



RÉGION
BOURGOGNE
FRANCHE
COMTÉ

avec le Fonds européen de développement régional (FEDER)

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE A L'INSTITUT DE CHIMIE MOLÉCULAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

Ecole doctorale Carnot – Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

M. Mathieu BERTHELOT

***EXTENSION π DE PORPHYRINES PAR COUPLAGE
OXYDANT C-N INTRAMOLÉCULAIRE***

Thèse présentée et soutenue à l'Université Bourgogne Franche-Comté, le 17 septembre 2019

Composition du Jury :

M. BUCHER Christophe
M. RICHTER Sébastien
Mme. GRIMAUD Laurence
M. ROMIEU Anthony
M. DEVILLERS Charles
M. LUCAS Dominique

Directeur de Recherche - ENS de Lyon
Maître de Conférences HDR - Université de Montpellier
Directrice de Recherche - ENS de Paris
Professeur - Université Bourgogne Franche-Comté
Maître de Conférences HDR - Université Bourgogne Franche-Comté
Professeur - Université Bourgogne Franche-Comté

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

Titre : Extension π de porphyrines par couplage oxydant C-N intramoléculaire

Mots clés : Porphyrines, Fusion C-N, Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse, Synthèse multi-étapes, Substitution Nucléophile Aromatique, Chimie hétérocyclique

Résumé : L'extension π de porphyrines a été réalisée par couplage oxydant C-N intramoléculaire entre un fragment pyridinyle périphérique et le cœur porphyrinique. Les précurseurs à fusionner ont été synthétisés au départ de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine et de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine. Celles-ci ont été fonctionnalisées par réactions de substitution nucléophile aromatique en position(s) *meso* ou de couplage croisé au palladium(0) en position β -pyrrolique permettant d'introduire la 2-mercaptopyridine et la 8-hydroxyquinoline. Le couplage de la 2-picoline sur la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine a également été réalisé par réaction entre l'organolithien correspondant et la porphyrine.

Afin de comparer l'influence du métal présent dans la cavité interne de la porphyrine sur la réaction de fusion C-N, les précurseurs ont été métallés au nickel(II) et au zinc(II). L'analyse par voltamétrie cyclique des complexes synthétisés a permis de mettre en évidence une différence de réactivité marquée selon la nature du métal inséré. Les conditions d'oxydation chimique et électrochimique permettant le couplage C-N du fragment pyridinyle sur la porphyrine ont été établies et adaptées à la substitution et à la métallation du macrocycle. Les propriétés électrochimiques, spectroscopiques et structurales des porphyrines fusionnées ont été analysées et comparées à leurs précurseurs respectifs.

Title: π -Extension of porphyrins *via* intramolecular aromatic oxidative C-N coupling

Keywords: Porphyrin, C-N Fusion, Molecular Electrochemistry, Electrosynthesis, Multi-step synthesis, Aromatic Nucleophilic Substitution, Heterocyclic chemistry

Abstract : π -extension of porphyrins has been performed *via* intramolecular oxidative C-N coupling of peripheral pyridinyl fragment(s) with the porphyrin core. These fusion reactions lead to the formation of C-N bond(s) between the substituent(s) and the porphyrin. The precursors were fonctionnalized with 2-mercaptopyridine, 8-hydroxyquinoline and 2-picoline at their *meso* or β -pyrrolic positions *via* aromatic nucleophilic substitution, cross-coupling reaction or reaction of the macrocycle with organolithium reagents. Voltametric analyses revealed some marked differences on the reactivity of the porphyrins depending on their substitution pattern and metalation (nickel(II) or zinc(II)). Chemical and electrochemical conditions were established to perform the intramolecular oxidative coupling and adapted depending on the substitution and metalation. The electrochemical, spectroscopic and structural properties of the fused products were analysed and compared to their respective precursors.

REMERCIEMENTS

J'aimerais dans un premier temps remercier le docteur Charles DEVILLERS pour m'avoir accordé sa confiance en me permettant d'effectuer ma thèse sur son projet ANR. A ses côtés, j'ai pu appréhender l'électrochimie avec un autre regard, développer mon autonomie et apprendre à avoir du recul sur tout résultat expérimental grâce à sa rigueur scientifique. Grâce à un long travail préliminaire de sa part, les premiers résultats de ma thèse ont pu voir le jour assez rapidement. Je le remercie également pour m'avoir permis de réaliser des activités annexes à la thèse qui m'ont permis de prendre plaisir à faire partie du Réseau Jeunes et de la Société Chimique de France et acquérir de l'expérience en enseignement. Je remercie également le professeur Dominique LUCAS pour avoir co-encadré ma thèse. Ses bons conseils quant à la rédaction et la communication ainsi que son investissement pour la préparation d'entretiens m'ont été d'une utilité certaine.

Je souhaite remercier les docteurs Sébastien RICHETER et Christophe BUCHER pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse en qualité de rapporteurs ainsi que le docteur Laurence GRIMAUD et le professeur Anthony ROMIEU qui ont également accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examinatrice et président de jury. Je remercie le docteur Christophe BUCHER et le professeur Anthony ROMIEU pour avoir également suivi mes travaux de thèse lors de mon comité de suivi de thèse.

Toute recherche ne se fait pas seul ! Je remercie ainsi toutes les personnes qui ont contribué aux travaux réalisés, et pour certains publiés, au cours de ces trois années : le docteur Hélène CATTEY pour la résolution de structure des cristaux qui ont bien voulu pousser, le docteur Paul FLEURAT-LESSARD sans qui les calculs théoriques n'auraient pu être réalisés, le docteur Julien ROGER pour sa contribution au projet, le professeur Anthony ROMIEU pour son très large champ de connaissances, les idées soufflées pour faire avancer les travaux et sa grande disponibilité, notamment pour les formations à la purification par HPLC et les mesures de fluorescence, Julie et Asmae, sans oublier Guillaume et Ghada pour leur investissement pendant leur stage de fin de master ayant permis d'avancer tant sur les calculs de DFT que sur l'étude expérimentale de la fusion. Je remercie également le docteur Amelle MANKOU-MAKAYA pour les nombreux conseils qu'elle a pu me donner, toujours avec bonne humeur. Je remercie la société PorphyChem, et plus précisément le docteur Benoit HABERMEYER pour m'avoir gracieusement fourni un lot de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine, ce qui m'a fait gagner un temps précieux pour la synthèse. Pour ses conseils à l'issue de conversations bien appréciées et son aide en me fournissant quelques produits et solvants, je remercie sincèrement le docteur Ibai VALVERDE.

Remerciements

Je tiens à remercier le docteur David MONCHAUD ainsi que Marc et Pauline pour m'avoir donné l'occasion de tester l'effet de certains de mes composés sur l'ADN. Leurs explications, leur disponibilité et leur aide ont été un réel plus pour clôturer ma thèse.

Toujours dans l'optique de valoriser les travaux réalisés, je remercie le professeur Anthony ROMIEU et Vivian pour leur suggestion, et leurs conseils quant à l'exploitation de cette idée, suite aux mauvais résultats obtenus lors des mesures de fluorescences de mes composés.

Je remercie vivement Marie-Jo, Quentin, Michel et Marcel pour les analyses effectuées et leurs nombreuses aides en RMN.

Lors de ma première année de thèse, j'ai eu l'occasion d'encadrer des travaux pratiques de chimie organique avec les docteurs Régine AMARDEIL et Christine STERN auprès des étudiant de deuxième année de licence. Je vous remercie toutes les deux pour cette expérience que j'ai beaucoup appréciée.

J'ai également eu l'occasion de faire partie du Réseau Jeunes de la Société Chimique de France, pour la section Bourgogne Franche-Comté, lors de ces trois dernières années. Cette expérience, enrichissante tant sur un aspect personnel que pour les nombreux contacts qu'elle m'a offerts, n'aurait pas été aussi riche sans la participation de tous les doctorants impliqués (Amélie, Baptiste, Valentin, Johan, Coline, Léa, Antoine, Joaquin, Audrey, Julie, Garance, Asmae, Emma, Anne, Alix et Benjamin). Aucune des actions que nous avons réalisées n'aurait été possible sans le soutien de la section régionale composée par notre présidente Sophie LACKARD, Claude GROS (vice-président), Michel MEYER, Emmanuel CONTAL, Lydie VIAU, Stéphane BRANDES, Mickaël KNORR, Jean-Claude CHAMBRON et Claudine FILIATRE que je remercie. J'adresse à ce même titre mes sincères remerciements à Patrick ZANINI, délégué général à France Chimie Bourgogne Franche-Comté, pour son soutien sans faille auprès des jeunes de la SCF depuis de nombreuses années, à différents niveaux. Je voudrais aussi remercier le docteur Virginie COMTE, responsable de la troisième année de licence de chimie, pour son grand soutien aux jeunes de la SCF qui se traduit chaque année par ses efforts à permettre le contact entre le réseau jeunes et ses étudiants et à aménager l'emploi du temps de ses promotions pour leur permettre d'assister aux évènements que nous leur proposons.

Pour leur bonne humeur, leur sympathie et leurs bons conseils, je remercie les docteurs Rita MEUNIER-PREST et Jean SUISSE, le professeur Marcel BOUVET et Isabelle, les membres de l'équipe Electrochimie Moléculaire, Matériaux et Dispositifs sans oublier Didier, alias Didj', dont la bonne humeur et les petites mises en boîtes amélioreraient le quotidien du labo.

Je ne peux remercier Sophie sans souligner toutes ses bonnes petites attentions. Merci d'avoir été là pour m'écouter et me soutenir. Merci aussi pour tous ces bons gâteaux que tu nous préparais et bonbons que tu nous apportais, qu'il y ait une occasion particulière ou non.

Remerciements

Pour toutes ces discussions qui permettent de s'échapper un peu des manip le temps d'une pause et leurs conseils pour l'après-thèse, je remercie vivement le professeur Nadine PIRIO et Isabelle.

La thèse, c'est un peu de labo mais aussi du bureau ... merci à Anne, Christine et Thierry pour avoir volé à mon secours quand l'informatique faisait des siennes (ou aussi pour me venir en aide quand mes compétences en informatique sont tombées bien bas ... !) C'est aussi tout un service administratif qui s'occupe de valider nos contrats, nous envoyer en congrès, passer les commandes de produits, ... Merci à vous, Claire, Sylvie, les deux Stéphanie et Julie. Merci aussi à Claudette et Amélie qui ont veillé à ce qu'on puisse travailler dans de bonnes conditions.

Si je suis arrivé en thèse, c'est un peu grâce à mes encadrants de stages qui ont su me faire apprécier la recherche, et avec qui j'ai pu avoir pas mal de discussions à ce sujet. Merci à vous Raluca, Denise, Claude et Nicolas.

Ces trois dernières années ont été ponctuées par de bons moments, à la fac, mais aussi en dehors pour les verres en terrasse, les barbecues (qui manquent un peu d'ailleurs !), les rando et toutes ces autres sorties. Tout ça, c'était grâce à des doctorants, post-docs et techniciens au top : Baptiste, Quentin, Florian, Coline, Jacques, Audrey, Robin, Alex, Océane, Eric, Benjamin, Joaquin, Kantin, Camille, Anne, Garance, Emma, Vivian, Léo, Adrien, Sofia, Léa, Antoine, Valentin, Delphine, Pierre, Johan, Pauline, Kévin, Sabrina, sans oublier Amélie, Micka, Alix et Julie, la dream team du 4^{ème} étage (enfin, pour ceux qui ne l'ont pas fuit ... !) toujours là pour discuter, rigoler, écouter, et boire du vin !!

Je remercie surtout mes proches pour leur soutien, pour avoir répondu présents, bien avant que je ne débute cette thèse, pour m'encourager et avoir trouvé la force de me remotiver dans tous ces moments de doutes qui m'ont accompagné durant ces trois ans. Merci de croire en moi, et d'être bien plus confiant que moi sur l'avenir !

ARTICLES PARUS

- 1- Mathieu Berthelot, Guillaume Hoffmann, Asmae Bousfiha, Julie Echaubard, Julien Roger, Hélène Cattey, Anthony Romieu, Dominique Lucas, Paul Fleurat-Lessard et Charles H. Devillers, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5414-5417
- 2- Flavien Ponsot, Nicolas Desbois, Léo Bucher, Mathieu Berthelot, Pritam Mondal, Claude P. Gros, Anthony Romieu, *Dyes and Pigments*, **2019**, *160*, 747-756

COMMUNICATIONS ORALES OU PAR AFFICHE

Communications orales :

- 1- **Oxidative C-N Fusion of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** – M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, *19^{èmes} Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur*, Besançon (France), 11-12 juin **2018**
- 2- **Oxidative C-N Fusion of Ni(II) meso-(Pyridin-2-ylthio)Porphyrins** – C. H. Devillers, M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, *2nd Dijon/Nanjing symposium on Functional Macrocyclic Molecules*, Dijon, France, 29-30 June **2018**.
- 3- **Oxidative C-N Fusion of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** – M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, *Séminaire avec le Professeur Abhik Gosh*, Dijon (France), 15 novembre **2018**
- 4- **π -Extension of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, *Groupe d'étude de chimie organométallique & Concertation en chimie de coordination, GECOM-CONCOORD 2019* Erquy (France), 19-24 mai **2019**

Communications par affiche :

- 1- **Oxidative C-N Fusion of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** – M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, *2nd Dijon/Nanjing symposium on Functional Macrocyclic Molecules, Dijon, France, 29-30 Juin 2018*.
- 2- **Oxidative C-N Fusion of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** – M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers *International Conference on Porphyrins & Phthalocyanines-10, Munich (Allemagne), 1-6 juillet 2018*
- 3- **Synthesis and characterization of new functionalized porphyrins as halophenol receptors** – J. Echaubard, C. H. Devillers, M. Denis, J. Roger, A. Bousfiha, M. Berthelot, D. Lucas, *Congrès SCF 2018, Montpellier, France, 2-4 Juillet 2018*
- 4- **Oxidative C-N Fusion of Pyridinyl-Substituted Porphyrins** C. H. Devillers, M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, *Barrande-Vltava 2018, 9th French-Czech Chemistry Meeting, Strasbourg, France, 27-28 août 2018*.
- 5- **π -Extension of Ni(II) meso-(pyridin-2-ylthio)porphyrins** – M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H., *20^{èmes} Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, Dijon (France), 11-12 juin 2019*
- 6- **Oxidative C-N Fusion of thiopyridinyl-substituted porphyrins** C. H. Devillers, M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, *Journées d'Electrochimie 2019, Toulouse, France, 30 juin-4 juillet 2019*

TABLE DES ABRÉVIATIONS

<i>(Et₈TPP)M</i>	<i>Octaéthyltétraphénylporphyrine métallée</i>
<i>BAHA</i>	<i>Hexachloroantimonate de tris-(4-bromophényl)aminium</i>
<i>BTPP</i>	<i>2-bromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine</i>
<i>CV</i>	<i>Voltamétrie Cyclique</i>
<i>DBDPP</i>	<i>5,15-dibromo-10,20-diphénylporphyrine</i>
<i>DDQ</i>	<i>2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone</i>
<i>DME</i>	<i>Diméthoxyéthane</i>
<i>DMF</i>	<i>N,N-diméthylformamide</i>
<i>DPP</i>	<i>5,15-diphénylporphyrine</i>
<i>dtbpy</i>	<i>4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine</i>
<i>ECS</i>	<i>Electrode au Calomel Saturée</i>
<i>ESI</i>	<i>Ionisation par électro-spray</i>
<i>HSAB</i>	<i>Théorie Hard and Soft Acids and Bases</i>
<i>m-CPBA</i>	<i>Acide métachloroperbenzoïque</i>
<i>NC-TPP</i>	<i>N-confused tétraphénylporphyrine</i>
<i>Ni-DPP</i>	<i>5,15-diphénylporphyrine de nickel(II)</i>
<i>Ni-OEP</i>	<i>Octaéthylporphyrine de nickel(II)</i>
<i>OEP</i>	<i>Octaéthylporphyrine base libre</i>
<i>PIDA</i>	<i>Diacétate d'iodobenzène</i>
<i>PIFA</i>	<i>[Bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène</i>
<i>RMN</i>	<i>Résonance Magnétique Nucléaire</i>
<i>SAT</i>	<i>Intermédiaire Sittin-Atop</i>
<i>S_NAr</i>	<i>Substitution Nucléophile Aromatique</i>
<i>TFA</i>	<i>Acide trifluoroacétique</i>

