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 561.
- (68) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 373.
- (69) Merz, A.; Kronberger, J.; Dunsch, L.; Neudeck, A.; Petr, A.; Parkanyi, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1442.
- (70) Vanhaare, J.; Groenendaal, L.; Havinga, E.; Meijer, E.; Janssen, R. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1091.
- (71) Parakka, J. P.; Jeevarajan, J. A.; Jeevarajan, A. S.; Kispert, L. D.; Cava, M. P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 54.
- (72) Sessler, J. L.; Hoehner, M. C. *Synlett* **1994**, *3*, 211.
- (73) Guillard, R.; Aukauloo, M. A.; Tardieux, C.; Vogel, E. *Synthesis* **1995**, *12*, 1480.
- (74) Johnson, M. R.; Slebodnick, C.; Ibers, J. A. *J. Porphyrins Phtalocyanines* **1997**, *1*, 87.
- (75) Dohi, T.; Morimoto, K.; Maruyama, A.; Kita, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2007.
- (76) Hansen, G. H.; Henriksen, R. M.; Kamounaha, F. S.; Lunda, T.; Hammerich, O. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4936.
- (77) Rühle, J.; Krohnke, C.; Ezquerro, T. A.; Kremer, F.; Wegner, C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 885.
- (78) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2439.
- (79) Casas, R.; Dicko, A.; Ribo, J. M.; Valles, M. A.; Ferrer-Anglada, N.; Bonnett, R.; Hanley, N.; Bloor, D. *Synth. Met.* **1990**, *39*, 275.
- (80) Ito, S.; Watanabe, H.; Uno, H.; Murashima, T.; Ono, N.; Yu, C. T.; Yu, C.; Compton, R. G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 707.
- (81) Broadhurst, M. J.; Grigg, R.; Johnson, A. W. *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3681.
- (82) Kozaki, M.; Parakka, J. P.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3657.
- (83) Johnson, M. R.; Miller, D. C.; Bush, K.; Becker, J. J.; Ibers, J. A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414.
- (84) Chandrashekar, T. K.; Venkatraman, S. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676.
- (85) Misra, R.; Chandrashekar, T. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265.
- (86) Rath, H.; Sankar, J.; PrabhuRaja, V.; Chandrashekar, T. K.; Nag, A.; Goswami, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11608.
- (87) Ulman, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6540.
- (88) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.

(89) Gorski, A.; Köhler, T.; Seidel, D.; Lee, J. T.; Orzanowska, G.; Sessler, J. L.; Waluk, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4179.

(90) Iordache, A.; Melfi, P.; Bucher, C.; Buda, M.; Moutet, J.-C.; Sessler, J. L. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 425.

(91) Buda, M.; Iordache, A.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Sessler, J. L. *Chem. Eur. J.* **2010**, 6810.

Conclusions générales

L'objectif de ce travail consistait à valoriser l'électrochimie moléculaire en tant qu'outil pour l'activation et la transduction de processus à l'échelle de la molécule. Dans ce contexte, nous avons privilégié deux orientations: la première concerne l'élaboration, l'activation par transfert d'électron et le contrôle de mouvements moléculaires dans des architectures commutables ; la seconde est dédiée au développement de stratégies originales d'ingénierie électrochimique dans le domaine de la synthèse d'analogues porphyriniques.

Dans une première partie, nous avons exploité les propriétés électrochimiques des motifs viologène qui, sous forme mono-réduite, peuvent s'associer de façon spontanée pour former des π -dimères. Ces complexes sont caractérisés par un arrangement face à face de radicaux, produits ici par réduction cathodique des viologènes. C'est sur cette force motrice, activée par transfert d'électron, que reposent l'ensemble des commutateurs moléculaires que nous avons élaborés.

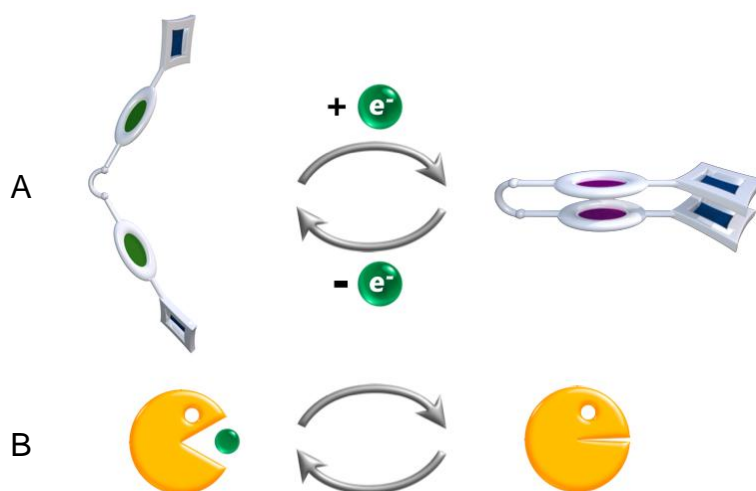


Figure 109 : représentation schématique d'une structure « Pacman », (A) de l'architecture « Pacman-rédox » et son activation de nature électrochimique et (B) du personnage gourmand du jeu vidéo.

Cette stratégie a été mise en œuvre pour deux types d'architectures originales, des bis-porphyrines « pacman » et des dérivés bis-fonctionnalisés du ferrocène, en visant deux types de mouvements intramoléculaires électro-induits différents.

Les pinces moléculaires « pacman » associent un fragment propyl-bis-viologène, charnière de la pince, lié par des espaceurs phényle à deux chromophores porphyriniques base-libres ou

métallés. L'ensemble des données expérimentales présentées dans ce mémoire démontre sans ambiguïté que la réduction électrochimique des unités viologènes de la charnière, réalisée à température ambiante et dans des solvants organiques usuels, provoque une π -dimérisation intramoléculaire. L'activation de ces pinces moléculaires par transfert d'électron s'accompagne donc du basculement d'une géométrie ouverte vers une géométrie fermée. Cet effet de pince a été mis à profit pour complexer un ligand bi-dentate pris en « sandwich » entre les deux unités métallo-porphyriniques (Figure 109).

Nous avons également abordé la question du mouvement de rotation, jusqu'alors peu exploré. La stratégie mise en œuvre pour produire une rotation relative de deux fragments moléculaires consiste à s'appuyer sur l'unité ferrocène, en utilisant la capacité des ligands cyclopentadienyles (Cp) à tourner librement autour de l'axe Cp-Fe-Cp. A nouveau, la force motrice est celle apportée par la formation de complexes π -dimère électrogénérés entre fragments mono-réduits de viologène (Figure 110). Un des éléments clés de la conception de ces « pivots » moléculaires est la nature de la connexion entre le ferrocène et les substituants viologène. Plusieurs types d'espaceurs ont été testés dans le but de définir celui qui permet un rapprochement optimal des deux unités bipyridinium réduites. Les espaceurs flexibles de type alkyle, bien que présentant a priori des qualités intéressantes de flexibilité et de modularité en longueur, se sont avérés inefficaces pour des raisons de gênes stériques ; en revanche, les espaceurs rigides de type phényle ou éthyne permettent de promouvoir la formation d'un π -dimère intramoléculaire. Le défi suivant réside dans le contrôle du sens de la rotation dans ces « pivots » moléculaires. Pour atteindre ce but, il convient sans doute d'imaginer des structures plus complexes portant des groupements fonctionnels différenciés i.e. répondant successivement à des stimuli d'origine différente, électrochimique ou photochimique.

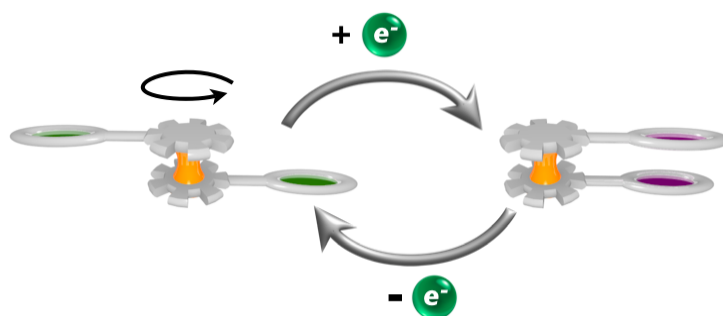


Figure 110 : représentation schématique du « pivot » moléculaire ferrocène-bisviologène et son activation électrochimique.

La deuxième partie de ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'activation électrochimique d'un processus de cyclisation par couplage oxydant impliquant la formation de liaisons carbone-carbone. Plus précisément, notre approche a consisté à développer des stratégies d'ingénierie électrochimique pour accéder à des porphyrines étendues. L'identification de l'agent oxydant adapté à la synthèse d'un macrocycle donné est en effet un problème récurrent dans la synthèse de ces molécules. Nos résultats ont permis de démontrer que les méthodes électrochimiques, en raison de leur facilité de mise en œuvre et de leur caractère modulable (large gamme de potentiels accessibles, matériaux d'électrode divers...), sont tout à fait adaptées à cette problématique. L'approche originale présentée dans ce mémoire permet d'éviter la formation des polymères du pyrrole et d'orienter la réactivité des radicaux cations électrogénérés vers des architectures macrocycliques (Figure 111).



Figure 111 : représentation schématique de couplage anodique des « briques élémentaires » vers la formations de structures supramoléculaires assisté par effet matrice d'un anion.

Dans un premier exemple, le couplage intramoléculaire C-C d'un hexapyrrole linéaire a pu être réalisé très efficacement dans des conditions plus douces que celles généralement utilisées dans les procédés chimiques faisant appel à des oxydants chimiques, souvent forts, chers, corrosifs, et/ou dangereux mis en présence d'acide en fortes concentrations. Cette méthode a été étendue au couplage intermoléculaire d'un synthon bipyrrole qui, assisté par effet gabarit, conduit à l'électrogénération de cyclo[n]pyrrole. L'efficacité de la méthode dépend du choix de l'anion de l'électrolyte support, le meilleur résultat ayant été obtenu dans le cas de l'électrosynthèse assistée par l'anion hydrogénosulfate d'une architecture cyclique formée de huit unités pyrrole à partir de quatre unités bipyrrole. Par ailleurs, cette même méthodologie a été appliquée à la synthèse d'un macrocycle mixte pyrrole-thiophène, là où toutes les tentatives d'oxydation par voie chimique avaient échoué.

Nous avons donc démontré que cette nouvelle approche permet d'accéder à des architectures macrocycliques connues et/ou originales avec des rendements et des sélectivités équivalentes voire supérieures à celles obtenues actuellement avec des méthodologies purement « chimiques ». La synthèse électrochimique de systèmes macrocycliques à base

d'hétérocycles aromatiques est un domaine qui est aujourd'hui quasiment inexploré. Notre contribution ouvre donc de nouvelles perspectives en chimie macrocyclique visant à produire des objets moléculaires originaux à fort potentiel pour des applications allant de la chimie analytique à l'électronique moléculaire.