Table des abréviations

<i>THF</i>	<i>Tétrahydrofurane</i>
<i>TPC</i>	<i>Tétraphénylchlorine</i>
<i>TPP</i>	<i>Tétraphénylporphyrine</i>
<i>TPS</i>	<i>Tétraphénylsaphyrine</i>
<i>Zn-TPP</i>	<i>Tétraphénylporphyrine de zinc(II)</i>

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	5
ARTICLES PARUS	9
COMMUNICATIONS ORALES OU PAR AFFICHE.....	11
TABLE DES ABRÉVIATIONS.....	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE	19
CHAPITRE 1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	23
1. Généralités sur les porphyrines	25
1.1. Définition, propriétés et applications des porphyrines	25
1.2. Caractérisations spectroscopique et électrochimique des porphyrines	26
1.2.1. Caractérisation UV-visible.....	26
1.2.2. Caractérisation RMN des porphyrines.....	28
1.2.3. Comportement électrochimique des porphyrines	29
1.3. Description des voies de synthèse des porphyrines.....	32
2. Réactivité des porphyrines	37
2.1. Fonctionnalisation de porphyrines par les organolithiens	37
2.2. Bromation de porphyrines.....	41
2.2.1. Bromation de la porphine	41
2.2.2. Bromation de porphyrines en positions meso.	43
2.2.3. Bromation de porphyrines en position β -pyrroliques.	44
2.3. Fonctionnalisation de porphyrines par substitution nucléophile anodique et aromatique.....	49
2.3.1. Substitution nucléophile aromatique de porphyrines.....	49
2.3.2. Substitution nucléophile par oxydation.....	55
2.4. Fonctionnalisation de porphyrines par réactions de couplage croisé pallado-catalysées	59
2.5. Métallation et démétallation des porphyrines	65
3. Extension du système π des porphyrines.....	69
3.1. Dimérisation et oligomérisation de porphyrines par couplage oxydant.....	69
3.1.1. Couplage simple de porphyrines en position meso-meso.....	69
3.1.2. Couplage multiple de porphyrines en positions <i>meso-meso</i> , β - β et <i>meso-β</i>	77
3.2. Formation de liaisons carbone-carbone par couplage oxydant intramoléculaire	82
3.3. Formation de liaisons carbone-azote par couplage oxydant intramoléculaire	91
CHAPITRE 2 - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRÉCURSEURS À FUSIONNER .	95
1. Synthèse de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine	97

Sommaire

2.	Fonctionnalisation par des lithiens	99
2.1.	Phénylation de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine	99
2.2.	Synthèse de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine 3	99
3.	Bromation de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine et de ses dérivés	101
3.1.	Monobromation de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine en position <i>meso</i>	102
3.2.	Dibromation de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine en position <i>meso</i>	102
3.3.	Bromation de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)-10-phénylporphyrine en positions <i>meso</i> et β -pyrrolique.....	103
4.	Substitutions nucléophiles aromatiques sur les dérivés bromés de la 10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine	106
4.1.	Substitution nucléophile aromatique par la 2-mercaptopyridine.....	106
4.2.	Substitution nucléophile aromatique par la 8-hydroxyquinoline	110
5.	Fonctionnalisation de la 2-bromo-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine par couplage croisé catalysé au palladium	111
6.	Métallation des précurseurs à fusionner.....	112
7.	Caractérisation électrochimique des précurseurs synthétisés.....	115
CHAPITRE 3 - FUSION DE PORPHYRINES PAR COUPLAGE OXYDANT C-N INTRAMOLÉCULAIRE		121
1.	Couplage de la 2-mercaptopyridine sur le noyau porphyrinique	124
1.1.	Etudes préliminaires sur la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) 14	124
1.1.3.	Etudes électrochimiques.....	124
1.1.3.	Etudes par voie chimique.....	131
1.2.	Variation sur la substitution de la 5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de nickel(II)	134
1.2.1.	Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de nickel(II) 15	134
1.2.2.	Etude de la fusion sur la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de nickel(II) 16	137
1.3.	Variation sur le métal central de la porphyrine	146
1.3.1.	Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de zinc(II) 18 ..	146
1.3.2.	Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de zinc(II) 19	153
1.3.3.	Etude de la fusion de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de zinc(II) 20 ..	161
1.4.	Etude de la fusion intramolécumaire C-N en position <i>meso</i> de la 2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(<i>p</i> -tolyl)-10-phénylporphyrine de zinc(II) 17	167
2.	Couplage de la 2-picoline sur le noyau porphyrinique.....	168
2.1.	Etude de la fusion C-N de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de nickel(II) 22	168
2.2.	Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de zinc(II) 23	173
3.	Couplage de la 8-hydroxyquinoline sur le noyau porphyrinique.....	176

Sommaire

4. Conclusion sur les réactions de fusion réalisées.....	181
CHAPITRE 4 - CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	183
1. Conclusion générale.....	185
2. Perspectives du projet.....	186
2.1. Réactivité des pyridiniums faces aux nucléophiles	186
2.2. Réduction des pyridiniums.....	193
2.3. Synthèse d'un nouveau précurseur à fusionner	200
2.4. Mesures photophysiques.....	205
PARTIE EXPÉRIMENTALE	207
General Comments	209
Instruments and methods	209
Computational details.....	210
Synthesis and characterization	211
Electrochemistry	231
Voltammetric analyses	231
Bulk electrolyses	231
Crystallographic data	235
BIBLIOGRAPHIE.....	241

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les porphyrines, composés macrocycliques constitués de quatre motifs pyrroliques reliés par des ponts méthènes, couvrent un large champ d'applications. Existantes à l'état naturel, elles permettent par exemple d'assurer le transport de l'oxygène dans l'organisme dans le cas de l'hème de l'hémoglobine ou sont impliquées dans les mécanisme de photosynthèse dans le cas de la chlorophylle. Les porphyrines offrent des possibilités de fonctionnalisation variées, en vue d'applications dans divers domaines tels que la thérapie photodynamique, les biocapteurs, la catalyse redox, la photosynthèse artificielle, la conception de cellules photovoltaïques, l'optique non-linéaire ou encore la reconnaissance moléculaire.

Depuis ces vingt dernières années, l'extension du système π de ces macrocycles est la source de nombreuses publications. En effet, la fusion de chaîne(s) carbonée(s) aromatique(s) ou d'hétérocycle(s) aromatique(s) sur le cœur porphyrinique conduit à la formation de liaison(s) covalente(s) entre le(s) substituant(s) périphérique(s) et le noyau porphyrinique. Le cœur porphyrinique et le substituant fusionné adoptent alors une géométrie coplanaire. Ceci implique d'importants changements dans les propriétés électrochimiques de la porphyrine avec une diminution de son gap HOMO/LUMO. Des changements dans les propriétés optiques de la porphyrine sont également engendrés, se traduisant par un effet bathochrome observé sur ses spectres d'absorption et d'émission, une forte absorption et fluorescence dans le domaine du proche-infrarouge ou encore une amélioration de l'absorption à deux photons.^[1,2] Les porphyrines π -étendues offrent ainsi diverses applications potentielles. Nous pouvons citer par exemple l'élaboration de dispositifs électroluminescents dans le domaine du proche-infrarouge, de matériaux moléculaires, de cellules photovoltaïques ou de sensibilisateurs pour la thérapie photodynamique.^[1,3]

La formation de ces liaisons covalentes, la plupart du temps carbone-carbone, implique généralement l'utilisation de réactifs métalliques (à base d'argent, de fer, de cuivre, de palladium, de scandium, d'or) ou d'oxydants organiques tels que le DDQ, le PIFA et le PIDA. Les conditions opératoires sont souvent relativement drastiques (très large excès d'oxydant, haute température et parfois travail en milieu acide).^[2,4-11] De plus, du fait de l'extension de la conjugaison, les composés obtenus sont oxydés à des potentiels inférieurs à leurs précurseurs, les rendant sensible à une suroxydation pendant le processus de fusion et à une instabilité à l'air.

L'objectif des travaux qui seront présentés dans cette thèse est de réaliser l'extension du système π des porphyrines par formation de liaisons carbone-azote (Schéma 1). Celles-ci seront obtenues par couplage oxydant intramoléculaire entre un fragment pyridinyle et le cœur porphyrinique. Les fusions ainsi réalisées par voies chimiques et électrochimiques offrent l'avantage d'être effectuées dans des conditions douces et sélectives. De plus les porphyrines fusionnées obtenues avec

formation de pyridiniums présentent un potentiel d'oxydation supérieur à celui de leurs analogues non fusionnés, permettant de s'affranchir du problème de suroxydation et donc de dégradation des composés.

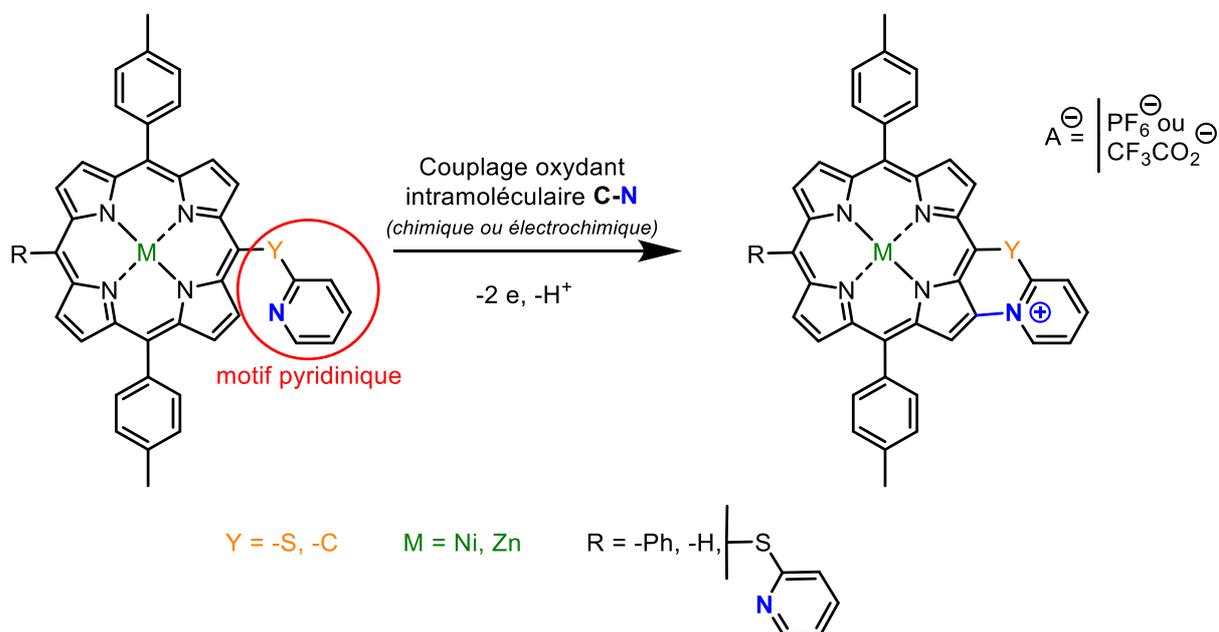


Schéma 1. Couplage oxydant intramoléculaire carbone-azote étudié dans ce projet de thèse.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, la structure de la porphyrine ainsi que ses propriétés optiques, électroniques et électrochimiques seront décrites. Les différentes voies de synthèse permettant d'obtenir une porphyrine seront abordées ainsi que diverses voies de fonctionnalisation de ce macrocycle utilisées pour l'élaboration des précurseurs à fusionner. Un état de l'art sera également dressé sur l'extension de la conjugaison des porphyrines par réactions de dimérisation et de couplage oxydant intramoléculaire.

Le second chapitre détaillera la synthèse des porphyrines utilisées pour l'étude de la fusion par formation de liaisons carbone-azote. Chacun de ces précurseurs sera obtenu à partir de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine (**DTP**). Cette dernière sera ensuite fonctionnalisée par réactions de substitution nucléophile aromatique, à l'issue d'une bromation préalable en positions *meso* ou β -pyrrolique, permettant d'introduire les fragments pyridinyle à fusionner. Dans le cas de la fonctionnalisation en position β -pyrrolique de la **DTP**, une étape préliminaire de silylation sera nécessaire avant d'introduire la 2-mercaptopyridine par réaction de couplage croisé au palladium. Ces porphyrines seront ensuite métallées au nickel(II) et au zinc(II) afin d'étudier l'influence du métal présent dans la cavité interne de la porphyrine sur la réaction de fusion. Une analyse par voltamétrie cyclique des composés obtenus permettra de mettre en avant certaines différences dans les comportements électrochimiques des précurseurs selon leur substitution et leur métallation.

Les réactions de fusion C-N seront traitées dans le troisième chapitre de ce manuscrit. Les conditions électrochimiques et chimiques seront établies sur la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-

15-phénylporphyrine de nickel(II), précurseur le plus simple à étudier parmi ceux synthétisés. L'influence de la substitution de la porphyrine, d'une part, puis du métal incorporé en son cœur d'autre part sera ensuite examinée.

Enfin, un quatrième chapitre permettra de conclure sur les travaux effectués au cours de cette thèse et d'émettre quelques perspectives d'évolution du projet. Des études préliminaires quant à la réactivité des pyridiniums formés seront présentées ainsi que la synthèse d'un nouveau précurseur à fusionner. Enfin, des mesures de fluorescence seront également exposées pour neuf dérivés, fusionnés et non fusionnés.

CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1. Généralités sur les porphyrines

1.1. Définition, propriétés et applications des porphyrines

La porphyrine est un macrocycle constitué de quatre motifs pyrroliques liés entre eux par des ponts méthène. Ces derniers forment les quatre positions *meso* de la porphyrine et les atomes de carbone portés par les quatre pyrroles constituent les positions α et β (Figure 1). Cette molécule possède 22 électrons π dont 18 participent à son aromaticité selon la règle de Hückel à $4n + 2$ électrons délocalisés, avec ici $n = 4$. La porphyrine totalement non substituée se nomme porphine.

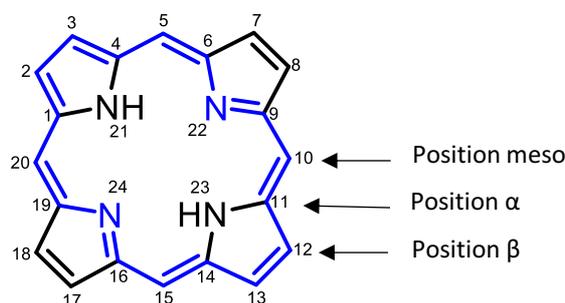


Figure 1. Structure de la porphine

La porphyrine peut se trouver sous forme dite "base libre" (Figure 1) ou sous forme métallée, dans le cas où un cation métallique, au degré d'oxydation généralement (+II) ou (+ III), est complexé (Figure 2).

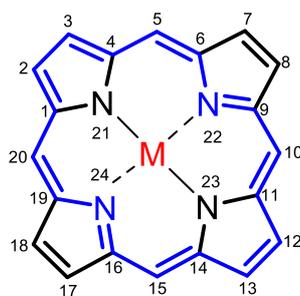


Figure 2. Porphine métallée (M = métal)

Les porphyrines couvrent un large champ d'applications. L'hème de l'hémoglobine, qui est une porphyrine de fer existant à l'état naturel, assure le transport de l'oxygène dans l'organisme. La chlorophylle, existant également à l'état naturel, est impliquée dans les mécanismes de photosynthèse. Les porphyrines peuvent aussi être utilisées en thérapie photodynamique, en tant que biocapteurs, en catalyse redox, en photosynthèse artificielle, pour la conception de cellules photovoltaïques, en optique non linéaire, ou encore pour la reconnaissance moléculaire.^[12]

1.2. Caractérisations spectroscopique et électrochimique des porphyrines

1.2.1. Caractérisation UV-visible

Du fait de leur système- π conjugué, les porphyrines sont des molécules fortement colorées, absorbant dans le proche ultraviolet et dans le visible. Elles sont ainsi caractérisées en spectroscopie d'absorption UV-visible par une bande très intense, située entre 370 et 450 nm, appelée bande de Soret ou bande B, dont la position et l'intensité dépendent de la déformation du macrocycle et de sa conjugaison, ainsi que par une à plusieurs bandes d'absorption de plus faible intensité, situées entre 450 et 700 nm, appelées bandes Q, dont l'intensité relative varie en fonction de la nature et de la position des substituants sur le macrocycle. Dans le cas des porphyrines base libre, quatre bandes Q, d'intensités différentes, sont généralement observées. Stern et ses collaborateurs ont établi, dans les années 1883, un classement des quatre types de profil les plus souvent observés (Figure 3).^[13]

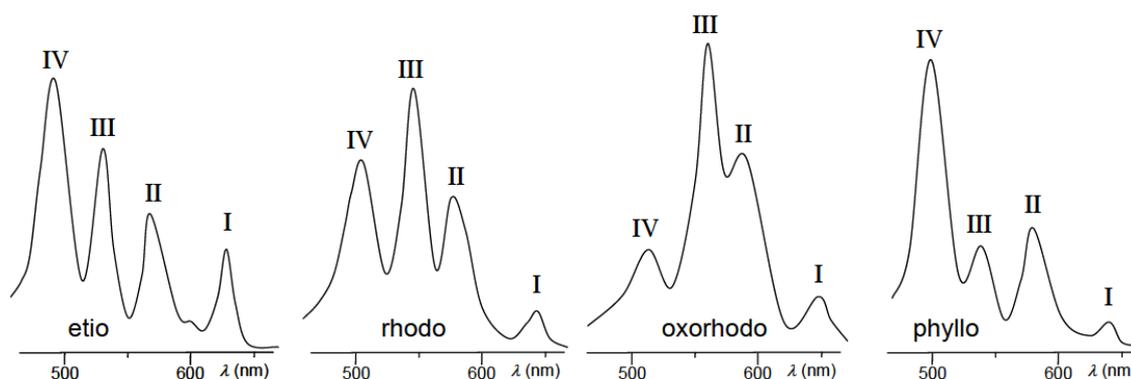


Figure 3. Les quatre types de profil généralement observés pour les bandes Q d'une porphyrine base libre.^[14]

Lorsqu'au moins six groupements substituent les positions β -pyrroliques de la porphyrine, les bandes Q adoptent le profil *etio*. Ce profil est aussi rencontré dans le cas des *meso*-arylporphyrines. Le profil *rhodo* est observé lorsque la porphyrine est substituée par un groupement électroattracteur, aussi appelé *rhodofying group*, en position β -pyrrolique. Lorsqu'un deuxième groupement électroattracteur est introduit sur la position β -pyrrolique diagonalement opposée, l'effet électroattracteur est amplifié, le spectre adopte le profil *oxorhodo*. Enfin, le profil *phyllo* est observé lorsque la porphyrine est substituée par un unique groupement alkyle en position *meso*.^[14]

Pour expliquer la présence et l'allure des bandes d'absorption observées en UV-visible, Gouterman a développé, entre 1959 et 1961, le modèle à quatre orbitales frontières (deux "HOMO" et deux "LUMO") (Figure 4).^[13]

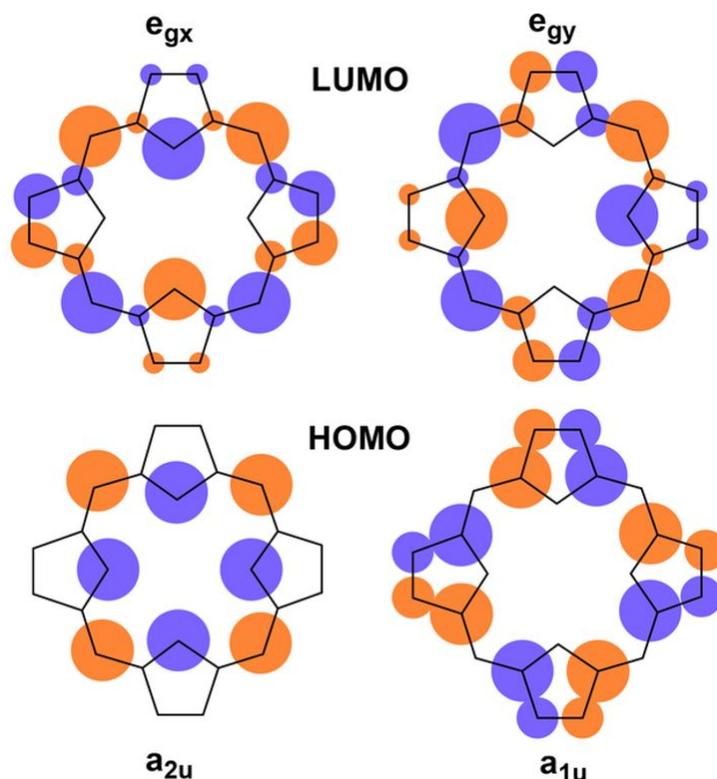


Figure 4. Représentation des quatre orbitales frontières d'une porphyrine selon le modèle de Gouterman.^[15]

Les orbitales HOMO ont été calculées comme étant de symétrie a_{1u} et a_{2u} . Les orbitales LUMO quant à elles sont des orbitales dégénérées, de symétrie e_g .

Les bandes d'absorption de la porphyrine proviennent de transitions $\pi-\pi^*$, permises dans le cas de la bande de Soret et quasi-permises dans le cas des bandes Q. L'énergie de ces transitions est affectée par la nature du cation métallique central et la nature des substituants aux positions *meso* et β -pyrroliques de la porphyrine. La bande de Soret résulte de la transition d'un électron de l'état fondamental S_0 de la porphyrine vers son deuxième état excité S_2 . Les bandes Q résultent quant à elles de transitions faibles entre l'état fondamental S_0 de la porphyrine et le premier état excité singulet S_1 .

L'insertion d'un métal dans la cavité interne de la porphyrine va augmenter la symétrie de la molécule par comparaison à celle de la porphyrine base libre, réduisant généralement le nombre de bandes Q observées (Figure 5).

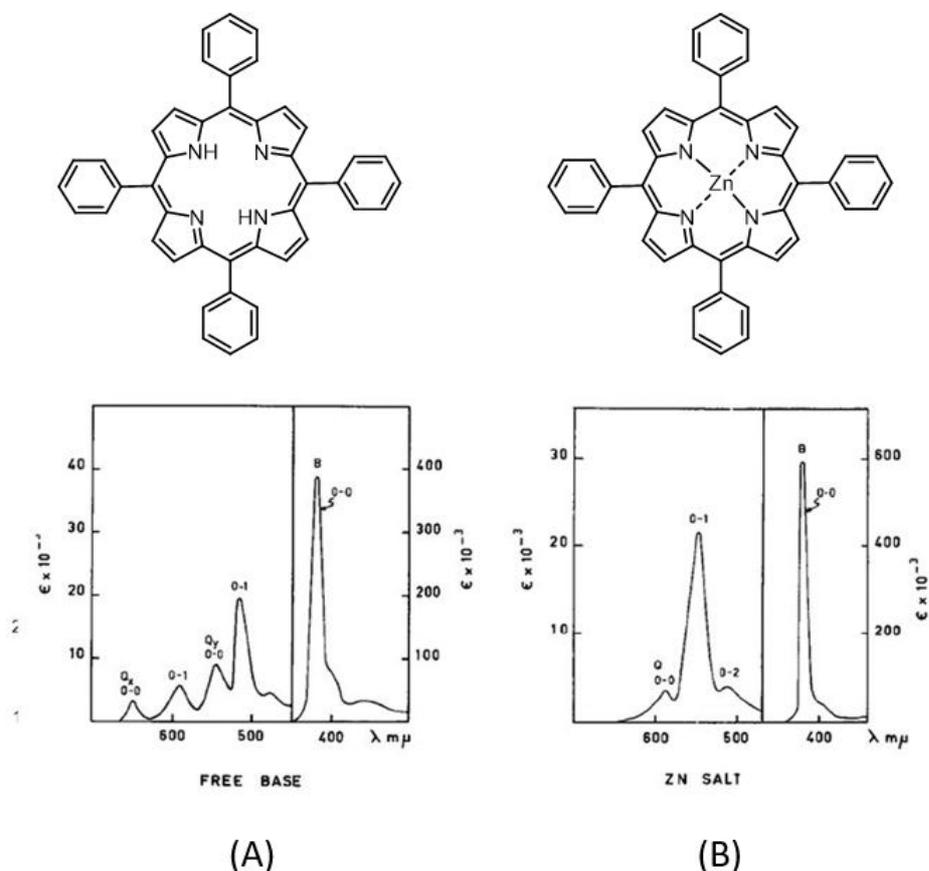


Figure 5. Comparaison des spectres d'absorption UV-visible de la tétraphénylporphyrine base libre (A) et métallée au Zn(II) (B).^[13]

La tétraphénylporphyrine base libre est de symétrie D_{2h} , avec une géométrie d'axes N-N et NH-NH non équivalents. Les deux bandes Q_x et Q_y sont dédoublées produisant quatre bandes Q principales. Lorsqu'elle est métallée, il n'y a plus qu'un seul axe de symétrie N-Zn-N ; la molécule est donc de symétrie D_{4h} . Les bandes Q ne sont alors plus qu'au nombre de deux.

1.2.2. Caractérisation RMN des porphyrines

Lorsque la porphyrine est soumise à un champ magnétique extérieur, la circulation des électrons, appelé courant de cycle, donne naissance à un second champ magnétique. Ces deux champs forment un cône d'anisotropie dont l'axe est perpendiculaire au plan de la porphyrine.^[14] Les protons situés à l'extérieur de ce cône d'anisotropie, c'est-à-dire les protons *meso* et β -pyrroliques, vont se retrouver déblindés, entre 8 et 11 ppm, et les protons situés à l'intérieur de ce cône, c'est-à-dire les protons-NH du cœur porphyrinique, seront quant à eux blindés, aux alentours de -2 ppm.

Les premiers spectres RMN ^1H de porphyrines ont été publiés par Becker et Bradley en 1959^[16] ainsi que par Ellis et ses collaborateurs en 1960^[17]. Abraham a longuement étudié entre les années 1960 et 1970 les effets de la substitution en positions β -pyrroliques et en positions *meso*^[18,19], l'auto-agrégation en solution^[20,21] et les interactions entre certains nucléophiles et le cation métallique central des métalloporphyrines^[22], sur le spectre RMN ^1H des porphyrines.

Les porphyrines ont une tendance particulière à s'auto-agréger par empilement π (π -stacking en anglais), en fonction de leur concentration en solution et du solvant utilisé. Dans le cas des porphyrines base libre, cette tendance est plus faible que dans le cas des métalloporphyrines. En effet, un groupement donneur d'électrons porté par une porphyrine peut se coordiner sur le cation métallique central d'une autre porphyrine. Afin de contourner ces phénomènes qui peuvent poser problème pour déterminer la structure des porphyrines par RMN ^1H , différentes alternatives existent.

Dans le cas des porphyrines base libre ou des porphyrines métallées non sensibles aux acides, l'ajout d'acide trifluoroacétique deutéré conduit à la formation d'une espèce dicationique ou une coordination préférentielle de l'acide sur le métal. L'agrégation est ainsi inhibée, voire disparaît totalement ce qui facilite l'analyse RMN. Pour les porphyrines sensibles à la présence d'acides, l'utilisation de solvants deutérés coordinants tels que le tétrahydrofurane, le méthanol, le diméthylsulfoxyde ou la pyridine peut être envisagée, soit en faible quantité dans un autre solvant deutéré, soit en tant que solvant deutéré unique.^[14]

1.2.3. Comportement électrochimique des porphyrines

Le comportement électrochimique d'une porphyrine dépend de sa forme base libre ou métallée, de la substitution du macrocycle et du solvant utilisé pour l'étude. Les porphyrines les plus étudiées sont la tétraphénylporphyrine (TPP) et l'octaéthylporphyrine (OEP) (Figure 6).

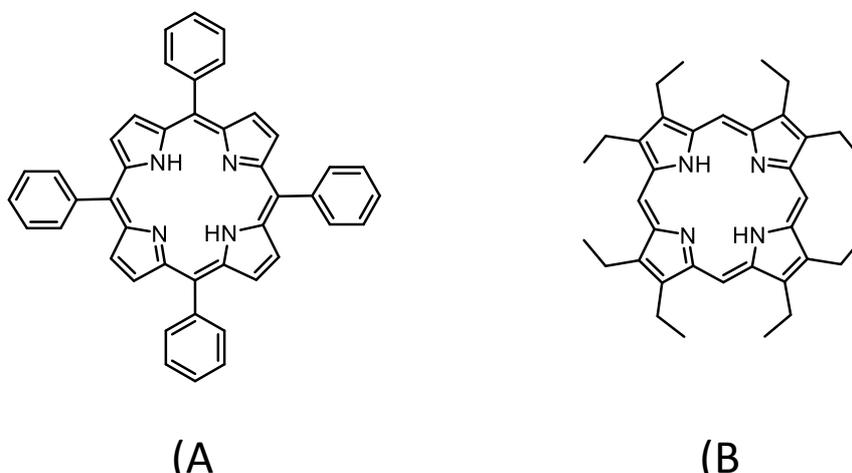


Figure 6. Structures de la tétraphénylporphyrine (A) et de l'octaéthylporphyrine (B) sous forme base libre.

L'étude électrochimique des porphyrines base libre montre généralement deux étapes d'oxydation monoélectronique et deux à quatre étapes de réduction monoélectronique.^[23–26] La première oxydation de la porphyrine génère un radical cation^[27], qui deviendra un dication lors d'une seconde oxydation du macrocycle. En réduction, un radical anion^[24] suivi d'un dianion sont générés à l'issue des deux premières étapes de réduction. La réduction électrochimique de la TPP montre que les troisième et quatrième stades de réduction de la porphyrine sont plus complexes.^[28,29]

Les radicaux cations obtenus après oxydation au premier stade des porphyrines base libre sont connus pour être très réactifs, donnant lieu à une protonation de la porphyrine.^[30]

En 1998, Yves Le Mest et ses collaborateurs ont publié une proposition de mécanisme pour la protonation de l'OEP et de la TPP par oxydation^[30] (Schéma 2). Dans le cas de OEP, après abstraction d'un équivalent d'électrons, un transfert d'hydrogène a lieu depuis un substrat protique S-H vers le radical cation généré. La forme monoprotonée est ainsi générée. Dans le cas de la TPP, la forme monoprotonée n'est pas stable. Le produit de diprotonation est alors obtenu après abstraction de deux équivalents d'électrons. La source de radicaux hydrogène provient probablement du solvant utilisé.