Partie III

III.1 General Synthesis

III.1.1 Solvents and Reagents

DMSO (Acros, 99,7%), methanol (SDS, analytical grade), ethanol (Carlo Erba, RPE grade), acetonitrile (Rathburn, HPLC grade), methylene chloride (SDS anhydrous, analytical grade), chloroform (Carlo Erba, HPLC grade), toluene (Fisher Scientific, analytical grade or Carlo Erba, RPE grade), hexane (Acros, 95%) and pentane (Carlo Erba, pur) were purchased and used as received. THF and diethyl ether were distilled over sodium/benzophenone and argon, triethylamine was distilled over KOH and argon. Water was purified by reverse osmometry with an Elgastat purification system (5 MΩ.cm). The organic and inorganic reagents used in the procedures described below were purchased from Aldrich, Acros or Alfa Aesar and were used without further purification.

III.1.2 Apparatus and Spectroscopic Characterizations

¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker Avance 300 or 400 MHz spectrometers. ¹H chemical shifts were referenced to residual solvent peaks. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts (δ) in ppm. The abbreviations used are: s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet and br = broad.

IR spectra were recorded using KBr pellets on a Perkin-Elmer spectrophotometer in the 400–4000 cm⁻¹ region.

UV-vis spectra were recorded on a Varian Cary 100 or on a MCS 500 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using conventional quartz cells or all-quartz immersion probes (Hellma Inc.). UV-vis/NIR spectra were recorded on a Perkin Elmer lambda 9 spectrometer.

Mass spectrometry measurements were carried out at the DCM mass spectrometry facility with a Finnigan Polaris Q (ThermoQuest) or an Esquire 3000 Plus (Bruker Daltonics). The techniques used were desorption/chemical ionization (DCI, NH₃/isobutane or methane) or electrospray ionization (ESI).

Elemental analyses (C, H and N) were carried out on a Perkin-Elmer 240 at the DCM micro-analysis facility.

X-Ray diffraction analyses were carried out at the DCM facility by on a SMART CCD diffractometer (Mo-K α radiation, graphite monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). All calculations were performed using the program SHELXTL.

ESR X-band spectra were recorded on a Bruker EMX, equipped with the ER-4192 ST Bruker cavity or ER-4131 VT cavity for 100 K measurements.

III.2 Electrochemical Studies

III.2.1 Solvents and Electrolytes

Acetonitrile (Rathburn, HPLC grade S), dimethylformamide (Acros Organics, extra-dry with molecular sieves, water < 50 ppm), acetone (Carlo Erba Reagenti, RPE grade) and methylene chloride (SDS, anhydrous analytical grade) and nitromethane (Acros Organics, 99+ %) were stirred under argon gas or degassed using Freeze-Pump-Thaw procedure and were used for the spectroelectrochemical studies. Electrolytes were purchased and used without further purification (minimum purity 99%): tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP, Fluka puriss.), tetra-*n*-butylammonium dihydrogenophosphate (TBAH₂PO₄, Aldrich), tetra-*n*-butylammonium sulphate (TBAHSO₄, Aldrich), tetra-*n*-butylammonium bromide (TBABr, Fluka), tetra-*n*-butylammonium chloride (TBACl, Fluka), tetra-*n*-butylammonium fluoride (TEAF, Fluka), tetra-*n*-ethylammonium perchlorate (TEAP, Fulka), tetra-*n*-butylammonium nitrate (TBANO₃, Aldrich), tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄, Fulka), silver nitrate (AgNO₃, Prolabo), potassium nitrate (KNO₃, Aldrich)

III.2.2 Apparatus and Spectroelectrochemical

Characterization

Cyclic voltammetry (CV) and voltammetry with rotating disc electrodes (RDE) were recorded using a CH-600 potentiostat (CH Instruments), SP300 Bilogic or Princeton Model 173. The analytical studies were conducted under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell. Tetra-*n*-butylammonium or tetra-*n*-ethyl salts were used as supporting electrolytes (0.1 M) in non-aqueous media (CH₃CN, DMF, CH₂Cl₂, THF/DMF) whereas KNO₃ (0.1 M) was used in aqueous media (H₂O or DMF/H₂O mixtures). An automatic ohmic drop compensation procedure was

systematically performed when using cyclic voltammetry. Vitreous carbon ($\varnothing = 3$ mm) and platinum ($\varnothing = 2$ mm) working electrodes (CH Instruments) were polished with 1 mm diamond paste before each recording. Standard sweep rates of 0.01 and 0.1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ were used in CV and RDE experiments. Voltamperometry with a rotating disk electrode (RDE) was carried out with a radiometer (CTV101 radiometer analytical) equipment at a rotation rate of 500 $\text{rad}\cdot\text{min}^{-1}$ using a glassy carbon RDE tip ($\varnothing = 3$ mm).

Spectroelectrochemical measurements were carried out at 25 °C under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell with a Princeton Model 173 potentiostat or a biologic SP300 potentiostat coupled to an MCS 500 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using 1, 5 or 10 mm all-quartz Hellma immersion probes. The light sources are halogen (CLH 500 20 W) and deuterium lamps (CLD 500) equipped with optic fibers (041.002-UV SN 012105).

Electrolyses were conducted at 25°C using a cylinder-shaped platinum gauze (55 cm^2) or platinum plates (10 cm^2) working electrodes and a large piece of carbon felt as a counter-electrode isolated from the electrolytic solution through an ionic bridge. Ag/AgNO₃ (CH Instruments, 10⁻² M + TBAP 10⁻¹ M in CH₃CN) was used as a reference electrode in organic media whereas Ag/AgCl (CH Instruments, silver wire and saturated AgCl solution) was used as reference electrode in aqueous media.

III.2.3 Curve Fitting

UV-vis titrations were performed in DMF + 0.1 M TBAP by adding solutions of DABCO (at concentrations ranging from 10⁻³ to 0.5 M), using microliter syringes, to a solution of the porphyrin receptor (10 mL at $\sim 8\cdot 10^{-6}$ M). Each spectrum was recorded using a 1 mm path length Hellma Inc. quartz immersion probe placed into the electrochemical cell. To avoid dilution effects, the volume of added solution was kept to a "negligible" value.

UV-vis binding isotherms $\Delta A = f([\text{DABCO}])$ were analyzed by fitting with Origin 8.0 (data analysis and graphing software) the whole series of spectra using the equation shown below established considering a 1/1 binding stoichiometry.

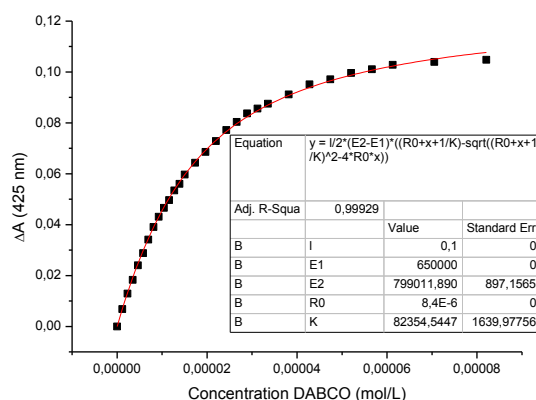


$$[R] = [R_0] - [RS]$$

$$[S] = [S_0] - [RS]$$

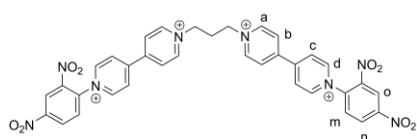
$$\Delta A = \frac{l(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2} \left[\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left([R_0] + [S_0] + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[R_0][S_0]} \right]$$

with $\Delta A : A - A^0$; ΔA : difference of absorbance in presence or absence of DABCO ; ε_1 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : molar absorptivity of the host ($[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$), ε_2 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : molar absorptivity of the host-guest complex, value extrapolated to an infinite number of equivalents of DABCO; $[R_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : total concentration of the host ($[\mathbf{39Zn}_2^{2+}]_{\text{dim}}$); $[S_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : total concentration of the guest (DABCO); K : binding constant (M^{-1}), l : optical path length (0.1 cm).



III.3 Synthetic procedures relevant for I.1

The *meso*-tetraphenylporphyrin (H_2TPP)¹, 5-(4-nitrophenyl)-10, 15, 20-triphenyl-porphyrin, 5-(4-aminophenyl)-10, 15, 20-triphenyl-porphyrin², *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium chloride salt **40Cl**³ and *N,N*-(1,3-propanediyl)-bis(4,4'-bipyridinium) hexafluorophosphate salt **36**(PF_6)₂⁴ were synthesized according to literature procedures. Metallations of the porphyrins were performed according to conventional procedures involving acetate salts. The 5-(4-aminophenyl)-2,3,7,13,17,18-hexamethyl-8,12-diethylporphyrinato zinc (II) **37Zn** was provided by J.-M. Barbe (LIMRES, Dijon).

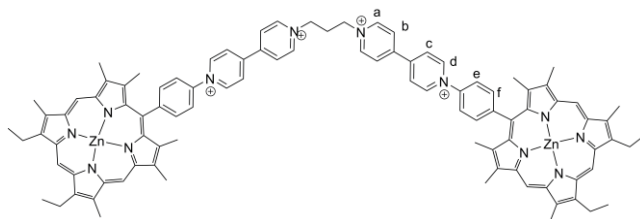


Synthesis of 36(PF_6)₄: *N,N*-(1,3-propanediyl)bis-(4,4'-bipyridinium) hexafluorophosphate **35**(PF_6)₄ (0.4 g, 0.62 mmol) and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (1.5 g, 7.4 mmol)

in CH_3CN (4 mL) were stirred and refluxed under an argon atmosphere for 72 hours. After

cooling to room temperature, the white precipitate was filtered, washed with CH₃CN and dissolved into a minimum of water until complete dissolution. A saturated aqueous KPF₆ solution was subsequently added in excess until precipitation of a white solid. The resulting material was filtered, washed with water and dried to afford 0.31 g of **36**(PF₆)₄ (0.24 mmol, yield 39%).

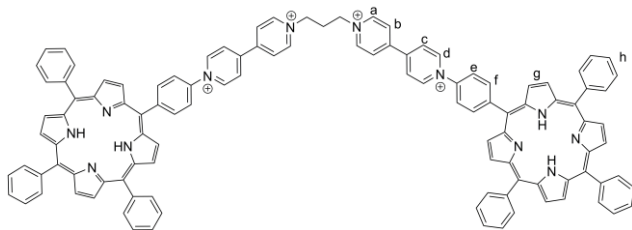
¹H NMR (300 MHz, acetone) δ (ppm) 9.78 (d, ³J=7.1 Hz, 4H, H_a), 9.49 (d, ³J=6.9 Hz, 4H, H_d), 9.30 (d, ³J=2.5 Hz, 2H, H_o), 9.06 (m, 10H, H_b, H_c, H_n), 8.61 (d, ³J=8.7 Hz, 2H, H_m), 5.31 (t, ³J=6 Hz, 4H, -CH₂-N⁺), 3.26 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-). MS (ESI⁺): *m/z* 1123.1 ([M-PF₆]⁺, 25%), 489.1 ([M-2PF₆]²⁺, 100%). Anal. calc. % for C₃₅H₂₈F₂₄N₈O₈P₄: C, 33.14; H, 2.22; N, 8.83; found %: C, 33.33; H, 2.35; N, 9.01.