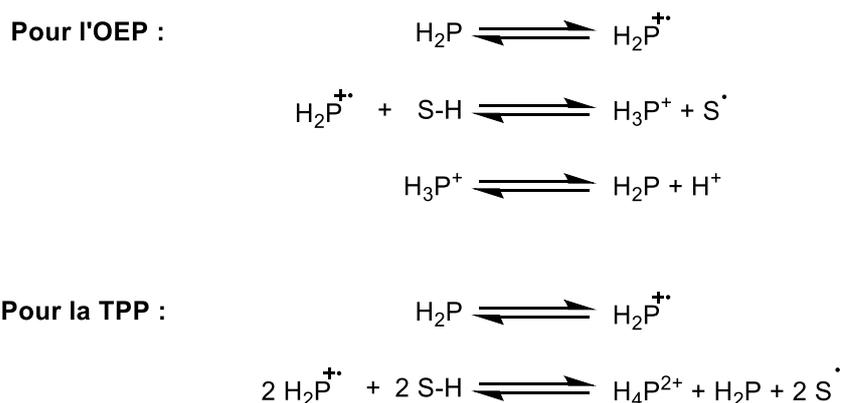


Schéma 2. Mécanismes proposés pour la protonation de la OEP et de la TPP lors de leur oxydation au premier stade.^[30]

Pour les métalloporphyrines contenant un cation métallique non électroactif telles que des porphyrines métallées au Zn(II) ou au Mg(II), le comportement redox observé par voltamétrie cyclique est similaire à celui d'une porphyrine base libre. Le métal n'aura une influence que sur les valeurs des potentiels d'oxydations et de réductions des macrocycles. Ces valeurs de potentiel sont directement reliées à l'électronégativité du métal inséré dans la métalloporphyrine.^[31] Plus l'électronégativité du métal inséré dans la métalloporphyrine sera élevée, plus l'oxydation de cette dernière sera facile et sa réduction sera difficile.^[32]

Fuhrhop et ses collaborateurs ont énoncé dans les années 1970 que la différence de potentiel entre la première oxydation d'une porphyrine et sa première réduction ($\Delta|\text{Red}_1\text{-Ox}_1|$) est de $2,25 \pm 0,15$ V. Ils ont également montré que la première oxydation d'une porphyrine et sa deuxième

oxydation sont séparées par un potentiel constant d'environ $0,3 \pm 0,1$ V ($(\Delta|Ox_2-Ox_1|)$) et que les première et deuxième réductions du macrocycle sont séparées d'environ $0,4 \pm 0,1$ V ($\Delta|Red_2-Red_1|$)^[26] (Figure 7). Ces affirmations ne sont valables que pour des porphyrines dont le cation métallique central n'a aucune activité redox.

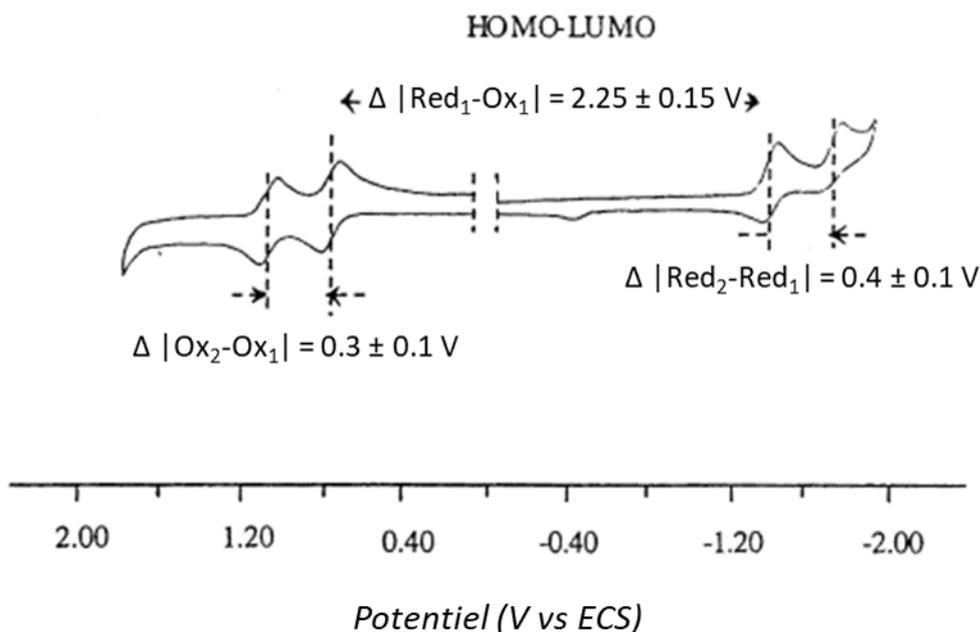


Figure 7. Illustration de la règle de Fuhrhop sur la TPP (normes américaines c'est-à-dire $i < 0 \Leftrightarrow$ courant anodique (oxydation) et échelles des potentiels inversées: potentiels < 0 à droite de l'échelle).^[31]

Il a également été montré que les dérivés de l'octaéthyltétraphénylporphyrine (Figure 8), non planaires contrairement aux dérivés de l'octaéthylporphyrine ou de la tétraphénylporphyrine, sont systématiquement plus faciles à oxyder que les porphyrines planes.^[31] Cependant, les potentiels de réductions de ces porphyrines non planaires sont similaires à ceux des porphyrines planes. Les porphyrines non planaires ont ainsi un gap HOMO-LUMO inférieur à celui de leurs analogues plans.

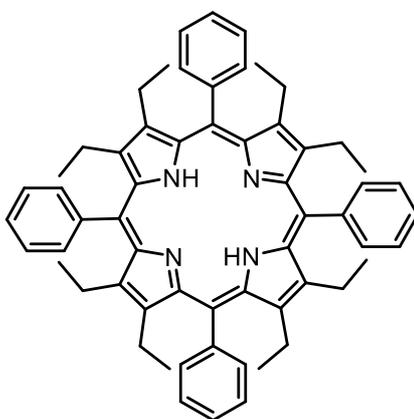


Figure 8. Structure de la (Et_8 TPP).

La charge de la porphyrine a également un impact sur la valeur de ses potentiels redox.^[31] Ainsi, les porphyrines chargées positivement se réduisent plus facilement que leurs analogues chargés négativement ou non chargés, l'effet étant plus ou moins prononcé selon la conjugaison du groupement chargé substituant la porphyrine.

Enfin, dans le cas des métalloporphyrines, la coordination axiale d'un ligand sur le cation métallique influence le site de transfert d'électrons ainsi que les valeurs de potentiels d'oxydations et de réductions de la porphyrine. Les ligands axiaux les plus souvent étudiés sont des bases azotées, notamment la pyridine, coordonnée sur les tétraphénylporphyrines de fer et de cobalt.^[31]

1.3. Description des voies de synthèse des porphyrines

Les porphyrines peuvent être synthétisées par condensation du pyrrole sur un aldéhyde en présence d'un acide et d'un oxydant. La préparation de porphyrines substituées en position *meso* et/ou β de la porphine, et plus particulièrement le mécanisme de formation des porphyrines, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études.

La porphyrine ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études est la TPP.^[33-36] Il a été montré par Adler et Longo en 1967 que la synthèse de la TPP est dépendante de l'acidité du milieu, du solvant utilisé, de la température de réaction, de la disponibilité en oxygène de l'air et de la concentration initiale en réactifs.^[35] Après de nombreuses investigations des conditions de synthèse, la stratégie la plus simple permettant d'obtenir la TPP avec les meilleurs rendements, de l'ordre de 20 % sous forme cristalline et de façon reproductible, repose sur la condensation de quatre pyrroles sur quatre équivalents de benzaldéhyde au reflux dans l'acide propionique (141 °C) (Schéma 3).

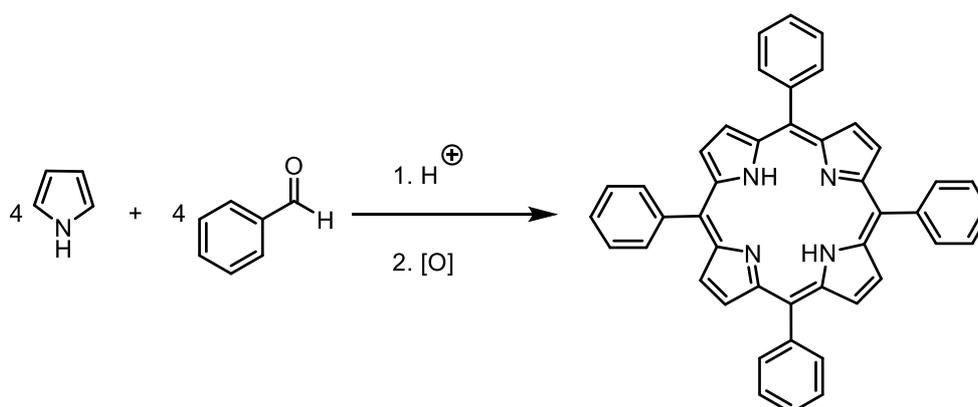


Schéma 3. Synthèse de la tétraphénylporphyrine.

Cette méthode, adaptée de la synthèse de Rothmund publiée dans les années 1940^[33] où la réaction était menée à plus haute température (220 °C), présente cependant certaines limitations. Du fait de l'oxydation incomplète du porphyrinogène obtenue à l'issue de l'étape de condensation

des pyrroles sur le benzaldéhyde (Schéma 4), la TPP est obtenue en mélange avec la *meso*-tétraphénylchlorine (TPC), faisant chuter les rendements en TPP. De plus, l'utilisation de quatre molécules de pyrrole pour quatre molécules de benzaldéhyde conduit également à de nombreux sous-produits de polymérisation.

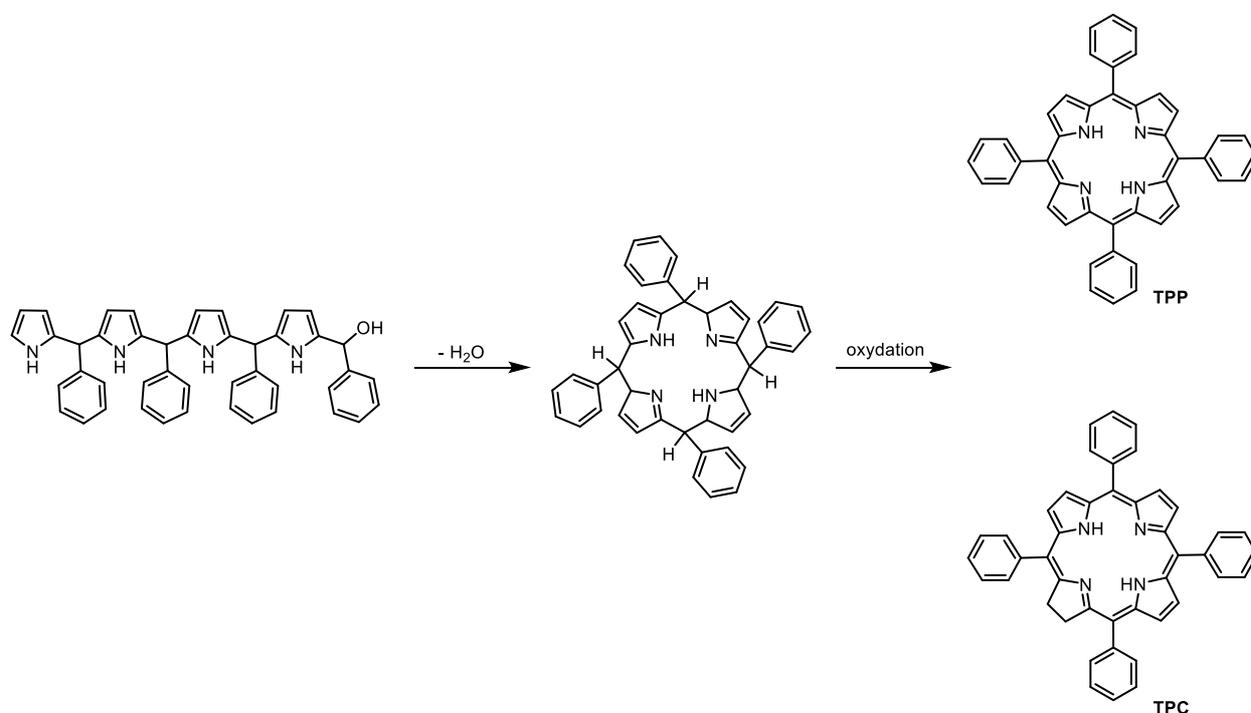


Schéma 4. Mécanisme de formation de la tétraphénylporphyrine.

Pour contourner une partie de ces problèmes, Ogoshi et ses collaborateurs ont développé en 1989 une nouvelle stratégie de synthèse de porphyrines *meso*-substituées^[37], permettant d'introduire des fragments aromatiques mais aussi aliphatiques en positions *meso*. Celle-ci repose sur la synthèse d'un 2-acylpyrrole à partir du pyrrole et d'un N,N-diméthylamide. Le pyrrole fonctionnalisé est réduit à l'aluminohydruure de lithium (LiAlH_4) pour conduire à un alcool qui, après condensation dans l'acide propionique suivie d'une oxydation à l'air, produit la porphyrine *meso*-substituée (Schéma 5). Dans cette nouvelle stratégie de synthèse, les groupements R utilisés sont les groupements méthyle, undécaméthyle, phényle et naphthyle. Cette nouvelle voie de synthèse présente comme principal avantage de diminuer considérablement le nombre de sous-produits formés avec la méthode d'Adler et Longo. Il est à noter que l'ajout de 0,25 équivalents d'acétate de zinc comme *template* permet d'améliorer les rendements en *meso*-porphyrines obtenues, qui sont alors des *meso*-métalloporphyrines. Cette amélioration de rendements s'explique par un préarrangement des motifs pyrroliques par coordination avec le Zn(II) .

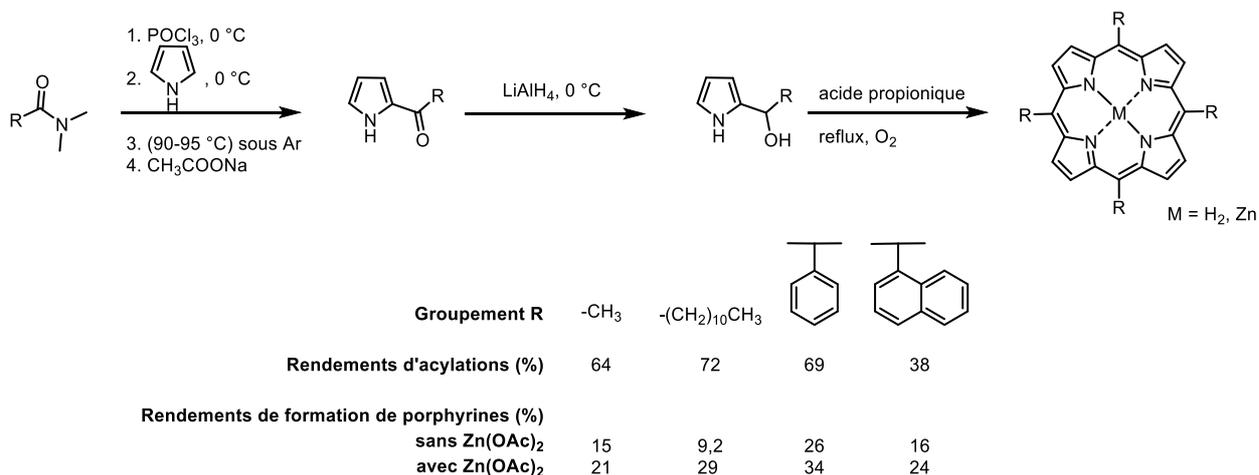


Schéma 5. Synthèse de meso-porphyrines selon Ogoshi et al.^[37]

Lindsey et ses collaborateurs ont également contribué à l'amélioration de la méthode proposée par Adler et Longo.^[38-41] Le pyrrole est condensé sur l'aldéhyde dans un solvant chloré (dichlorométhane ou chloroforme) en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA) ou de BF₃·(Et)₂O, à température ambiante. Le porphyrinogène ainsi formé est oxydé avec un oxydant tel que la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) pour former la porphyrine tétrasubstituée en *meso*.

Différentes études ont été menées sur l'influence de la concentration en acide et en réactifs, du ratio entre le pyrrole et l'aldéhyde utilisé, le temps de réaction et la structure de l'aldéhyde utilisé sur le rendement en porphyrine.^[39] Quelles que soient les conditions utilisées, la TPP est toujours obtenue en mélange avec de la *N*-confused tétraphénylporphyrine (NC-TPP) (Figure 9), et de la tétraphénylsaphyrine (TPS) (Figure 9). Ces études ont révélé que la réaction stœchiométrique entre le pyrrole et le benzaldéhyde à 10⁻² M, dans le dichlorométhane, en présence de TFA (ou de BF₃·(Et)₂O) à température ambiante suivie d'une oxydation au DDQ produit les meilleurs rendements en TPP (de l'ordre de 50 %).

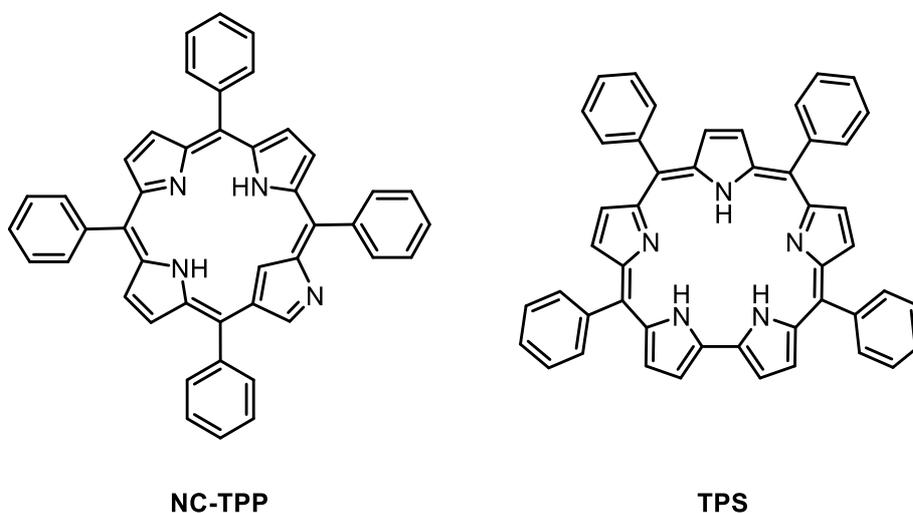


Figure 9. Structures de la *N*-confused tétraphénylporphyrine (NC-TPP) et de la tétraphénylsaphyrine (TPS).

Chacune de ces contributions à la synthèse de la TPP soulignent un dernier inconvénient dans la mesure où elles ne permettent l'accès qu'à une porphyrine tétrasubstituée en positions *meso* par quatre groupements identiques. Lindsey et ses collaborateurs ont alors étudié de nouvelles stratégies de synthèse permettant d'obtenir des porphyrines substituées en positions *meso* par deux à quatre motifs différents.

La condensation de deux aldéhydes différents avec du pyrrole conduit à un mélange statistique de six porphyrines de type A_4 , A_3B , *cis*- A_2B_2 , *trans*- A_2B_2 , AB_3 et B_4 (Figure 10).^[42] Bien que la séparation des six produits obtenus soit généralement difficile, cette méthode est encore utilisée aujourd'hui.

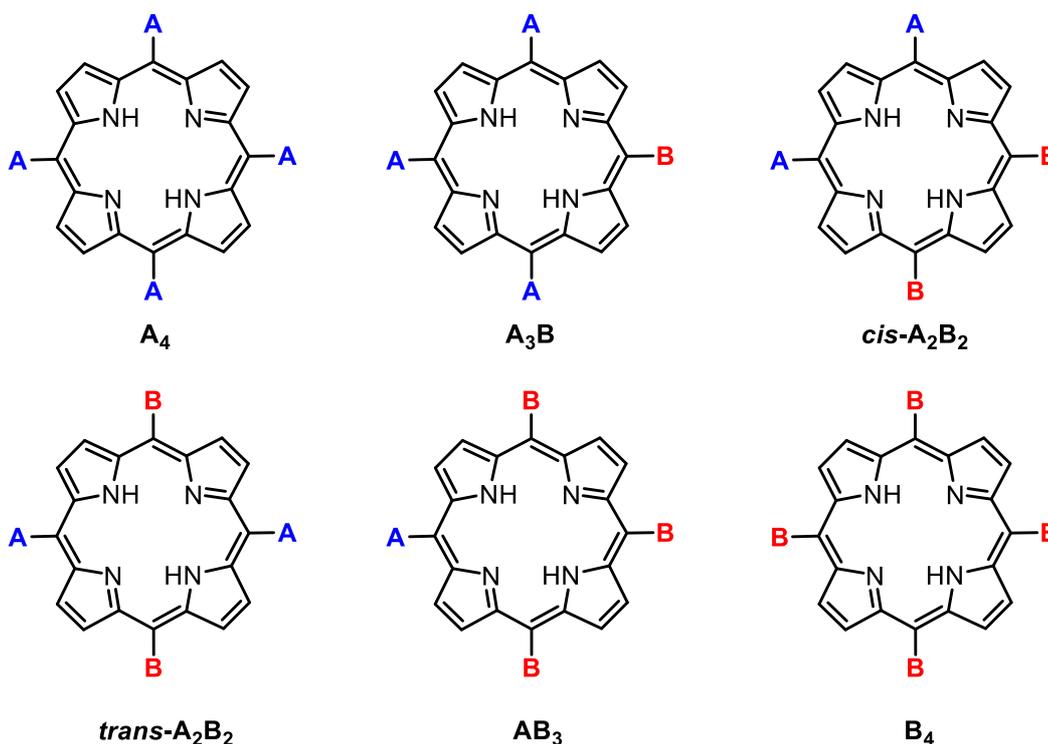


Figure 10. Mélange des six isomères obtenus par condensation du pyrrole sur deux aldéhydes différents.

La synthèse de porphyrines tétrasubstituées par deux groupements différents peut être réalisée de deux façons différentes selon que l'on souhaite obtenir une porphyrine de type *trans*- A_2B_2 ou *cis*- A_2B_2 . La condensation d'un équivalent de dipyrrométhane sur un équivalent d'aldéhyde permet de synthétiser une porphyrine de type *trans*- A_2B_2 .^[43] Ce même type de porphyrine peut être obtenu par condensation de deux motifs dipyrrométhane mono-fonctionnalisés en position α par un groupement carbinol ou aldéhyde^[37,44] en présence d'acide suivie par une étape d'oxydation. Cependant, la synthèse de ces dérivés de dipyrrométhanes mono-fonctionnalisés nécessite une étape de purification difficile pour les séparer des dérivés de dipyrrométhanes doublement fonctionnalisés également obtenus lors de leur préparation. Par ailleurs, il est possible d'obtenir une porphyrine de type *trans*- A_2B_2 par condensation d'un motif dipyrrométhane doublement fonctionnalisé en positions α du pyrrole par un aldéhyde sur un motif dipyrrométhane non fonctionnalisé en position α .^[41,45]

Chacune de ces trois stratégies ont été regroupées par Dolphin et ses collaborateurs en 1998 en une méthode dite [2+2]^[43] (Schéma 6).

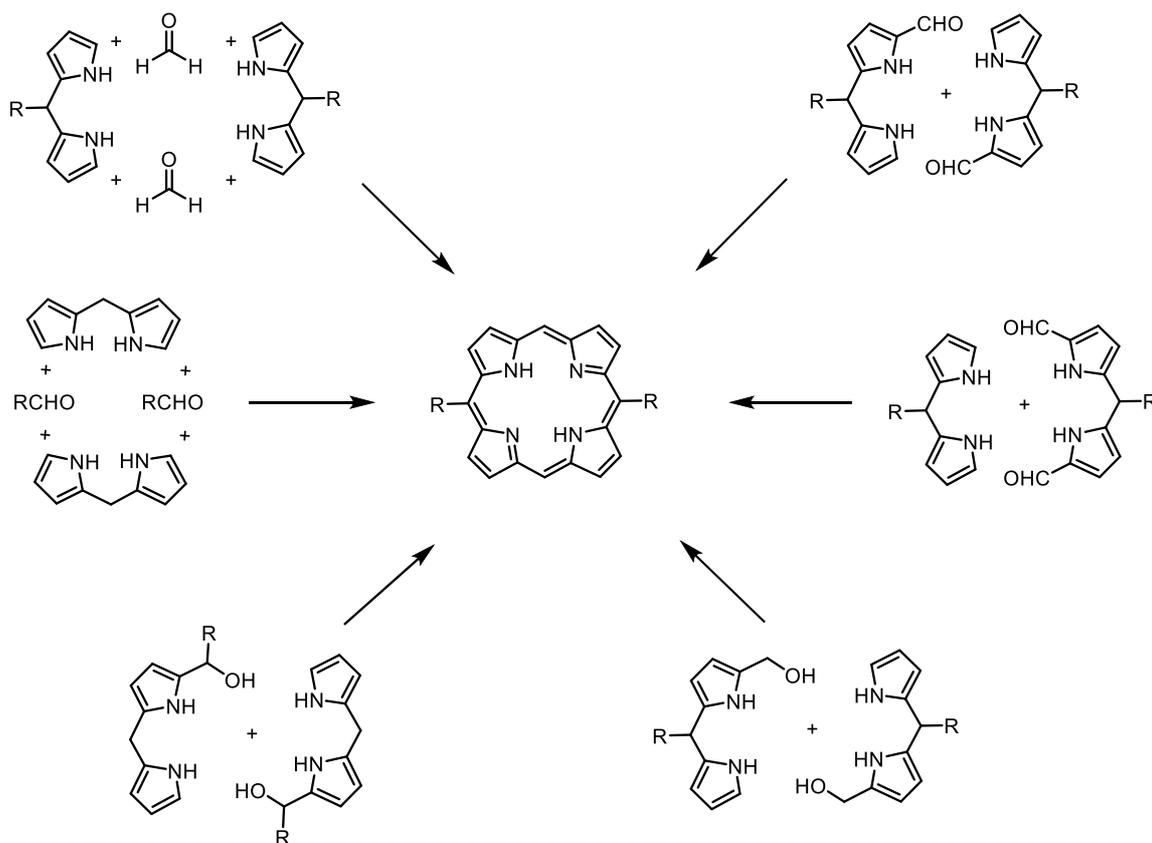


Schéma 6. Synthèse de porphyrines *trans-A₂B₂* selon la stratégie [2+2].^[37,41,43–45]

Pour obtenir une porphyrine doublement substituée en positions *meso* par deux groupements différents, de type *cis-A₂B₂*, Senge et Hatscher ont décrit en 2003 une voie de synthèse dite [3+1], reposant sur la condensation d'un équivalent de tripyrrane non fonctionnalisé et de pyrrole sur deux équivalents d'aldéhydes différents^[42] (Schéma 7).

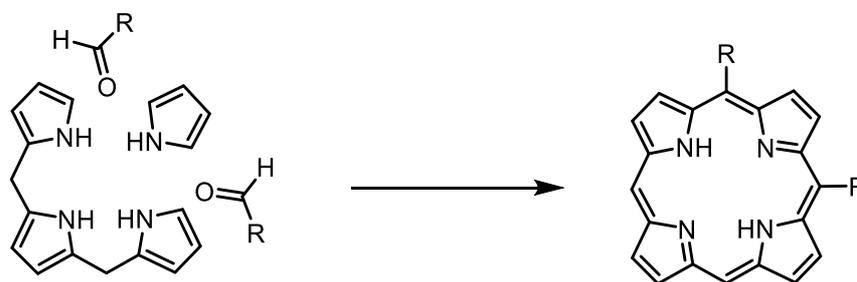


Schéma 7. Synthèse de porphyrine *cis-A₂B₂* selon la méthode [3+1].^[42]

Senge et ses collaborateurs ont également montré en 2002 que la condensation d'un dipyrrométhane et du pyrrole-2-carboxaldéhyde sur un aldéhyde fonctionnalisé par un groupement R permet l'obtention d'une porphyrine mono-fonctionnalisée en position *meso*.^[46] Bien que la porphyrine doublement substituée en positions 5 et 15 soit également obtenue comme sous-produit

de la réaction, la porphyrine mono-substituée en position 5 peut être facilement isolée par chromatographie sur colonne de silice avec des rendements pouvant aller jusqu'à 12 %. Cette stratégie de synthèse constitue la méthode [2+1+1] (Schéma 8).

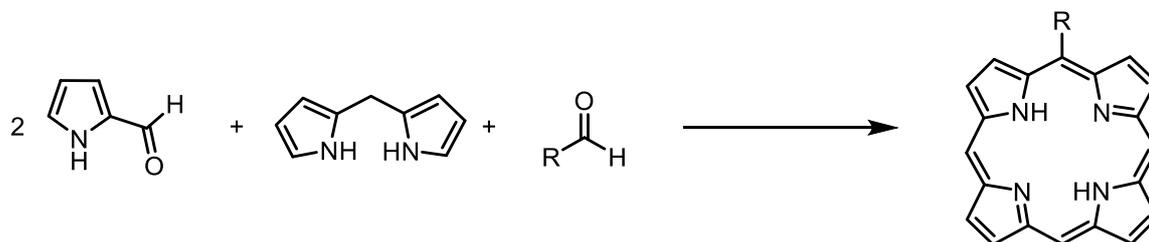


Schéma 8. Synthèse de porphyrine monofonctionnée en meso selon la méthode [2+1+1].^[46]

2. Réactivité des porphyrines

2.1. Fonctionnalisation de porphyrines par les organolithiens

Au début des années 2000, Senge et ses collaborateurs ont montré que l'addition d'un dérivé organolithié sur une porphyrine fonctionnée en positions 5 et 15, ou sur une porphyrine dont toutes les positions β sont substituées par des groupements éthyle, permet de fonctionnaliser la porphyrine en position *meso* sans qu'elle ait été préalablement activée par des groupements électroattracteurs en périphérie du macrocycle ou par métallation. Cette réaction, étudiée sur la 5,15-diphénylporphyrine (DPP) et sur l'octaéthylporphyrine, est régiosélective en position *meso* pour des réactifs organolithiés peu encombrés stériquement. Lorsque ceux-ci présentent un encombrement stérique significatif, tels que le *sec*-butyllithium ou le *tert*-butyllithium, la quantité de sous-produits augmente considérablement.^[47] Cette méthode permet la fonctionnalisation en position *meso* d'une porphyrine par un à quatre fragments. Le schéma de synthèse consiste en l'addition de l'alkyl- ou l'aryllithien suivie d'une hydrolyse et d'une oxydation au DDQ (Schéma 9). Ce schéma de synthèse peut être répété pour introduire un nouveau fragment sur une autre position *meso* de la porphyrine.

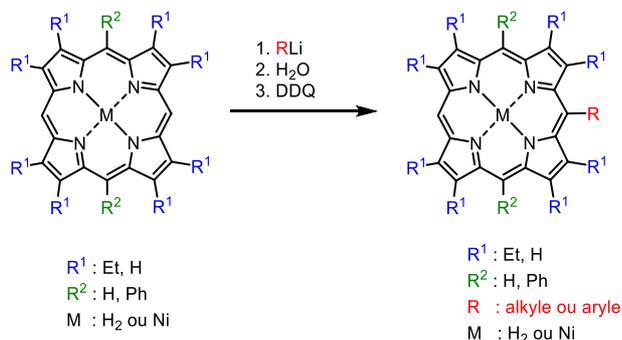


Schéma 9. Fonctionnalisation de porphyrine par un organolithien.^[47]

L'étape d'hydrolyse s'avère être importante, notamment dans le cas de la fonctionnalisation de porphyrines base libre, sans quoi l'ajout de l'oxydant conduirait à un mélange de 5,5'-bisporphyrines (**A-C**), de porphyrines tri-substituées (**D-F**) et tétra-substituées (**G-I**) (Schéma 10).^[47]

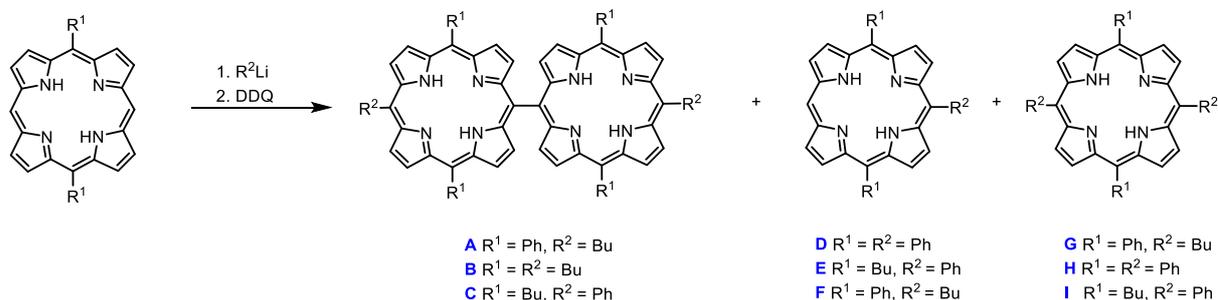


Schéma 10. Fonctionnalisation d'une porphyrine base libre par un organolithien sans étape d'hydrolyse.^[47]

L'ajout de l'organolithien sur les porphyrines OEP et DPP base libre ou métallées au Ni(II) conduit à un changement de couleur de la solution, du rouge au marron. Après addition du lithien, le spectre d'absorption UV-visible de la DPP base libre présente deux bandes à 430 nm et à 660 nm (bande large) tandis que celui de la Ni-DPP révèle deux bandes à 450 nm et 770 nm (bande large), suggérant la formation d'un intermédiaire de type phlorine (Figure 11).