Synthesis of 38Zn₂(PF₆)₄: **36**(PF₆)₄ (0.026 g, 0.025 mmol) was dissolved in a minimum of acetonitrile and a concentrated solution of tetra-*n*-

butylammonium chloride in CH₃CN was added in excess to ensure a complete precipitation of the chloride salt **36**Cl₄. The resulting solid was filtered, washed with CH₃CN and dissolved in mixture of H₂O/EtOH = 50/50 (v/v) (2 mL). This solution was then heated at 80 °C under an argon atmosphere. 0.061 g of **37Zn** (0.101 mmol) dissolved in THF/EtOH = 70/30 (v/v) (12 mL) was then quickly added and the resulting mixture was stirred at 80 °C in the dark for 15 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the crude solid material was washed with CH₃Cl, THF and water. The remaining solid was dissolved in a minimum of DMSO and the aimed product was precipitated upon adding an excess of a saturated aqueous KPF₆ solution. This solid was finally filtered and washed with water. This precipitation procedure was repeated several times to afford 0.018 g (0.009 mmol, yield 36%) of **38Zn₂(PF₆)₄**.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 10.16 (m, 8H, H_d, H_{meso}), 10.05 (s, 2H, H_{meso}), 9.53 (d, ³J = 6.2 Hz, 4H, H_a), 9.15 (m, 8H, H_b et H_c), 8.49 (d, ³J=8.0 Hz, 5H, H_e), 8.41 (d, ³J=8.1 Hz, 5H, H_f), 4.99 (m, 4H, -CH₂-N⁺), 4.11 (m, 8H, -CH₂-CH₃), 3.64 (s, 12H, Py-CH₃), 3.55 (s, 12H, Py-CH₃), 2.92 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.53 (s, 6H, Py-CH₃), 1.87 (t, ³J=7.4 Hz, 13H, -CH₂-CH₃). MS (ESI⁺): *m/z* 911.3 ([M-2PF₆]²⁺, 25%), 559.2 ([M-3PF₆]³⁺, 100%), 382.7 ([M-4PF₆]⁴⁺, 90%). UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 413 (605000), 541 (41000), 578 (25000).



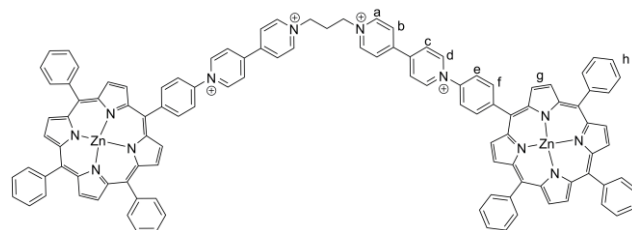
*Synthesis of **39H₄(PF₆)₄***: **36Cl₄** (0.030 g, 0.036 mmol) was dissolved in mixture of EtOH/H₂O = 50/50 (v/v) (3 mL) and heated at 80 °C. 0.130 g of 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin

-41H₂ (0.206 mmol) dissolved in mixture of EtOH/THF = 50/50 (v/v) (12 mL) was then added dropwise. This reaction mixture was left to stir in the dark at 80 °C for 18 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the crude product was washed with CH₃Cl, THF and water. The remaining solid was dissolved in a minimum of DMSO and the aimed product was precipitated upon adding an excess of a saturated aqueous KPF₆ solution. The resulting solid was filtered and washed with water. This precipitation procedure was repeated several times to finally afford 0.040 g (0.019 mmol, yield 51%) of **39H₄(PF₆)₄**.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 10.12 (d, ³J=5.3, 4H, H_d), 9.51 (d, ³J=5.6, 4H, H_a), 9.12–9.16 (m, 8H, H_b et H_c), 8.93–8.73 (m, 16H, H_e), 8.70 (d, ³J=8.0, 4H, H_e), 8.40 (d, ³J=7.9, 4H, H_f), 8.20 (s, 12H, H_h), 7.83 (s, 18H, H_h), 4.94 (m, 4H, –CH₂–N⁺), 2.89 (m, 2H, CH₂–CH₂–CH₂), –2.85 (s, 4H, NH).

MS (ESI⁺): *m/z* 935.8 ([M–2PF₆]²⁺, 5%), 769.3 ([M–1394]⁺, 100%), 575.5 ([M–3PF₆]³⁺, 20%).

UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 417 (1006000), 514 (56000), 550 (30600), 590 (19800), 645 (16600).

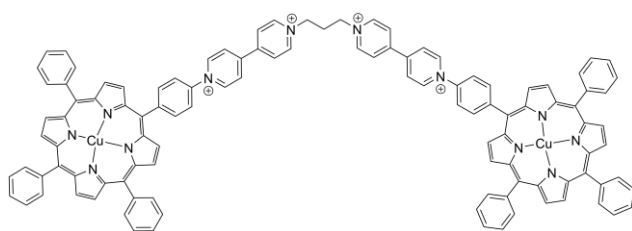


*Synthesis of **39Zn₂(PF₆)₄***: **36(PF₆)₄** (0.015 g, 0.015 mmol) was dissolved in a minimum of acetonitrile and a concentrated solution of tetra-*n*-butylammonium chloride/CH₃CN was

added in excess to ensure a complete precipitation of the chloride salt **36Cl₄**. The resulting solid was subsequently dissolved in mixture of H₂O/EtOH = 30/70 (v/v) (10 mL) and heated at 80 °C under an argon atmosphere. 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato-zinc(II) **41Zn** (0.04 g, 0.058 mmol) in THF (5 mL) was then added and the resulting mixture was left to stir in the dark for 14 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the crude product was washed with CH₃Cl, THF and water. The remaining solid was dissolved in a minimum of DMSO and the aimed product was

precipitated upon adding an excess of a saturated aqueous KPF_6 solution. This precipitation procedure was repeated several times and the resulting solide was purified by column chromatography on SiO_2 ($\text{THF}/\text{H}_2\text{O}/(\text{KPF}_6)_{\text{sat}} = 100/20/1$ v/v) to afford 0.027 g (0.012 mmol, yield 80%) of $\mathbf{39Zn}_2(\text{PF}_6)_4$.

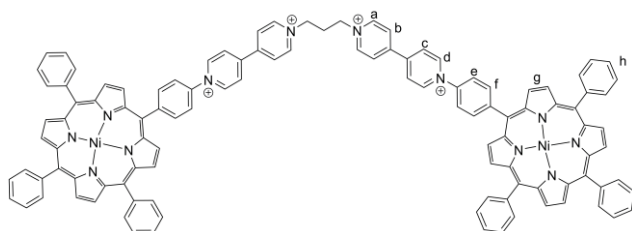
^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 10.12 (d, $^3J=5.3$, 4H, H_d), 9.51 (d, $^3J=5.6$, 4H, H_a), 9.12–9.16 (m, 8H, H_b et H_c), 8.93–8.73 (m, 16H, H_g), 8.64 (d, $^3J=8.0$, 4H, H_e), 8.40 (d, $^3J=7.9$, 4H, H_f), 8.20 (s, 12H, H_h), 7.83 (s, 18H, H_h), 4.94 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 2.89 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). MS (ESI+): m/z 999.2 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 25%), 617.8 ($[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$, 100 %). UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] ($\epsilon[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$) 426 (943000), 559 (48000), 600 (26000).



Synthesis of $\mathbf{39Cu}_2(\text{PF}_6)_4$: $\mathbf{36}(\text{PF}_6)_4$ (0.037 g, 0.03 mmol) was dissolved in a minimum of acetonitrile and a concentrated solution of tetra-*n*-butylammonium chloride/ CH_3CN was added in excess to

ensure a complete precipitation of the chloride salt $\mathbf{36Cl}_4$. The resulting solid was subsequently dissolved in mixture of $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 50/50$ (v/v) (2 mL) and stirred at 80 °C under an argon atmosphere. To this solution 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato-copper(II) $\mathbf{41Cu}$ (0.08 g, 0.116 mmol) in $\text{THF}/\text{EtOH} = 70/30$ (v/v) (10 mL) was added and the resulting mixture was left to stir in the dark for 14 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the crude product was washed with CH_3Cl , THF and water. The remaining solid was dissolved in a minimum of DMSO and the aimed product was precipitated upon adding an excess of a saturated aqueous KPF_6 solution. The resulting solid was filtered and washed with water. This precipitation procedure was repeated several times to finally afford 0.055 g (0.024 mmol, yield 83%) of $\mathbf{39Cu}_2(\text{PF}_6)_4$.

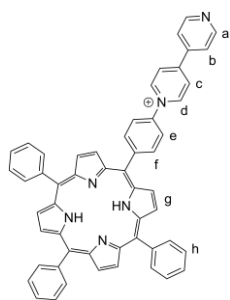
MS (ESI+): m/z 996.8 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 25%), 426.2 ($[\text{M}-4\text{PF}_6]^{4+}$, 100%). UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] ($\epsilon[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$) 415 (569000), 541 (44000).



Synthesis of $\mathbf{39Ni}_2(\text{PF}_6)_4$: $\mathbf{36}(\text{PF}_6)_4$ (0.015 g, 0.012 mmol) was dissolved in a minimum of acetonitrile and a concentrated solution of tetra-*n*-butylammonium chloride/ CH_3CN was added in excess to ensure a complete precipitation of

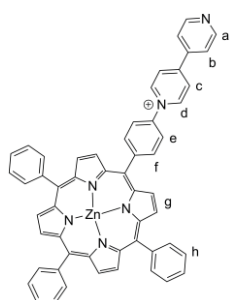
the chloride salt **36Cl₄**. The resulting solid was subsequently dissolved in mixture of H₂O/EtOH = 1/1 (v/v) (10 mL) and stirred at 80 °C under argon. 5-(4-aminophenyl)-10, 15, 20-triphenylporphyrinato-nickel(II) **41Ni** (0.032 g, 0.047 mmol) in THF (5 mL) was then added and the resulting mixture was left to stir in the dark for 14 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the crude solid was washed with CH₃Cl. The remaining material was dissolved in a minimum of DMSO and the aimed product was precipitated upon adding an excess of a saturated aqueous KPF₆ solution. The resulting solid was filtered and washed with water. This procedure was repeated several times to finally afford 0.015 g (0.007 mmol, yield 56%) of **8Ni₂(PF₆)₄**.

MS (ESI+): *m/z* 992.2 ([M-2PF₆]²⁺, 30%), 423.6 ([M-4PF₆]⁴⁺, 100%). UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 415 (569000), 541 (44000).