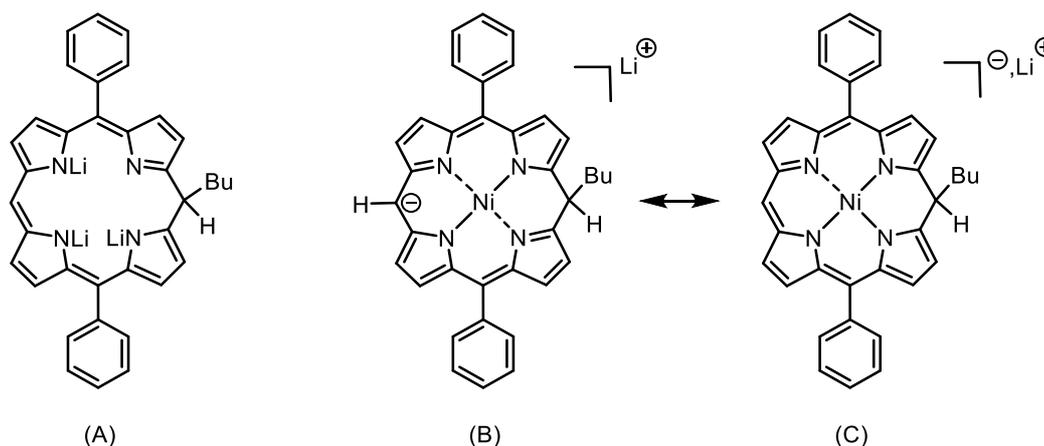


Figure 11. Structure des intermédiaires de type phlorine obtenus par addition du *n*-BuLi sur la DPP base libre (A) et la Ni-DPP ((B) et (C)).^[48]

Lors de l'hydrolyse de l'intermédiaire formé, le spectre d'absorption UV-visible de la Ni-DPP est inchangé alors que la bande initialement observée à 660 nm pour la DPP base libre est déplacée vers 670 nm se traduisant visuellement par un changement de couleur vers le bleu/vert. Le sel intermédiaire de type métalophlorine obtenu dans le cas de la Ni-DPP (Figure 11 (C)) est en équilibre avec un complexe carbanionique de nickel (II) (Figure 11 (B)) dont la charge négative est localisée sur la position *meso* opposée à celle où a eu lieu l'attaque du nucléophile. Cette localisation de la charge négative est expliquée par la distorsion du complexe, favorisant une hybridation sp³ au niveau de cette position *meso*. Dans le cas de la porphyrine base libre, l'attaque de l'organolithien conduit à un complexe de lithium (Figure 11 (A)) stabilisé et coordonné par deux molécules de THF,

utilisé comme solvant. Ce dernier ne présente alors pas de distorsion comme celle observée dans le cas de la Ni-DPP, favorisant la localisation de la charge négative sur les atomes d'azote du cœur porphyrinique.

Enfin, l'oxydation de la phlorine conduit à la porphyrine substituée en position *meso*. Deux mécanismes peuvent alors être écrits pour la fonctionnalisation de la DPP par un organolithien, en fonction de sa forme base libre ou métallée au Ni(II) (Schéma 11).

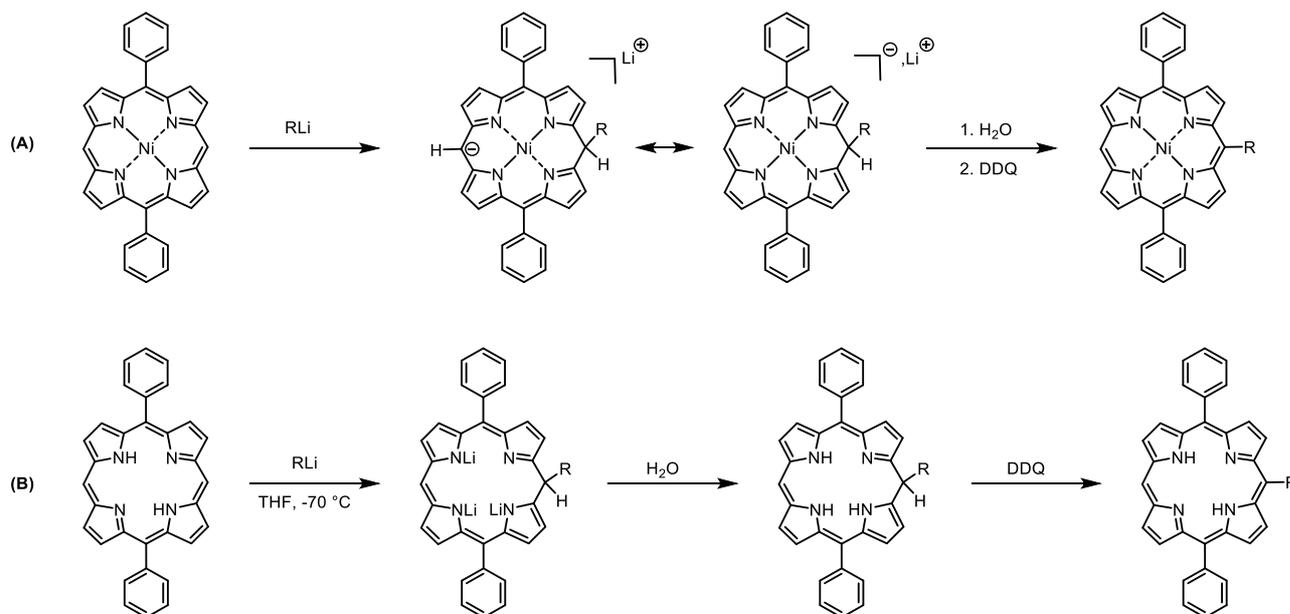


Schéma 11. Mécanisme de la réaction nucléophile d'un organolithien sur une porphyrine de Ni(II) (A) et base libre (B).^[48]

Les mêmes résultats que ceux précédemment cités ont été observés pour l'étude des dérivés de l'OEP. Dans le cas de l'OEP, le premier substituant introduit en position *meso* gouverne la régiosélectivité de la future fonctionnalisation en *meso*. En effet, il a été montré que lors de l'attaque de l'organolithien sur la porphyrine métallée au Ni(II) la localisation de la charge négative a lieu préférentiellement sur la position *meso* opposée à l'attaque. Ceci suggère que si le produit escompté lors de l'attaque d'un second organolithien sur une porphyrine métallée au Ni(II) est la métalloporphyrine 5,15-disubstituée, l'anion généré sera localisé sur une position *meso* déjà occupée par le premier substituant introduit (Schéma 12 (A)) où il serait alors déstabilisé par rapport à un anion généré en position 20 (Schéma 12 (B)) pour former la métalloporphyrine 5,10-disubstituée.

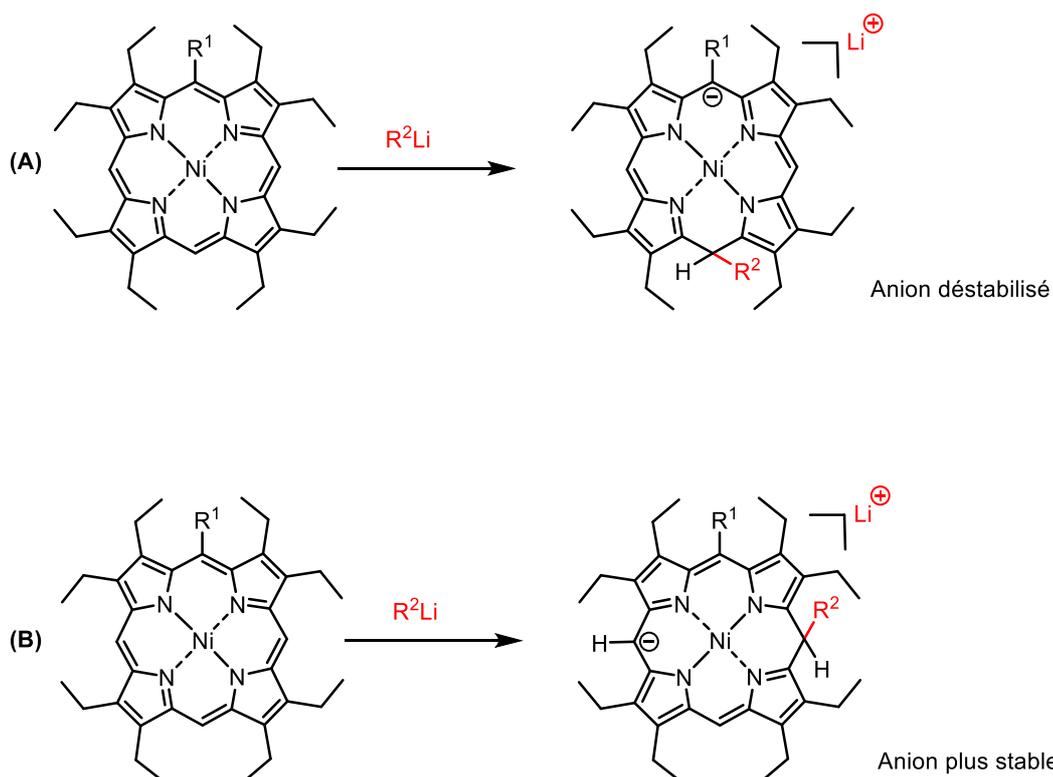


Schéma 12. Anions générés par l'attaque d'un second organolithien en positions 15 (A) et 10 (B) d'une Ni-OEP monofonctionnée en meso.^[48]

Dans le cas où le premier fragment introduit est un aryle, la stabilisation de l'anion benzylique par mésomérie est diminuée par encombrement stérique des fragments éthyle en positions β -pyrroliques (Figure 12). Ainsi, une meilleure régiosélectivité est généralement observée pour l'attaque d'un organolithien sur la position *meso* opposée à un fragment alkyle plutôt qu'à un fragment aryle. L'encombrement autour de l'aryle en position *meso* sur la Ni-OEP explique également pourquoi les OEP substituées par des groupements aryle en positions 5 et 10 ne réagissent pas avec d'autres organolithiens.^[48]

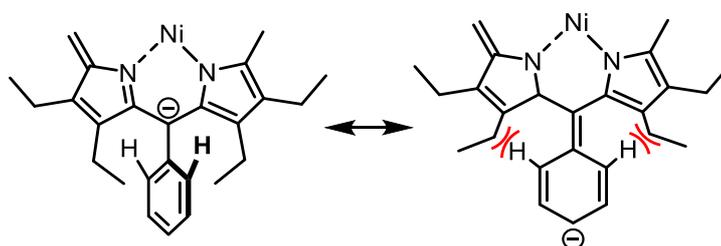


Figure 12. Encombrement stérique autour de l'anion benzylique sur la Ni-OEP.^[48]

2.2. Bromation de porphyrines

La bromation de porphyrines est une pré-fonctionnalisation offrant la possibilité de fonctionnaliser ultérieurement une porphyrine par un fragment alkyle ou aryle, par substitution nucléophile aromatique ou par réaction de couplage catalysée le plus souvent au palladium. Elle peut être réalisée en position *meso* ou β -pyrrolique, en fonction des conditions opératoires et de la nature de la porphyrine.

2.2.1. Bromation de la porphine

Dans le cas de la porphine, porphyrine de structure la plus simple, Fuhrhop et ses collaborateurs ont montré en 1975 l'influence de la métallation du macrocycle sur l'orientation de la bromation.^[49] La bromation réalisée au *N*-bromoacétamide sur la porphine base libre conduit exclusivement à la 2-bromoporphine tandis que cette même réaction réalisée sur la porphine de magnésium conduit à une tétrabromation sur les quatre positions *meso* de la porphine (Schéma 13).

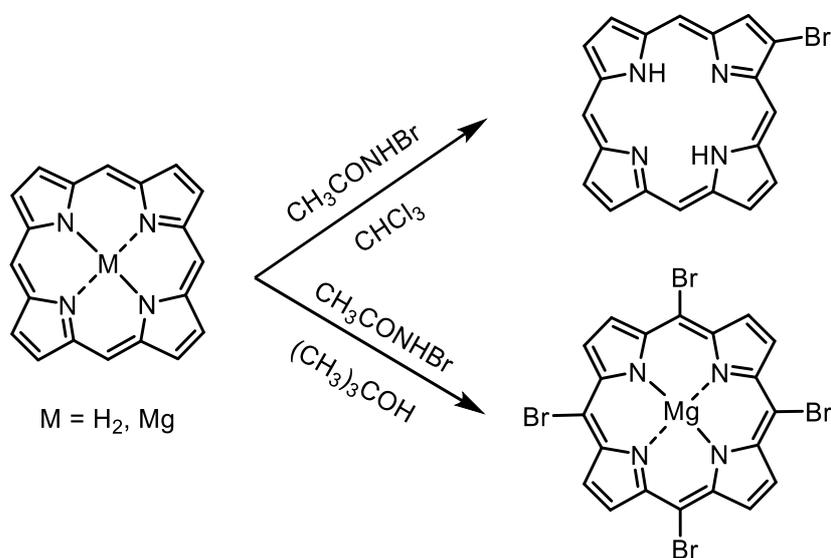


Schéma 13. Sélectivité de la bromation sur la porphine.^[49]

La sélectivité de la bromation en position β -pyrrolique de la porphine base libre en présence de dibrome dans le chloroforme avait déjà été décrite par Stevens et ses collaborateurs en 1968.^[50] Il a été supposé que la bromation de la porphine base libre puisse avoir lieu par un processus d'addition/élimination, du fait du caractère oléfinique des carbones β -pyrroliques. Cette hypothèse a été écartée par Longo et ses collaborateurs en 1982^[51] lorsqu'ils ont montré que la réaction de la porphine base libre avec du dibrome, dans le chloroforme ou dans l'acide acétique, ne leur a pas

permis d'isoler la 2-bromoporphine mais un mélange de 5-bromoporphyrine (Figure 13 **(A)**), 5,15-dibromoporphyrine (Figure 13 **(B)**) et 5,10,15-tribromoporphyrine (Figure 13 **(C)**).