Synthesis of 42H₂Cl: Into a sealed tube were added 5-(4-aminophenyl)-10, 15, 20-triphenylporphyrin **41H₂** (0.33 g, 0.524 mmol), *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium chloride **40Cl** (0.3 g, 0.836 mmol) and absolute EtOH (20 mL). This mixture was stirred at 80 °C for 24 hours. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude mixture was purified by column chromatography on SiO₂ (CH₃Cl/CH₃OH = 9/1 v/v) to afford 0.18 g (0.224 mmol, yield 43%) of **42H₂Cl**.

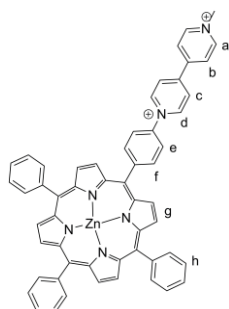
¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.91 (d, ³*J*=6.8 Hz, 2H, H_d), 8.98 (m, 4H, H_c and H_a), 8.92 (m, 4H, H_g), 8.85 (s, 4H, H_e), 8.63 (d, ³*J*=8.4 Hz, 2H, H_c), 8.40 (d, ³*J*=8.4 Hz, 2H, H_f), 8.31–8.20 (m, 8H, H_b and H_h), 7.85 (m, 9H, H_h), -2.88 (s, 2H, internal NH). MS (ESI+): *m/z* 769 ([M-Cl]⁺, 100%).



Synthesis of 43ZnOAc: The viologene linked porphyrin derivative **42H₂Cl** (0.1 g, 1.24 mmol) was dissolved in a minimum of DMF with a large excess of Zn(OAc)₂. This mixture was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the crude material was dissolved in CH₂Cl₂/pyridine = 95/5 (v/v) (100 mL), and washed with water (2x50 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and evaporated to dryness under reduce pressure. The solid material was then dissolved into a minimum of CH₂Cl₂/pyridine and precipitated by addition

of Et₂O. This solid was filtered, washed with Et₂O and dried to afford **43ZnOAc** (0.123 g 1.34 mmol, yield 100%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.90 (d, ³J=6.8 Hz, 2H, H_d), 8.97 (d, ³J=6 Hz, 4H, H_c and H_a), 8.88–8.83 (m, 4H, H_g), 8.82–8.77 (m, 4H, H_g), 8.57 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, H_e), 8.35 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, H_f), 8.27 (dd, ³J=6 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 2H, H_b), 8.20 (m, 6H), 7.82 (m, 9H).



Synthesis of 44Zn(BF₄)₂: To a solution of **43ZnOAc** (0.06 g, 0.069 mmol) in CH₃CN (8 ml) was added 0.5 mL of CH₃I (0.98 g, 6.9 mmol). This mixture was stirred in the dark at 40 °C for 3 days to afford a precipitate which was filtered and washed with acetonitrile. The anion exchange was performed in acetonitrile on an Amberlite IRA-96 column (loaded with BF₄⁻) to afford 0.063 g (0.062 mmol, yield 91%) of **44Zn(BF₄)₂**.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 10.07 (d, ³J=6.9 Hz, 2H, H_d), 9.37 (d, ³J=6.8 Hz, 2H, H_a), 9.13 (d, ³J=7.0 Hz, 2H, H_c), 8.99 (d, ³J=6.8 Hz, 2H, H_b), 8.88–8.77 (m, 8H, H_g), 8.61 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, H_e), 8.38 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, H_f), 8.20 (m, 6H, H_h), 7.82 (m, 9H, H_h), 4.50 (s, 3H, CH₃). MS (ESI⁺): *m/z* 935.1 ([M-BF₄]⁺, 100%). UV-vis (DMF): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 426 (404000), 561 (14000), 600 (8000).

III.4 Synthetic procedures relevant for I.2


The ferrocene-1,1'-dicarboxaldehyde **53** was synthesized according to a procedure described by Pélinksi⁵. The synthesis of **57**(PF₆)₄ was carried out according to a published procedure developed by Olivier Reynes in our laboratory.⁶ The 1-ferrocenyl-4-nitrobenzene **64** and 1-ferrocenylaniline **65** were synthesized following procedures described by D'Souza and Ito.⁷ The synthesis of 1,1'-ferrocenyl-bis-boronic acid **68** and 1,1'-ferrocenyl-bis(4-bromophenyl) **69** were performed according to a procedure described by Knapp and Rehahn.⁸ The preparation of 2-bromo-4-iodopyridine **74**⁹, 1-iodoferrocene **78**¹⁰ and 1,1'-diiodoferrocene **81**¹¹⁻¹³ were synthesized following literature procedures.




Synthesis of 54: The ferrocene-1,1'-dicarboxaldehyde **53** (1.48 g, 6.1 mmol) was dissolved in methanol (30 mL) and degassed for 15 minutes with argon gas. NaBH₄ (0.185 g, 4.89 mmol) was then added to this solution kept under stirring at 0 °C with an

ice/water bath. After stirring for 16 hours at room temperature, the mixture was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was then dissolved in Et₂O, washed with water and dried with anhydrous MgSO₄. After filtration, the organic phase was finally evaporated under reduced pressure to afford the targeted dialcool **54** as a yellow powder (1.4 g, 5.64 mmol, yield 92 %).

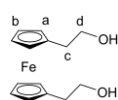
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ (ppm) 4.28 (d, ³J=5.8 Hz, 4H, H_c), 4.13 (dt, ³J=12.7 Hz, ⁴J=1.7 Hz, 8H, H_a and H_c), 3.19 (t, ³J=5.8 Hz, 2H, OH). IR (KBr, ν cm⁻¹ 3290 O–H). MS (ESI⁺): *m/z* 246 ([M]⁺, 30%) 269 ([M+Na]⁺, 100%).

 *Synthesis of 58*: The 1,1'-ferrocenedimethanol **54** (0.935 g, 3.8 mmol) was dissolved in a mixture of dry THF (10 mL) and pyridine (0.209 g, 2.64 mmol). After cooling to 0 °C, phosphorus trichloride (1.44 g, 6.94 mmol) in dry THF (5 mL) was slowly added under stirring. This mixture was stirred overnight at room temperature. The mixture was then filtered and the filtrate (**55**) was slowly added at room temperature to a stirred aqueous solution of NaCN (2.7 g, 0.1 moles in 22 ml of water). The biphasic mixture was stirred for 1h30, then both layers were separated and the aqueous phase was extracted with THF (3x30 mL). The organic layers were combined, washed with brine, then dried over anhydrous Na₂SO₄. After filtration, the organic solvents were evaporated under reduced pressure to give **58** as brown crystals (0.47 g, 0.18 mmol, yield 51%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) 4.26 (d, ³J=1.8 Hz, 8H, H_a and H_b), 3.51 (s, 4H, H_c). IR (ν cm⁻¹ 2252 C≡N). MS (ESI⁺): *m/z* 287 ([M+Na]⁺, 100%).

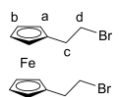
 *Synthesis of 59*: Potassium hydroxide (2.15 g, 38.4 mmol) dissolved in 6 mL of water was added to a solution of **58** (0.47 g, 1.92 mmol) in ethanol (20 mL). After refluxing 8 hours under stirring, the reaction mixture was concentrated in vacuum then diluted with water and washed with diethylether. The aqueous phase was then acidified with HCl 1M and extracted with diethylether (3x20 mL). The organic phase was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and the solvents removed under vacuum to give **59** (0.63 g, 2.07 mmol, yield 100%).

¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 12.16 (s, 2H, COOH), 4.11 (t, ³J=1.7 Hz, 4H, H_a), 4.05 (t, ³J=1.7 Hz, 4H, H_c), 3.25 (s, 4H, H_c). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ (ppm) 169.84, 78.84, 67.24, 65.64, 32.40. MS (ESI⁺): *m/z* 302 ([M]⁺, 100%).



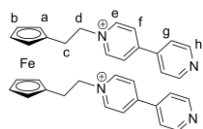
Synthesis of 60: To a suspension of LiAlH_4 (3.5 g, 92.1 mmol) in dry THF (32 mL) was slowly added a solution of **59** (1.8 g, 5.96 mmol) in dry THF (80 mL) at such a rate that a slight boiling was observed throughout the addition. The reaction mixture was then refluxed under stirring for 13 hours. After cooling, a 1:1 ethanol:THF mixture (120 mL) was carefully added to destroy the excess of LiAlH_4 . The reaction mixture was then poured into ice and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (3x200 mL). The organic layers were combined and dried with anhydrous Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure to afford **36** as a yellow solid (1.62 g, 5.91 mmol, yield 99%).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 4.03 (t, $^3J=1.6$ Hz, 4H, H_a), 4.00 (t, $^3J=1.6$ Hz, 4H, H_b), 3.58 (q, $^3J=11.6$ Hz, $^4J=6.8$ Hz, 4H, H_d), 2.58 (t, $^3J=4.8$ Hz, 2H, OH), 2.50 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H, H_c). MS (ESI+): m/z 274 ($[\text{M}]^+$, 100%), 297 ($[\text{M}+\text{Na}]$, 80%), 313 ($[\text{M}+\text{K}]$), 10%).



Synthesis of 61: The dialcohol **60** (0.1 g, 0.4 mmol) and dry triethylamine (4 mmol) were dissolved in anhydrous methylene dichloride (10 mL). This solution was then purged for 15 min with argon gas and cooled down to -5 °C using an iced bath of sodium chloride solution. A solution of methanesulfonyl chloride (MsCl) (0.32 mL, 4 mmol) in dry CH_2Cl_2 (2 mL) was then added dropwise for 20 minutes. The resulting mixture was stirred at -5 °C for 2 hours then over night at room temperature and subsequently washed with water (3x5 mL) and brine (5 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure. After dissolving the crude product in CH_2Cl_2 (10 mL), LiBr (1.55 g, 17.8 mmol) was added under argon and the solution was stirred in the dark at room temperature for 48 hours. The reaction mixture was then washed with water, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane} = 1/1$ v/v) to afford 75 mg (0.19 mmol, yield 47%) of **61** as a yellow powder.

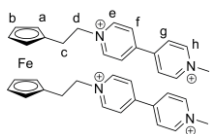
^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 4.11 (t, $^3J=1.8$ Hz, 4H, H_a), 4.07 (t, $^3J=1.8$ Hz, 4H, H_b), 3.49 (t, $^3J=7.4$ Hz, 4H, H_d), 2.88 (t, $^3J=7.4$ Hz, 4H, H_c). ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 85.57, 68.75, 68.00, 33.00, 32.67. MS (ESI+): m/z 399.8 ($[\text{M}]^+$, 100%). Anal. calc. % for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Fe}$: C, 42.04; H, 4.03, found %: C, 42.02; H, 4.49.



Synthesis of 62(PF_6)₂: To a solution of 4,4'-bipyridine (0.9 mg, 5.8 mmol) in dry acetonitrile (3 mL) was added dropwise the dibromide derivative **61**

(0.33 g, 0.08 mmol) in dry acetonitrile (2 mL). The reaction mixture was degassed protected from light and stirred at reflux under argon atmosphere for 2 days. The pink precipitate was filtered and washed with acetonitrile. The solid compound was dissolved in a minimum of water and the PF_6^- salt was precipitated by addition of an aqueous saturated solution of KPF_6 . The pink-red solid was filtered and washed with water to afford 56.6 mg (0.07 mmol, yield 87%) of **62**(PF_6)₂.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 8.84 (d, $^3J=6.1$ Hz, 4H, H_e), 8.53 (d, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_h), 8.23 (d, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_f), 7.76 (d, $^3J=6.1$ Hz, 4H, H_g), 4.59 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H, H_d), 4.09 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H, H_a), 3.96 (t, $^3J=1.8$ Hz, 4H, H_c), 3.01 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H) ^{13}C NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 151.13, 144.71, 125.49, 121.58, 69.02, 62.19, 30.52. MS (ESI+): m/z 679 ($[\text{M}-\text{PF}_6^-]$, 20%) 276 ($[\text{M}-2\text{PF}_6^-]^{2+}$, 100%). Anal. calc. % for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{P}_2$: C, 48.48; H, 3.83; F, 27.06; N, 6.65 found %: C, 48.54; H, 3.79; N, 6.79.

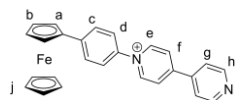


Synthesis of 63(PF_6)₄: To a degassed solution of **62**(PF_6)₂ (58 mg, 0.07 mmol) in acetonitrile (10 mL) was added dropwise CH_3I (1 g, 0.5 ml, 7 mmol). This solution was then stirred under an argon atmosphere in the

dark at 40 °C for 2 days. After cooling, the brown precipitate was filtered, washed thoroughly with acetonitrile and dissolved into a minimum of water. The addition of an aqueous saturated KPF_6 solution (~1 mL) led to the precipitation of a light pink solid which was filtered, washed with water and dried to afford 40 mg (0.034 mmol, yield 50%) of **63**(PF_6)₄.

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 8.84 (d, $^3J=6.4$ Hz, 4H, H_h), 8.67 (d, $^3J=6.4$ Hz, 4H, H_e), 8.32 (m, 8H, H_g and H_f), 4.67 (t, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_d), 4.40 (s, 6H, CH_3), 4.11 (s, 4H, H_a), 3.99 (s, 4H, H_b), 3.05 (t, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_c). MS (ESI+): m/z 1016,9 ($[\text{M}-\text{PF}_6^-]^+$, 100%).

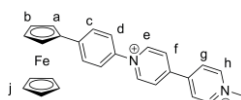
Anal. calc. % for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_{24}\text{FeN}_4\text{P}_4$: C, 37.20; H, 3.30; N, 4.82; found %: C, 36.27, H, 3.04, N, 4.64.



Synthesis of 66(NO_3): 1-ferrocenyl-4-aniline **65** (0.1 g, 0.372 mmol) and *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium chloride (0.1 g, 0.248 mmol)

were dissolved in a dry mixture of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH} = 1/3$ (v/v) (20 mL). The resulting solution was then refluxed under stirring for 16 hours. After cooling, the solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on SiO_2 ($\text{THF}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3 = 100/20/4$) to afford 0.107 g (0.223 mmol, yield 90%) of *N*-(4-phenyl-*N*-(4,4'-pyridinium))ferrocene nitrate salt as dark red powder.

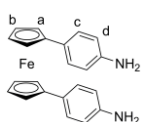
^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 9.03 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, H_e), 8.89 (dd, $^3J=4.5$ Hz, $^4J=1.7$ Hz, 2H, H_h), 8.48 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, H_f), 7.88 (dd, $^3J=4.5$ Hz, $^4J=1.7$ Hz, 2H, H_g), 7.84 (d, $^3J=8$ Hz, 2H, H_c), 7.65 (d, $^3J=8$ Hz, 2H, H_d), 4.87 (t, $^3J=4$ Hz, 2H, H_a), 4.49 (t, $^3J=4$ Hz, 2H, H_b), 4.09 (s, 5H, H_j). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 152.29, 145.48, 128.45, 126.99, 125.24, 122.90, 118.30, 71.24, 70.86, 68.13. MS (ESI+): m/z 417 ($[\text{M}-\text{PF}_6^-]^+$, 100%). Anal. calc. % for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$: C, 55.54; H, 3.76; N, 4.98; found %: C, 51.97, H, 3.71, N, 4.77.



Synthesis of 67(PF₆)₂: To a degassed solution of **66**(NO₃) (0.05 g, 0.104 mmol) in a mixture of acetonitrile (10 mL) and CH_2Cl_2 (2 mL) was

added dropwise 0.65 ml of CH_3I (1.48 g, 10.4 mmol). The resulting solution was stirred under an argon atmosphere in the dark at 70 °C for 24 hours. After cooling, the precipitate formed was filtered and washed with acetonitrile. This solid was then dissolved into a minimum of water and an aqueous saturated solution of KPF_6 (~1 mL) was added until observing a dark pink precipitate. This solid was isolated by filtration, washed with water and dried to afford 45 mg (0.062 mmol, yield 60%) of **67**(PF₆)₂.

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 9.17 (d, $^3J=7.1$ Hz, 2H, H_h), 8.88 (d, $^3J=6.7$ Hz, 2H, H_e), 8.55 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, H_g), 8.45 (d, $^3J=6.6$ Hz, 2H, H_f), 7.87 (d, $^3J=8.8$ Hz, 2H, H_c), 7.68 (d, $^3J=8.8$ Hz, 2H), 4.90–4.87 (m, 2H, H_a), 4.52–4.49 (m, 2H, H_b), 4.42 (s, 3H, CH_3), 4.09 (s, 4H, H_j). MS (ESI+): m/z 577 ($[\text{M}-\text{PF}_6^-]^+$, 20%) 216 ($[\text{M}-2\text{PF}_6^-]^{2+}$, 100%).

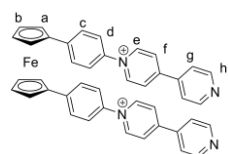


Synthesis of 70: Into a sealed tube were added 1,1'-ferrocenyl-bis(4-bromophenyl) **69** (160 mg, 0.32 mmol), Cu_2O (5 mg, 0.032 mmol, 10% mol) and DMF/28% NH_3 in water = 50/50 (v/v) (32 ml). After sealing the tube, this

suspension was stirred and heated at 80 °C for 2 days. After cooling down to room temperature water (50 mL) was added. The resulting mixture was extracted with Et_2O (3x50mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on SiO_2 ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 98/2$ v/v) and dried to afford 54 mg of **70** (0.147 mmol, yield 46%) as a goldish powder.

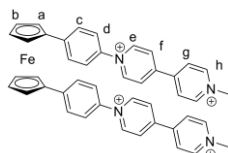
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 7.12 (d, $^3J=8.4$ Hz, 4H, H_c), 6.55 (d, $^3J=8.4$ Hz, 4H, H_d), 4.32 (t, $^3J=4$ Hz, 4H, H_a), 4.09 (t, $^3J=4$ Hz, 4H H_b), 3.66 (br s, 4H, NH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 145.38, 128.28, 127.36, 115.25, 87.48, 70.09, 67.35. MS (ESI+): m/z

369 ($[M+1]^+$, 100%) 185 ($[M+2]^{2+}$, 60%). Anal. calc. % for $C_{22}H_{20}FeN_2$: C, 71.75; H, 5.47; N, 7.61; found %: C, 69.41; H, 5.38; N, 7.31.



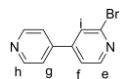
Synthesis of $71(PF_6)_2$: The 1,1'-ferrocenyl-bis-4-aniline **70** (0.095 g, 0.26 mmol) and the *N*-(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium chloride (0.555 g, 1.55 mmol) were dissolved in a mixture of $CH_3CN/EtOH = 1/5$ (v/v) (50 mL) and the resulting solution was stirred and heated at 80 °C for 2 days. After cooling to room temperature, the solvents were evaporated to dryness under reduce pressure and the crude product was purified by column chromatography on SiO_2 ($THF/H_2O/KPF_6 = 100/20/4$ v/v) and dried to afford 0.1 g of **71**(PF_6)₂ (0.107 mmol, yield 41%) as dark red powder.

1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 8.97 (d, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_e), 8.86 (d, $^3J=8$ Hz, 4H, H_h), 8.43 (d, $^3J=6.9$ Hz, 4H, H_f), 7.82 (d, $^3J=8$ Hz, 4H, H_g), 7.66 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4H, H_c), 7.57 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4H, H_d) 4.80 (t, $^3J=4$ Hz, 4H, H_a), 4.42(t, $^3J=4$ Hz, 4H, H_b). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 155.60, 152.29, 145.31, 143.68, 141.71, 128.54, 127.00, 125.05, 122.82, 118.31, 84.18, 73.24, 69.52. MS (ESI+): m/z 793 ($[M-PF_6]^+$, 60%) 324 ($[M-2PF_6]^{2+}$, 100%). Anal. calc. % for $C_{42}H_{32}F_{12}FeN_4P_2$: C, 53.75; H, 3.44; N, 5.97; found %: C, 52.71; H, 3.44; N, 6.02.



Synthesis of $72(PF_6)_4$: To a degassed solution of **71**(PF_6)₂ (0.05 g, 0.053 mmol) in dry acetonitrile (2 mL) was added dropwise 1 ml of CH_3I (2.3 g, 16 mmol). The resulting solution was stirred under an argon atmosphere in the dark at 80 °C for 16h. After cooling, the precipitate formed was filtered and thoroughly washed with acetonitrile. This solid was then dissolved into a mixture of $CH_3CN/H_2O/KPF_6 = 100/10/2$ (v/v) until complete dissolution. This solution was concentrated under reduced pressure until a dark pink solid was observed. This product was isolated by filtration, washed with water and dried to afford 52 mg (0.041 mmol, yield 78%) of **72**(PF_6)₂.

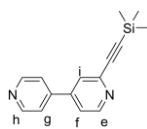
RMN 1H (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) 9.20 (d, $^3J=6.8$ Hz, 4H, H_h), 8.90 (d, $^3J=6.6$ Hz, 4H, H_e), 8.59 (d, $^3J=6.8$ Hz, 4H, H_g), 8.48 (d, $^3J=6.5$ Hz, 4H, H_f), 7.77 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4H, H_c), 7.70 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4H, H_d), 4.83 (s, 4H, H_a), 4.43 (s, 6H, CH_3), 4.37 (s, 4H, H_b). MS (ESI+): m/z 113.5 ($[M-PF_6]^+$, 30%) 484.3 ($[M-2PF_6]^{2+}$, 100%). Anal. calc. % for $C_{44}H_{38}F_{24}FeN_4P_4$: C, 41.99; H, 3.04; N, 4.45; found %: C, 40.72; H, 3.01; N, 4.61.