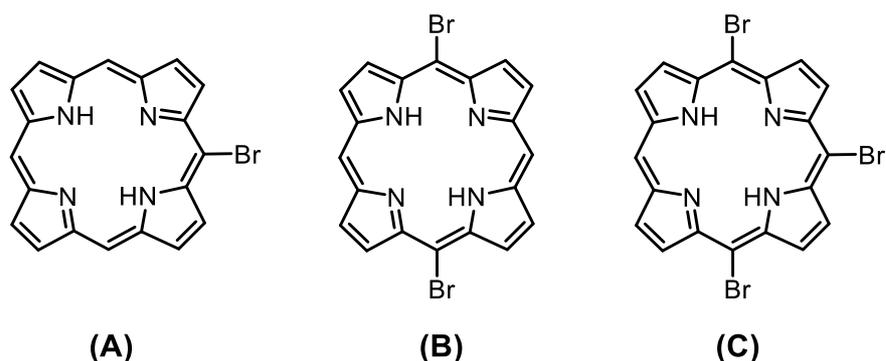


Figure 13. Mélange de porphines mono- et di-bromés obtenues par Longo et al. en 1982 par bromation de la porphine au dibrome.^[51]

En poursuivant leurs études sur la réactivité de la porphine vis-à-vis de la bromation, les mêmes auteurs ont montré en 1984, en analysant la réaction de bromation cinq minutes après l'ajout de l'agent bromant à basse température (dibrome, perbromure de pyridinium, *N*-bromosuccinimide (NBS)), que parmi le mélange de porphyrines obtenues (porphine non consommée, 5-bromoporphyrine et 5,15-dibromoporphyrine), aucune trace de 5,10-dibromoporphyrine n'avait été observée.^[52] Ils en ont déduit que la présence d'un brome sur la porphyrine a un effet directeur sur la position de la seconde bromation. A l'image de leurs précédents travaux, la 2-bromoporphyrine n'a pas été détectée. Ils ont également souligné que l'ajout d'un atome de brome sur la porphine se traduit par un déplacement bathochrome de ses bandes d'absorption UV-visible avec une diminution du coefficient d'extinction molaire de la bande de Soret. En comparant la réactivité des 2-bromoporphine, 5-bromoporphine et 5-nitroporphine vis-à-vis de la bromation, le groupe de Longo a montré en 1987 l'influence de l'agent bromant sur la sélectivité de la réaction.^[53] La bromation de la 5-bromoporphine par de l'acide dibromoisocyanurique (DBICA) (Figure 14) en milieu acide sulfurique conduit à un mélange quasi-équivalent de 5,10-dibromoporphine et de 5,15-dibromoporphine alors que les autres agents bromant donnent exclusivement le produit dibromé en positions 5 et 15 (Schéma 14). Ils en ont conclu que le DIBCA est un agent bromant trop puissant pour être sélectif.

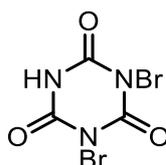


Figure 14. Structure du DBICA.

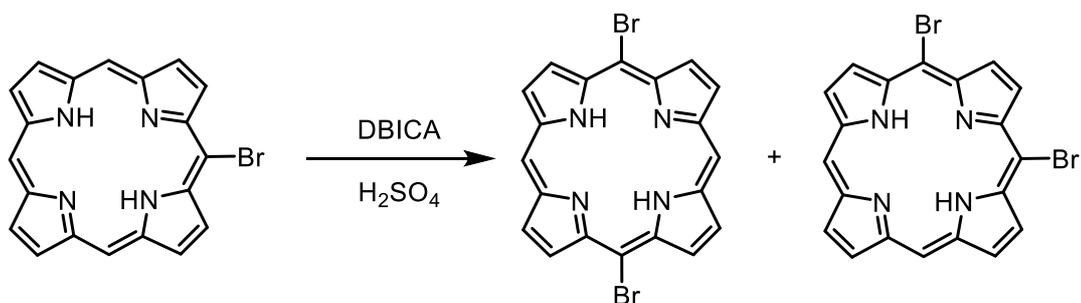


Schéma 14. Bromation de la 5-bromoporphine au DBICA dans l'acide sulfurique. Schéma adapté des travaux du groupe de Longo.^[53]

La puissance de cet agent bromant a été confirmée par la bromation de la 5-nitroporphine, préférentiellement en position 10, qui n'était pas possible avec le NBS, le perbromure de pyridinium et le dibrome (Schéma 15).

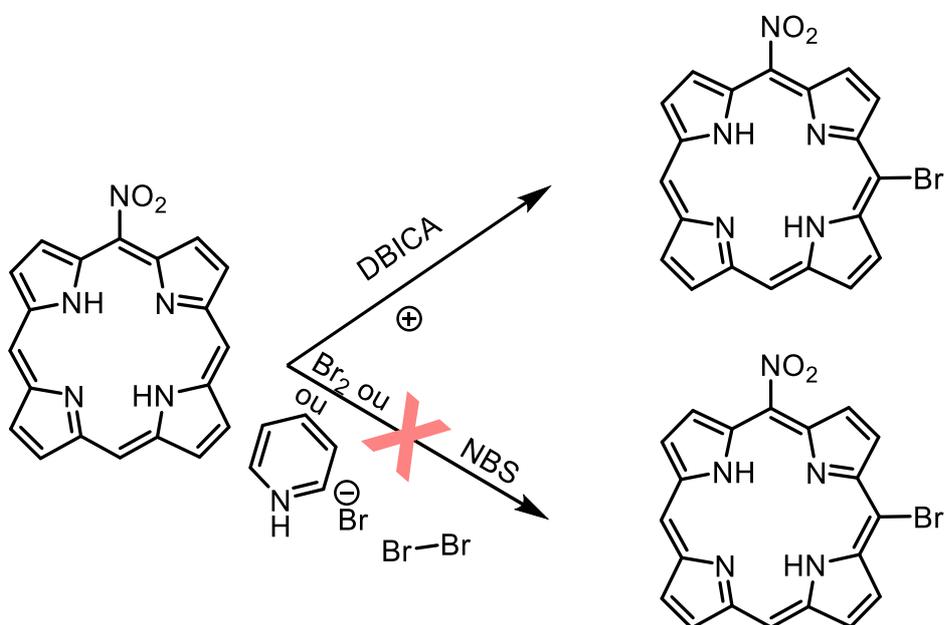


Schéma 15. Comparaison de la réactivité du DIBCA par rapport aux autres agents bromants.^[53]

La réaction de bromation a également été étudiée sur des porphyrines fonctionnalisées en positions *meso* ou β -pyrroliques.

2.2.2. Bromation de porphyrines en positions *meso*.

L'une des porphyrines les plus souvent utilisées pour la bromation en positions *meso* est la 5,15-diphénylporphyrine. Lorsque la porphyrine est utilisée sous forme base libre, la monobromation conduit généralement à un mélange de porphyrines très difficilement séparables.^[54]

La première dibromation de la 5,15-diphénylporphyrine en positions 10 et 20 a été réalisée dans les années 1990 par le groupe de Therien avec un rendement de 85 % par réaction avec deux équivalents de NBS dans le chloroforme à 0 °C^[55] (Schéma 16).

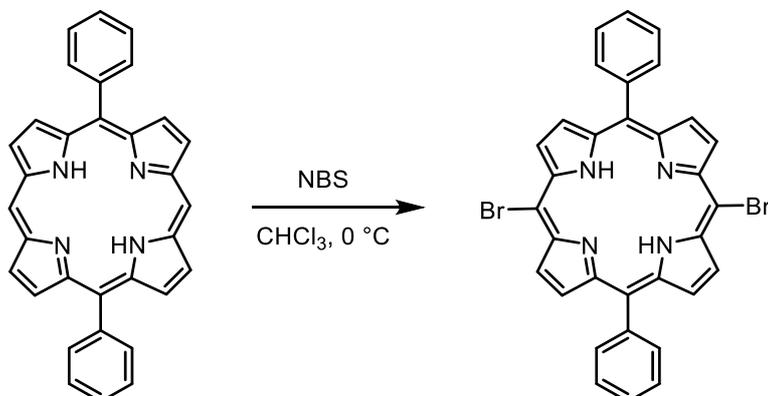


Schéma 16. Dibromation de la 5,15-diphénylporphyrine.^[55]

Cette régiosélectivité en positions *meso* est caractéristique des porphyrines *meso*-substituées par des groupements alkyle ou aryle. La présence de groupements électroattracteurs, tels que des groupements acétyle, conduit à la désactivation de la porphyrine en *meso* donnant lieu à une bromation en positions β -pyrroliques.^[56,57] L'insertion de magnésium dans la porphyrine permet de retrouver une sélectivité de la réaction de bromation en position *meso*.

2.2.3. Bromation de porphyrines en position β -pyrroliques.

Bien que de nombreuses études aient montré la possibilité de bromer les positions β -pyrroliques d'une porphyrine^[58-61], celles-ci n'ont été réalisées que sur des porphyrines *meso*-substituées.

Callot a décrit en 1973 la bromation de la TPP en positions β -pyrroliques. L'augmentation du nombre d'équivalents de NBS par rapport à la TPP permet d'obtenir les produits monobromés (Figure 15 (A)), dibromés (Figure 15 (B) et (C)), tribromés (Figure 15 (D)) et tétrabromés (Figure 15 (E)).^[58]

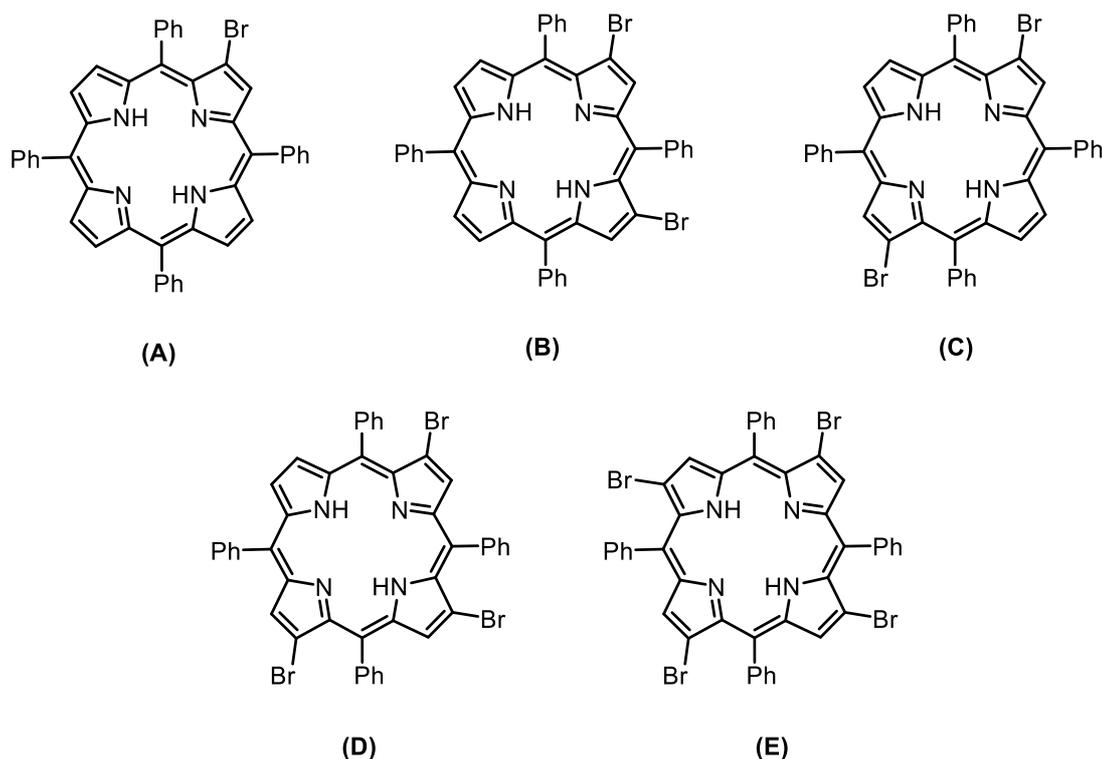


Figure 15. *Tétraphénylporphyrines bromées obtenues par augmentation progressive de la quantité de NBS sur la TPP : A, 1,7 éq. ; B et C, 1,7 et 3,45 éq. ; D, 1,7 ; 3,45 et 5,13 éq. ; E, 5,15 et 6,5 éq..*^[58]

En 1991, l'équipe de Crossley a montré que la tétrabromation du la 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine ne conduit pas à la 2,7,12,17-tétrabromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine comme cela a été décrit précédemment dans les travaux de Callot (Figure 15 (E)) mais à la 7,8,17,18-tétrabromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine.^[62] La symétrie D_{2h} de la porphyrine tétrabromée obtenue a été déterminée par des analyses RMN du proton.

Après avoir étudié l'influence du solvant, de la température et de la quantité de NBS engagée par rapport à la TPP, Zhang et ses collaborateurs ont montré que les deux seuls paramètres influençant les rendements en dérivé monobromé sont le solvant et la quantité de NBS utilisée, l'effet de la température n'étant pas observé. Ainsi, la 2-bromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine est formée avec un rendement de 78 % lors de l'ajout de deux équivalents de NBS, dans le mélange chloroforme/pyridine. Précisons que la concentration en porphyrine est très faible (0,4 mM). Par ailleurs, il a été souligné dans cette étude que l'utilisation en sous-stœchiométrie ou en trop grand excès de NBS conduit dans les deux cas à de faibles rendements en produit de monobromation.^[59]

Bhyrappa et ses collaborateurs ont décrit en 2003 une régiosélectivité pour la tétrabromation de la TPP différente de celle préalablement décrite par Callot. Les auteurs ont isolé le dérivé tétrasubstitué avec un rendement de 65 % par réaction de la TPP avec 6 équivalents de NBS dans le chloroforme au reflux.^[60] La résolution de la structure de la Zn-TPP-Br₄ (Figure 16), synthétisée par métallation au Zn(II) du dérivé base libre tétra-bromé, a confirmé les résultats observés en RMN

^1H (un singulet observé pour les protons β -pyrroliques) montrant que les atomes de brome ont été insérés en positions antipodales.^[60]

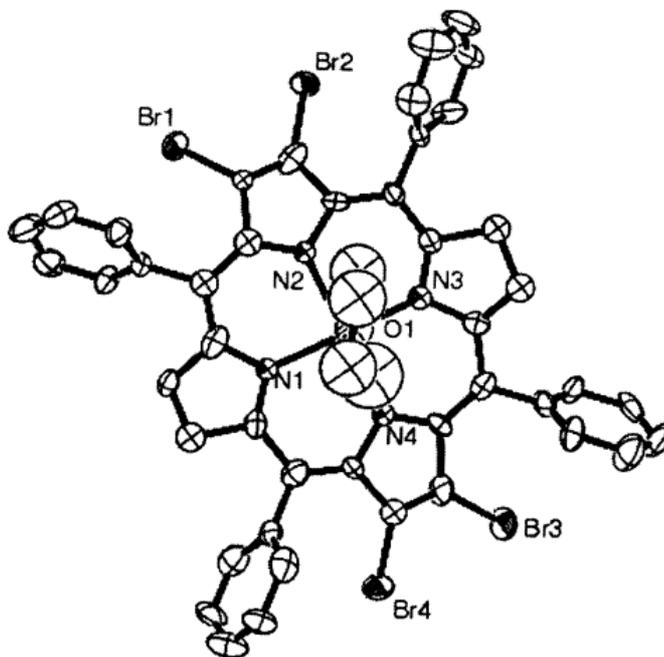


Figure 16. Diagramme ORTEP du complexe $\text{ZnTPPBr}_4(\text{THF}) \cdot \text{THF}$.^[60]

En 1990, l'octabromation de la 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine de Zn(II) ^[61] a été réalisée avec un rendement de 65 % par Meunier et ses collaborateurs. L'agent bromant (NBS) est ici employé en large excès (20 équivalents) dans le méthanol. Les fragments méthyle portés par les groupements mésityle auraient pu être également bromés, or ceci n'a pas été observé. Il a été envisagé en 1948 que le NBS puisse conduire à des réactions de mécanisme ionique ou radicalaire.^[63] Etant donné qu'aucune précaution n'avait été prise lors de la bromation de la 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine de Zn(II) au regard de la formation de radicaux, c'est-à-dire sans initiateur de radicaux ni protection vis-à-vis de l'oxygène qui est un inhibiteur de radicaux, Meunier et al. en ont déduit que la bromation en positions β -pyrroliques est une réaction électrophile qui suit un mécanisme ionique.

La bromation sélective en position β -pyrrolique de porphyrines dont au moins une position *meso* n'est pas fonctionnalisée est très peu reportée. Osuka et ses collaborateurs ont décrit en 2014 l'halogénéation sélective en position β -pyrrolique d'une 5,10,15-triarylporphyrine.^[64] Cette halogénéation est réalisée en deux étapes à partir de la 5,10,15-triarylporphyrine. La première étape est une réaction de borylation. La seconde étape consiste à substituer le groupement borylé par un atome de brome.