Synthesis of **75:** A solution of 2-bromo-4-iodopyridine **74** (1 g, 8.1 mmol) and pyridine-4-boronic acid (2.3 g, 8.1 mmol), dissolved in a mixture of 1,2-dimethoxyethane

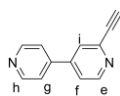
(DME) and water (150 mL of DME/H₂O=70:30 v/v), was degassed through a freeze–pump–thaw procedure (3 cycles). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.5 g, 0.43 mmol, 20% mol) was then added and the stirred mixture was heated at 120 °C under an argon atmosphere for 16 hours. After cooling to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the solid product was dissolved in dichloromethane (100 mL) then washed with 0.1 M aqueous NaOH (100 mL) and with water (3x100 mL). The organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and evaporated to dryness under reduced pressure to give a brown solid. The crude product was purified by column chromatography on SiO₂ (CH₂Cl₂/CH₃OH/Et₃N = 473/25/2) and dried to afford 0.64 g (5.2 mmol, yield 64%) of **75** as a white powder.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 8.73 (dd, ³J=4.5 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 2H, H_h), 8.54 (d, ³J=5.2 Hz, 1H, H_e), 8.12 (d, ³J=1.2, 1H, H_i), 7.90 (dd, ³J=5.2 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 1H, H_f), 7.86 (dd, ³J=4.5 Hz, ⁴J=1.6, 2H, H_g). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ (ppm) 151.24, 150.58, 147.76, 142.83, 142.54, 125.40, 121.49, 121.14. MS (DCI): *m/z* 235 ([M]⁺, 100%). Anal. calc. % for C₁₀H₇BrN₂: C, 51.09; H, 3.00; Br, 33.99; N, 11.92; found %: C, 51.49; H, 3.15; N, 12.05.



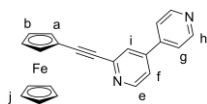
Synthesis of 76: 2-bromo-4,4'-bipyridine **75** (2.14 g, 9.1 mmol) was added into a two-neck round-bottom flask equipped with a condenser/septum–stopcock and an addition funnel containing [PdCl₂(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)] (0.2 g, 0.36 mmol, 4% mol) and CuI (0.17 g, 0.91 mmol, 10% mol). This setup was purged 3 times with vacuum/argon cycles before a degassed mixture of triethyl amine in dry THF was added (150 mL of Et₃N/THF = 1/2 v/v). The Pd- and Cu-based catalysts were then added and the stirred reaction mixture, kept under an argon atmosphere, was heated at 45 °C for 1 day. After cooling to room temperature, the mixture was filtered and the remaining solid was washed with CH₃Cl (~10 mL). The filtrate was washed with water, dried over anhydrous Na₂SO₄ then filtered and evaporated under reduced pressure to give a brown oil. This crude product was purified by column chromatography on SiO₂ using ethyl acetate/Et₃N = 99/1 (v/v) to afford 2.2 g of **76** (8.7 mmol, yield 96%) as a light brown powder.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 8.71 (d, ³J=4.8 Hz, 2H, H_h), 8.69 (d, ³J=5.2 Hz, 1H, H_e), 7.98 (s, 1H, H_i), 7.88 (d, ³J=4.8 Hz, 2H, H_g), 8.85 (d, ³J=5.2 Hz, 1H, H_f), 0.27 (s, 9H, CH₃). MS (ESI⁺): *m/z* 253 ([M]⁺, 100%).



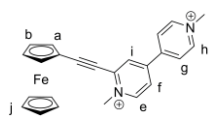
Synthesis of 77: A solution of **76** (2.2 g, 8.7 mmol) in methanol (22 mL) and 1N aqueous NaOH (9 mL) was stirred for 90 minutes at room temperature. Acetic acid (9 mL) was then added and the mixture was brought to dryness under reduce pressure. The solid residue was washed with diethyl ether (~20 mL) and the filtrate was washed with water (3x20 mL) then with brine (1x20 mL), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and finally evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on SiO₂ (CH₂Cl₂/CH₃OH/Et₃N = 96/3/1) and dried to give 1.04 g (5.8 mmol, yield 66%) of **77**.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 8.74 (d, ³J=6.4 Hz, 2H, H_h), 8.69 (d, ³J=6.4 Hz, 1H, H_e), 8.01 (d, ³J=1.7 Hz, 1H_i), 7.89–7.85 (m, 3H, H_g and H_f), 4.43 (s, 1H, ethynyl). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ (ppm) 152.01, 151.58, 146.10, 146.04, 144.42, 143.71, 125.74, 122.37, 122.34, 83.99, 81.79, 55.91. MS (DCI): *m/z* 181 ([M+1]⁺, 100%), 209 ([M+C₂H₅]⁺, 30%).



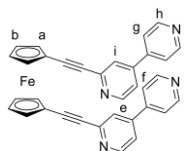
Synthesis of 79: 1-iodoferrocene **78** (0.064 g, 0.355 mmol) and the 2-ethynyl-4,4'-bipyridine **77** (0.111 g, 0.355 mmol) were added into a two-neck round-bottom flask equipped with a stopcock-fitted condenser and an addition funnel containing dichloro-((bis-diphenylphosphino)ferrocenyl)palladium(II) (0.03 g, 0.04 mmol, 10% mol) and CuI (0.01 g, 0.04 mmol, 10% mol). This setup was purged 3 times with vacuum/argon cycles before a degassed mixture of triethyl amine in dry THF (Et₃N/THF = 1/2 v/v) (9 mL) was added over the stirred mixture of 1-iodoferrocene and 2-ethynyl-4,4'-bipyridine. The Cu- and Pd-based catalysts were added and the reaction mixture was stirred and heated at 80 °C for 24 hours. After cooling to room temperature, the solid phase was filtered and washed with CH₃Cl (~10 mL). The filtrate was washed with water (3x25 mL) and dried over anhydrous Na₂SO₄. After filtration, the solvents were removed under reduced pressure to afford a crude product which was purified by column chromatography on SiO₂ (CHCl₃/CH₃OH = 98/2 v/v) and dried to afford 0.033 g (0.091 mmol, yield 26%) of **79** as an orange powder.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.76 (d, ³J=6.2 Hz, 2H, H_h), 8.67 (d, ³J=5.2 Hz, 1H, H_e), 7.73 (d, ³J=3 Hz, 1H, H_i), 7.63 (d, ³J=6.2 Hz, 2H, H_g), 7.48 (d, ³J=5.2 Hz, 1H, H_f), 4.61 (t, ³J=3 Hz, 2H, H_a), 4.34 (t, ³J=3 Hz, 2H, H_b), 4.28 (s, 5H, H_j). MS (ESI⁺): *m/z* 365 ([M+1]⁺, 100%).



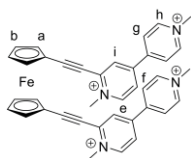
Synthesis of 80(PF₆)₂: CH₃I (1.7 ml, 28 mmol) was added dropwise to a degassed solution of 1-(2-ethynyl-4,4'-bipyridine)ferrocene **77** (0.029 g, 0.08 mmol) dissolved in a mixture of acetonitrile (2 mL) and dichloromethane (0.5 mL). This solution was stirred under an argon atmosphere in the dark at 40 °C for 24 hours. After cooling to room temperature, the dark precipitate was filtered and washed thoroughly with acetonitrile. This intermediate was dissolved into a minimum of water and the addition of a saturated aqueous KPF₆ solution (~1 mL) resulted in the precipitation of a purple solid. This final product was filtered, washed with water and dried to afford 27.5 mg (0.042 mmol, yield 51%) of **80(PF₆)₂**.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.30–9.27 (m, 3H, H_h and H_e), 8.91 (d, ³J=4 Hz, 1H, H_i), 8.79 (d, ³J=8 Hz, 2H, H_g), 8.61 (dd, ³J=8 Hz, ⁴J=4 Hz, 1H, H_f), 4.9 (t, ³J=2 Hz, 2H, H_a), 4.69 (t, ³J=2 Hz, 2H, H_b), 4.00 (m, 11H, H_j and CH₃). MS (ESI⁺): *m/z* 539 ([M–PF₆]⁺, 30%) 197 ([M–2PF₆]²⁺, 100%).



Synthesis of 82: 1,1'-diiodoferrocene **81** (0.325 g, 0.74 mmol) and 2-ethynyl-4,4'-bipyridine (0.667 g, 3.7 mmol) were introduced into a two-neck round-bottom flask equipped with a stopcock-fitted condenser and an addition funnel containing tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.171 g, 0.14 mmol, 5% mol) and CuI (0.14 g, 0.74 mmol, 10% mol). This setup was purged 3 times with vacuum/argon cycles then a degassed solution of triethyl amine in dry THF (60 mL of Et₃N/THF = 1/2 v/v) was added over the stirred mixture of 1,1'-diiodoferrocene and 2-ethynyl-4,4'-bipyridine. The Cu- and Pd-based catalysts were then added and the reaction mixture was heated at 70 °C under stirring for 60 hours. After cooling to room temperature, insoluble materials were filtered and washed with CH₃Cl (~10 mL). The filtrate was washed with water (3x10 mL) and dried over anhydrous Na₂SO₄. After filtration, the solvents were removed under reduced pressure to afford a crude product containing 2-ethynyl-4,4'-bipyridine, 1-(2-ethynyl-4,4'-bipyridine)-1'-iodo-ferrocene and 1,1'-bis-(2-ethynyl-4,4'-bipyridine)ferrocene. This mixture was purified by column chromatography on SiO₂ (CH₂Cl₂/CH₃OH = 95/5 v/v) and dried to afford 0.021 g (0.039 mmol, yield 5%) of the 1,1'-bis-(2-ethynyl-4,4'-bipyridine)ferrocene **82** as an orange powder.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 8.68 (d, ³J=4.8 Hz, 4H, H_h), 8.40 (d, ³J=5.1 Hz, 2H, H_e), 7.55 (s, 2H, H_i), 7.43 (d, ³J=4.4 Hz, 4H, H_g), 7.25 (d, ³J=5.1 Hz, 2H, H_f), 4.69 (s, 4H, H_a), 4.44 (s, 4H, H_b). MS (ESI⁺): *m/z* 543 ([M+1]⁺, 100%) 272 ([M+2]²⁺, 50%).



Synthesis $83(PF_6)_4$: CH_3I was added dropwise (0.7 ml, 11.6 mmol) to a degassed solution of 1,1'-bis-(2-ethynyl-4,4'-bipyridine)ferrocene (0.018 g, 0.033 mmol) in a mixture of acetonitrile (3 mL) and dichloromethane (4 mL)

The resulting solution was stirred under an argon atmosphere in the dark at 40 °C for 24 hours. After cooling to room temperature, the dark precipitate was filtered and washed with acetonitrile. This solid was dissolved into a minimum of water and the addition of a saturated aqueous KPF_6 solution (~1 mL) resulted in the precipitation of a purple solid which was filtered, washed with water and dried to afford 23.4 mg (0.02 mmol, yield 60%) of the 1,1'-bis-(2-ethynyl-4,4'-(N,N'-tetramethyl)bipyridinium)ferrocene $83(PF_6)_4$.

1H NMR (400 MHz, D_2O) δ (ppm) 9.08 (d, $^3J=6.8$ Hz, 4H, H_h), 9.01 (d, $^3J=6.7$ Hz, 2H, H_e), 8.64 (d, $^3J=1.8$ Hz, 2H, H_i), 8.53 (d, $^3J=6.8$, 4H, H_g), 8.36 (dd, $^3J=6.6$ Hz, $^3J=2.2$ Hz, 2H, H_f), 5.10 (t, $^3J=1.9$, 4H, H_a), 4.88 (t, $^3J=1.9$, 4H, H_b), 4.53 and 4.52 (s, 12H, CH_3). MS (ESI+): m/z 1037 ($[M-PF_6]^+$, 70%) 446 ($[M-2PF_6]^{2+}$, 100%).

III.5 Spectroelectrochemical procedures relevant for I.1 and I.2

All the spectroelectrochemical procedures are similar. They were performed in DMF and TBAP (0.1 M) with a viologen concentration of $\sim 10^{-4}$ M. All these experiments were done in a glow box under an argon atmosphere, with few exceptions, the spectroelectrochemical studies performed at low temperature or those where a mixture of DMF/water was used. For the later the solvents were degassed using the Freeze-Pump-Thaw procedure (3 cycles). The low temperature studies were performed using a cryostat and an ethanol bath.

The electrolyses were carried out for 10–12 mL of DMF/TBAP (0.1 M) in a magnetically stirred three-compartment electrolysis cell. A platinum plate (~ 10 cm²) was used as the working electrode in the anodic compartment with carbon felt as counter-electrode in the cathodic compartment. A double-junction Ag/AgNO₃ (10^{-2} M) in CH₃CN and TBAP (0.1 M) reference electrode was used in all experiments (all potentials are referred to it). This reference electrode was placed in the anodic compartment as close as possible to the working electrode to minimize the ohmic drop. After the addition of each sample, the potential of the working electrode was fixed and the electrolysis was performed until the expected charge. At

the end of electrolyses, samples were collected for ESR experiments, 50 μL and 400 μL for experiments carried out at 298 K and 100 K, respectively.

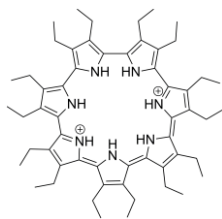
III.6 Synthetic procedures relevant for II.1

The pyrroles [23H₆]Cl₂,¹⁴ **7**¹⁵ and **11**¹⁶ were synthesized according to procedures reported in the literature. **6** was provided by J. Sessler's Group (UT Austin, USA). Tetra-*n*-propylammonium tetrafluoroborate (TPABF₄) was prepared by neutralizing tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) with an aqueous solution of HBF₄ (49.5–50.5%, Aldrich). The white precipitate obtained was collected by filtration, washed three times with small amounts of water, and dried. The remaining white solid was dissolved in a minimum amount of chloroform and the resulting solution was then passed through a filter and evaporated to dryness. The resulting white powder was dried for two days by using a vacuum pump at room temperature and it was used without further purification.

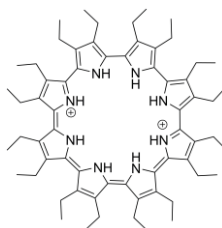
Electrochemical oxidation of 3,4-diethylpyrrole 11 with TBAHSO₄ as supporting electrolyte: In a magnetically stirred three-compartment electrolysis cell, **11** (~0.027–0.032 g) was dissolved in CH₂Cl₂ (~60 mL) and TBAHSO₄ (0.2 M; ~4.5·10⁻³ M of **11**). The solution was purged with argon for approximately 20 minutes prior to pyrrole addition (argon was bubbled continuously until the end of the electrolysis). A large (~55 cm²) platinum mesh was used as the working electrode in the anodic compartment with carbon felt as counter-electrode in the cathodic compartment. A double-junction Ag/AgNO₃ (10⁻² M) in CH₃CN and TBAP (0.1 M) reference electrode was used in all experiments (all potentials are referred to it). This reference electrode was placed in the anodic compartment as close as possible to the working electrode to minimize the ohmic drop. After the addition of **11**, the potential of the working electrode was scanned (50 mVs⁻¹) from 0.4 to 0.75 V, with a waiting time of 3–12 s at the upper potential limit. The potential limits and waiting times were gradually increased during the electrolysis (the upper value was limited to 0.95 V) as **11** is consumed and the current drops. After passing the required charge, the contents of both the anodic and middle compartments (mixing between these compartments can occur during electrolysis) were collected and the solvent evaporated. The resulting solid was washed with 2x60 mL aqueous solution of H₂SO₄ (0.1 M) to remove the supporting electrolyte, filtered, and finally rinsed with approximately 25 mL of distilled water. The dark insoluble solid was recovered and dissolved in CH₂Cl₂. The solution was then dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the

solvent was evaporated off to afford a dark solid. Chromatography over silica gel by using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 99/1$ to $95/5$ (v/v) as the eluent allowed for the isolation of crude fractions containing $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ and $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$, respectively. The crude fractions were further purified by using silica gel column chromatography with $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 99/1$ (v/v) as eluent for $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ and $\text{CHCl}_3+\text{CH}_3\text{OH}$ (4%) as eluent for $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$.

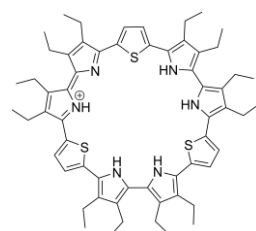
Electrochemical oxidation of 3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-bipyrrole 7: A similar approach was used for experiments involving the oxidation of bipyrrole **7**, except that the potential was not scanned. Rather, the potential was maintained initially at -0.1 V and then slowly increased up to 0.025 – 0.05 V. With tetra-*n*-propylammonium tetrafluoroborate as the supporting electrolyte, the initial potential was set to 0 V and slowly increased up to 0.25 V. It is likely that in this case a larger junction–potential value shifts the potential scale to more positive values compared with the TBA-containing solutions. A typical experiment involved approximately **7** (0.020 – 0.025 g) in approximately 60 mL of the solvent mixture of CH_2Cl_2 and supporting electrolyte (0.15 M, or 0.11 M in the case of TPABF_4). The concentration of **7** was thus approximately $1.5 \cdot 10^{-3}$ M. After passing the required charge (2.4 – 2.5 e^- per molecule), the reaction was worked up by using a procedure similar to the one employed in the case of the electrooxidation reactions involving **11** (see above). The supporting electrolyte was removed by washing with a dilute (0.1 M) aqueous solution of the corresponding acid, except for the TBABr and TBAF , in which an aqueous solution of H_2SO_4 (0.05 M) was used. In all other cases, care was taken to avoid any contact with sulfate anions (e.g., drying was achieved by adding large amounts of pentane followed by azeotropic distillation of water). The yields of $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$ and $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$, especially in the case of electrooxidations involving **7** in which small amounts of product are recovered (~ 1 mg, but in some cases <0.3 mg), were calculated by using data from UV-vis spectroscopy (i.e., extinction coefficients) rather than weighing. Thus, after isolation, samples of $[\mathbf{26H}_7]^{2+}$ or $[\mathbf{27H}_8]^{2+}$ were dissolved in CH_2Cl_2 to produce solutions that were roughly 10^{-4} M in expanded porphyrin (as calculated from weighing when the quantity of material permitted this) and the UV-vis spectrum was recorded. The absorbance values at 425 ($[\mathbf{26H}_7]^{2+}$) and 428 nm ($[\mathbf{27H}_8]^{2+}$) were measured and the amount of substance in the solution was calculated by using the reported data for the molar absorptivity of $[\mathbf{26H}_7]^{2+17}$ and $[\mathbf{27H}_8]^{2+18}$. For the electrolyses involving TBAHSO_4 , the yield was found to be reproducible within 3% (average of three electrolyses) and only one electrolysis was performed while employing the other anions.



Spectroscopic data for [26H₇]²⁺: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.25 ppm (br s, 28H, –CH₂–CH₃), 2.18 (br s, NH), 1.80 (t, ³J=7.28 Hz, 42H, –CH₂–CH₃), MS (ESI+): *m/z* 882.5 ([M+2,Cl⁻]⁺, 100%) UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (log ε) 426 (4.63 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

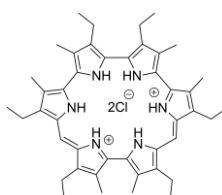


Spectroscopic data for [27H₈]²⁺: ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.10 (br m, 32H, –CH₂–CH₃), 1.59 (t, ³J=7.3 Hz, 48H, –CH₂–CH₃), MS (DCI/NH₃): *m/z* 969 [M+1]⁺; MS (ESI+): *m/z* 1065.7 ([M+H₂SO₄]⁺, 100%), UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [nm] (log ε) 428 (4.76 L·mol⁻¹·cm⁻¹).



Electrochemical oxidation of [31H₅]⁺: In a magnetically stirred three-compartment electrolysis cell, **6** (~0.020 g, 0.061 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ and TBAHSO₄ (0.25 M) (40 mL). The solution was purged with argon for approximately 20 minutes. Afterwards, argon was continuously bubbled until the end of the electrolysis. The potential of the working electrode was set to 0 V. After passing the required charge (2 electrons per molecule), the contents of both the anodic and middle compartments were collected and the solvent evaporated. This solid was dissolved in CH₂Cl₂ (60 mL) and washed with distilled water (60 mL), until the pH was equal to 5–6. After separation, the solution was dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvent was evaporated to afford a dark solid. Chromatography over silica gel by using CH₂Cl₂/CH₃OH/TFA = 98.7/1.2/0.1 (v/v) as the eluent allowed for the isolation of fractions containing [31H₅]TFA. These fractions were evaporated under reduced pressure to afford 1.8 mg of compound (0.002 mmol, yield 8%).

¹H–RMN (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm) 11.38 (s, 6H, CH thiophene), 4.59 (m, 24H, –CH₂–CH₃), 2.40 (t, ³J=7.0 Hz, 18H, –CH₂–CH₃), 1.98 (t, ³J=7.3 Hz, 18H, –CH₂–CH₃). MS (ESI +): *m/z* for pH = 2, 486.3 ([M+2]²⁺, 100%), 971.5 ([M+1]⁺, 91%); for pH = 5, 971.5 ([M+1]⁺, 100%), 486.3 ([M+2]²⁺, 6%). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 550 (80000).



Electrochemical synthesis of [24]hexaphyrin(1.0.1.0.0.0) ([24H₆]Cl₂) In a magnetically stirred three-compartment electrolysis cell, [23H₆]Cl₂ (0.012 g, 0.016 mmol) were dissolved in mixture of CH₂Cl₂/CH₃CN = 90/10 (v/v) and TEAP (0.1 M) (35 mL). The solution was purged with argon for approximately 20 minutes prior to [23H₆]Cl₂ addition (argon was bubbled continuously until

the end of the electrolysis). The potential of the working electrode was set to 0.55 V. After passing the required charge (2.5–3 electrons per molecule), the contents of both the anodic and middle compartments were collected and the solvent evaporated. The resulting solid was washed with aqueous solution of HCl (0.1 M) (2x30 mL) to remove the supporting electrolyte, filtered, and finally rinsed with distilled water. The dark insoluble solid was recovered and dissolved in a minimum of CH₂Cl₂. The solution was then dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered, and the solvent was evaporated off to afford a dark solid. Chromatography over silica gel by using CH₂Cl₂/CH₃OH = 100/0 to 99.4/0.6 (v/v) as the eluent allowed for the isolation of fractions containing [24H₆]Cl₂. These fractions were evaporated under reduced pressure to afford 6.5 mg of compound (0.009 mmol, yield 55%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) 24.19 (s, 2H, NH), 23.86 (s, 2H, NH), 23.66 (s, 2H, NH), 3.39 (s, 2H, *meso*-H), 1.41–1.35 (m, 8H, -CH₂-CH₃), 1.30 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-CH₃), 1.03 (s, 6H, CH₃), 0.82 (s, 6H, CH₃), 0.77 (s, 6H, CH₃), 0.61–0.56 (m, 12H, -CH₂CH₃) 0.48 (t, ³J = 7.5 Hz, 6H, -CH₂CH₃). MS (DCI): *m/z* 667.45 ([M+H]⁺, 100%); UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹]) 380 (24000), 497 (59000), 594 (25000).

Bibliographie relative à la Partie III

- (1) Kuroda, Y. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2411.
- (2) Kruper, W. J.; Chamberlin, T. A.; Kochanny, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2753.
- (3) Yamaguchi, I.; Higashi, H.; Shigesue, S.; Shingai, S.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7778.
- (4) Furue, M.; Nozakura, S.-I. *Chem. Lett.* **1980**, 9, 821.
- (5) Bastin, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1647.
- (6) Reynes, O.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. *Chem. Commun.* **2004**, 428.
- (7) D'Souza, F.; Smith, P. M.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Kullman, M. J.; Zandler, M. E.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11333.
- (8) Knapp, R.; Rehahn, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 425, 235.
- (9) Duan, X.-F.; Li, X.-H.; Li, F.-Y.; Huang, C.-H. *Synthesis* **2004**, 16, 2614.
- (10) Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.
- (11) Rausch, M. D.; Ciappenelli, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127.
- (12) Wright, M. E. *Organometallics* **1990**, 9, 853.
- (13) Butler, I. R.; Wilkes, S. B.; McDonald, S. J.; Hobson, L. J.; Taralp, A.; Wilde, C. P. *Polyhedron* **1993**, 12, 129.
- (14) Sessler, J. L.; Weghorn, S. J.; Lynch, V.; Fransson, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1289.
- (15) Sessler, J. L.; Hoehner, M. C. *Synlett* **1994**, 3, 211.
- (16) Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1098.
- (17) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. *L. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6872.
- (18) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1422.

Annexes

Données cristallographiques relatives au dérivé **38I₂**

Empirical formula C₃₈H₃₉FeI₂N₆O_{0.50}

Formula weight 897.42

Temperature 200 K

Wavelength 0.7107 Å

Crystal system Monoclinic

Space group C2/c

Unit cell dimensions	a = 25.2098 Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.1201 Å	beta = 95 deg.
	c = 11.8528 Å	gamma = 90 deg.

Volume, Z 3904.0845 Å³, 4

Density (calculated) 1.426 Mg/m³

Absorption coefficient 1.995 mm⁻¹

F(000) 1664.00

Crystal size 0.39 x 0.11 x 0.07 mm

Theta range for data collection 1.73 to 27.50 deg.

Limiting indices -32 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 13

Reflections collected 14585

Independent reflections 4430 [R(int) = 0.12]

Absorption correction None

Refinement method Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters 2325 / 0 / 212

Goodness-of-fit on F² 1.905

Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0702, wR2 = 0.0772

Largest diff. peak and hole -0.85 and 1.11 e.Å⁻³

Données cristallographiques relatives au dérivé **43**(PF₆)₂

Empirical formula C₂₇H₂₄F₁₂FeN₂P₂

Formula weight 722.28

Temperature 200 K

Wavelength 0.7107 Å

Crystal system Monoclinic

Space group P21/a

Unit cell dimensions	a = 11.6869 Å	alpha = 90 deg.
	b = 7.8638 Å	beta = 97 deg.
	c = 31.4363 Å	gamma = 90 deg.

Volume, Z 2861.9351(1) Å³, 4

Density (calculated) 1.676 Mg/m³

Absorption coefficient 0.739 mm⁻¹

F(000) 1456.00

Crystal size 0.40 x 0.21 x 0.04 mm

Theta range for data collection 1.31 to 27.49 deg

Limiting indices -15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, -40 ≤ l ≤ 40

Reflections collected 37561

Independent reflections 6563 [R(int) = 0.04]

Absorption correction None

Refinement method Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters 4487 / 0 / 397

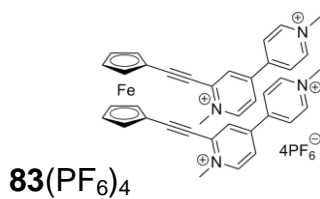
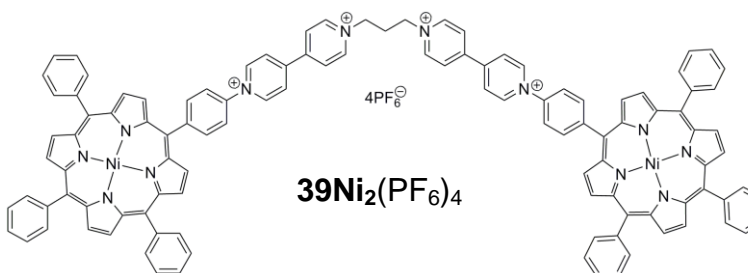
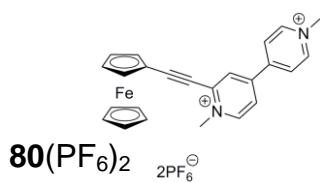
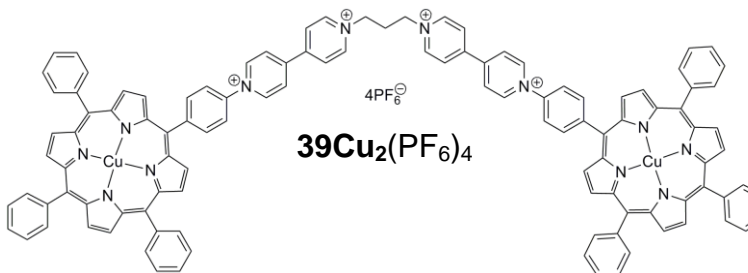
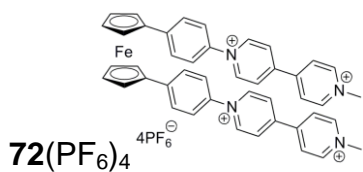
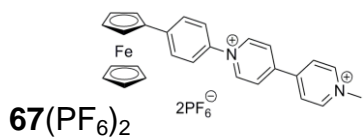
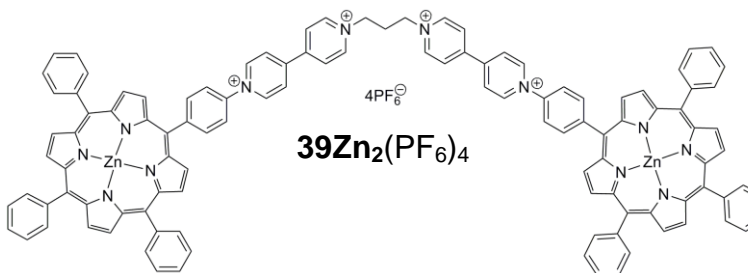
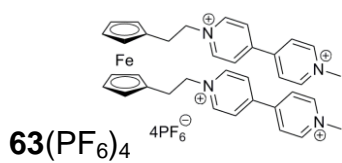
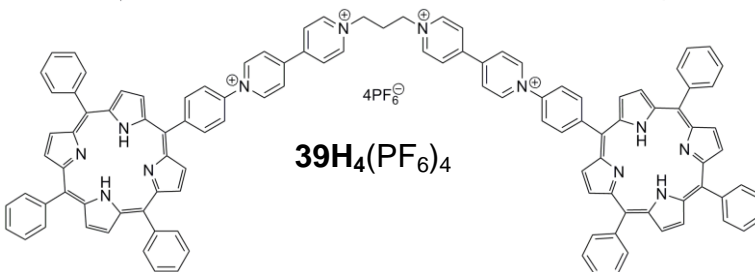
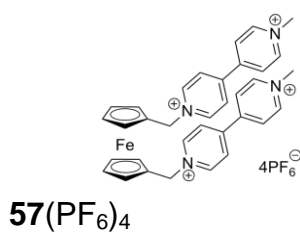
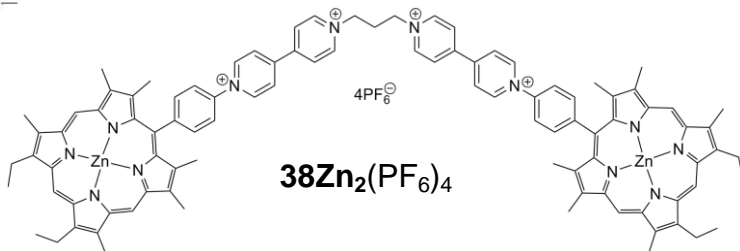
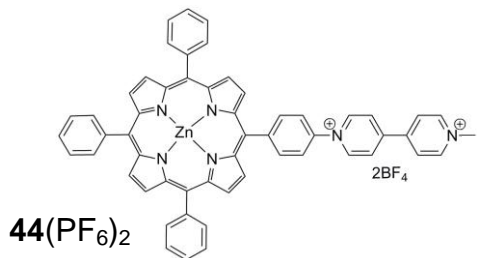
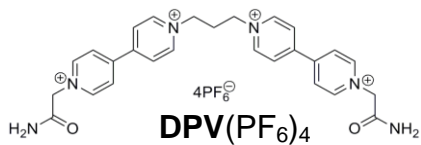
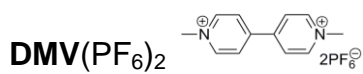
Goodness-of-fit on F² 2.425

Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0695, wR2 = 0.0798

R indices (all data) R1 = 0.0695, wR2 = 0.0798

Largest diff. peak and hole -0.56 and 0.79 e.Å⁻³

Structures relatives à la 1^{ère} partie



Structures relatives à la 2^{ème} partie