Les premières études de borylation en position β ont été réalisées par Osuka en 2005 sur la 5,15-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrine.^[65] La réaction de cette porphyrine avec le bis(pinacolato)diborane en présence d'un catalyseur à base d'iridium et de la 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-

bipyridine (dtbpy) conduit à un mélange de porphyrines mono-borylée et bis-borylée en positions β -pyrroliques, sous forme de deux régioisomères en proportion (1:1) (Schéma 17).

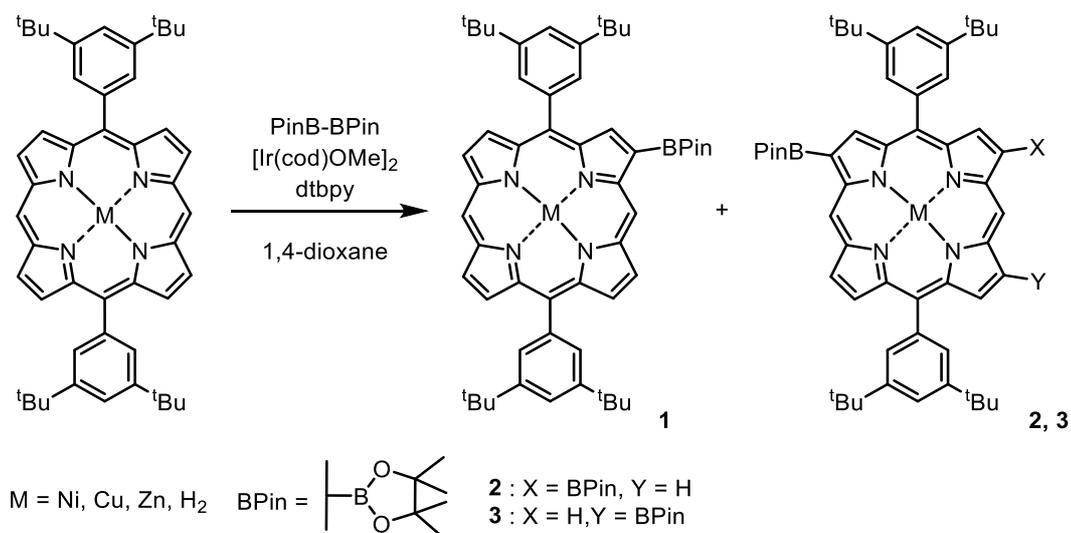


Schéma 17. Borylation en position β de 5,15-diarylporphyrines.^[65]

La monoborylation a lieu sélectivement sur la position β -pyrrolique la plus proche de la position *meso* libre (soit en position 2). L'introduction de borane sur la porphyrine induit un effet de déblindage des signaux β -pyrrolique et *meso* encadrant ce fragment en RMN ^1H (Figure 17).

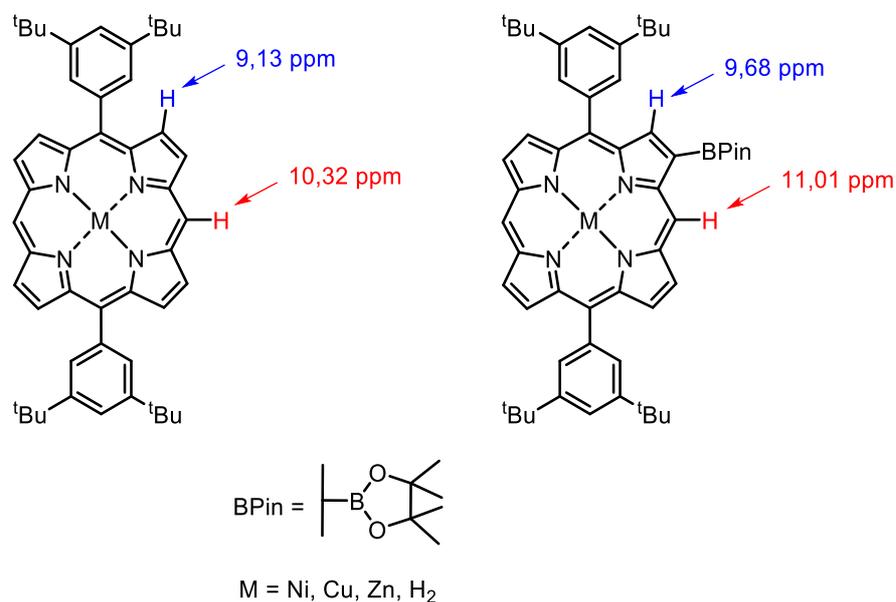


Figure 17. Effet de déblindage en RMN ^1H par l'introduction du fragment boryle. Les déplacements chimiques des protons β -pyrroliques et *meso* mentionnés correspondent à ceux observés pour les deux porphyrines base libre.

L'absence de borylation observée sur la tetra-(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine indique que la régiosélectivité de la réaction de borylation pourrait être principalement due à l'encombrement stérique. Il est possible, par utilisation du pinacolborane en excès sur la 5,15-diarylporphyrine, d'obtenir les porphyrines di- et tétra-borylées avec de très bons rendements.

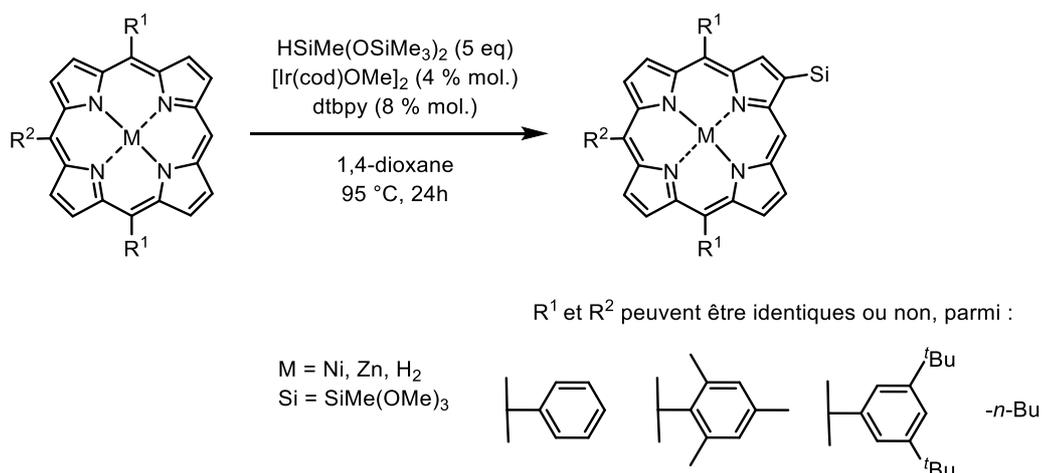


Schéma 18. Silylation en position β de porphyrines.^[71]

Selon la même sélectivité que celle observée pour la réaction de borylation, le silane est introduit en position β -pyrrolique 2, à proximité immédiate de la position *meso* libre. En fonction du métal inséré ou non et des substituants présents aux trois positions *meso* de la molécule, les rendements obtenus varient entre 42 % et 81 %. La bromation de la position silylée avec 1,1 équivalents de NBS, dans le chloroforme à 0 °C donne en 30 minutes la porphyrine *meso*-trisubstituée bromée en position β avec d'excellents rendements.

2.3. Fonctionnalisation de porphyrines par substitution nucléophile anodique et aromatique

De nombreuses méthodes de *meso* et β -fonctionnalisation de porphyrines reposent sur l'attaque nucléophile directe d'un dérivé organolithié ou par réactions de couplage métallo-catalysées. Afin d'éviter l'utilisation de ces métaux, souvent coûteux et toxiques, des travaux relativement récents ont décrit la substitution de porphyrines en position *meso* ou β par substitution nucléophile anodique ou aromatique (S_NAr). Dans le cas de la S_NAr , une préfonctionnalisation de la porphyrine par un (ou plusieurs) groupement(s) électroattracteur(s) (F, Br, Cl, NO₂...) est nécessaire tandis qu'une activation C-H directe a lieu lors de la substitution nucléophile anodique.

2.3.1. Substitution nucléophile aromatique de porphyrines

En 1985, Dolphin et ses collaborateurs ont montré que les octaéthylporphyrines fonctionnalisées en positions *meso* par des groupements nitro peuvent subir des réactions de substitution nucléophile aromatique.^[72] La tetrachlorooctaéthylporphyrine a ainsi été synthétisée par

attaque nucléophile des chlorures (provenant de l'acide chlorhydrique) sur la tetranitrooctaéthylporphyrine (Schéma 19).

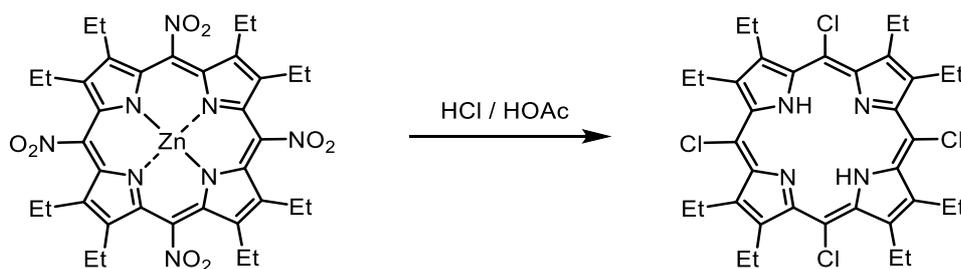


Schéma 19. Substitution de groupements nitro par des chlorures sur l'OEP.^[72]

Selon les conditions opératoires utilisées, il est possible d'obtenir les produits mono-, di-, tri- ou tétrachlorés.

Les auteurs décrivent un mécanisme d'addition/élimination, formant intermédiairement un complexe de type Jackson-Meisenheimer. Lorsqu'un premier chlorure a substitué l'un des quatre groupements nitro, deux types de complexes peuvent être formés intermédiairement lors de la deuxième attaque nucléophile (Figure 19).

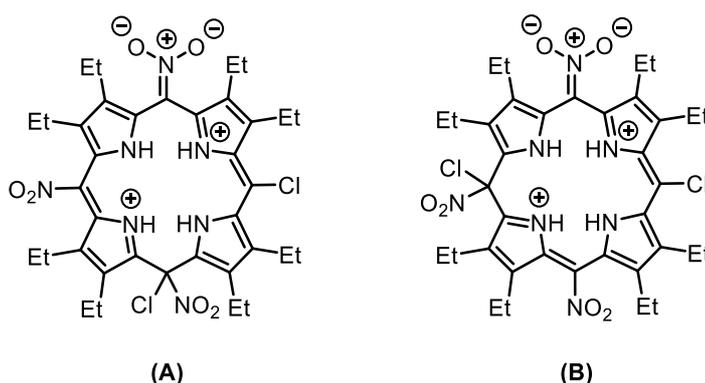


Figure 19. Complexes de type Jackson-Meisenheimer obtenus intermédiairement lors de la substitution de groupements nitro par des chlorures sur l'OEP.^[72]

Le complexe (A) étant favorisé thermodynamiquement, l'attaque du second chlore aura lieu préférentiellement en position *cis* de la première substitution, donnant la 5,10-dichloro-15,20-dinitroporphyrine (Schéma 20).

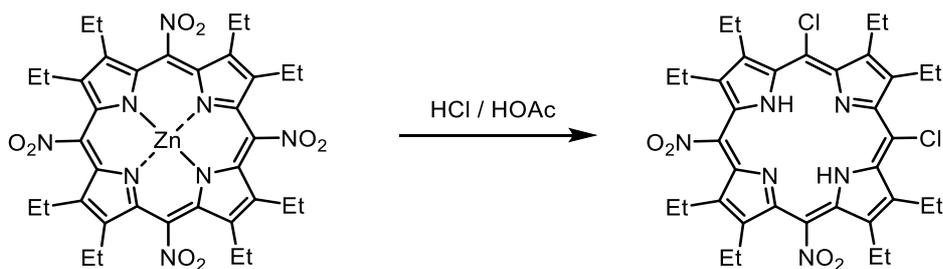


Schéma 20. Régiosélectivité de la substitution de groupements nitro par des chlorures sur l'OEP.^[72]

En 2009, Balaban et ses collaborateurs ont reporté l'amination d'une 5,15-diarylporphyrine, mono- ou di-bromée en positions *meso*, par attaque nucléophile directe d'amines primaires et secondaires, sans avoir recours à un couplage pallado-catalysé. Les amines présentes sous forme liquide sont utilisées comme réactif et solvant de la réaction ; autrement, le solvant utilisé est le THF.^[73] Les rendements obtenus sont meilleurs avec des alkylamines primaires qu'avec diverses benzylamines substituées. Par ailleurs, les auteurs ont montré que cette réaction est inefficace avec la TTP bromée en position β -pyrrolique.

En 2012, Sugiura et son équipe décrivent la fonctionnalisation par un azoture d'une bromoporphyrine.^[74] Ce groupement peut être transformé en amine par réduction ou en 1,2,3-triazole par cycloaddition sur un alcyne. De meilleurs rendements de substitution sont obtenus avec les porphyrines de Ni(II) (jusqu'à 93%) comparativement aux porphyrines base libre (rendements inférieurs à 23%) et aux complexes de Zn(II) (aucune substitution). Ainsi la réactivité est liée à l'électrophilie de la porphyrine, forte dans le cas de la porphyrine de Ni(II) et faible dans le cas du complexe de Zn(II). Le groupement azoture introduit sur la porphyrine est cependant peu stable et se décompose pour donner l'amine correspondante, plus ou moins rapidement en fonction de la température et du caractère métallé ou non de la porphyrine (Schéma 21).

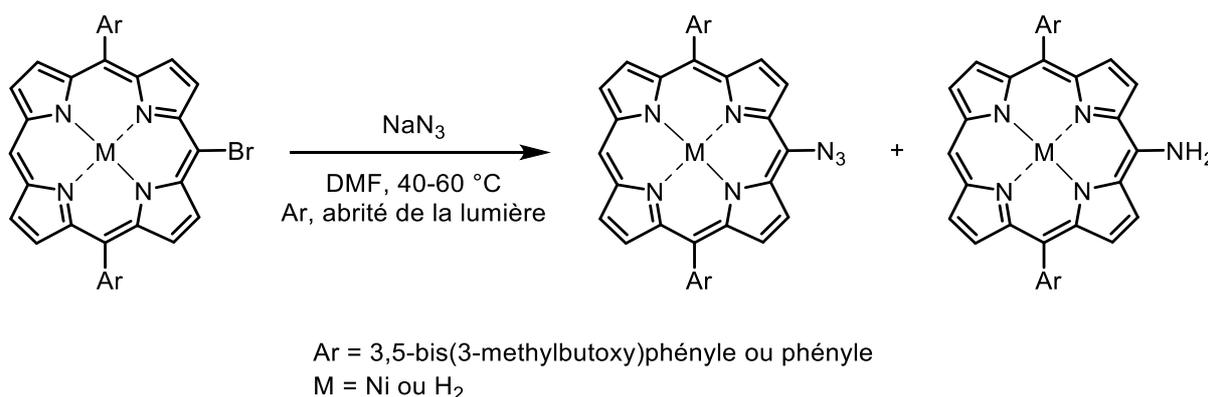


Schéma 21. Amination de porphyrines par réaction avec un azoture.^[74]

La réduction *in situ* du groupement azoture par l'ascorbate de sodium en présence de K_2CO_3 permet d'obtenir la *meso*-aminoporphyrine avec des rendements de l'ordre de 80 à 90 %.^[75] Cette voie de synthèse représente une alternative intéressante à la formation d'amine par réduction de groupements nitro à l'aide de NaBH_4 puisque dans le cas des porphyrines base libre, de nombreux produits secondaires sont généralement observés.

La disubstitution d'une diarylporphyrine de Ni(II) di-*meso*-bromée donne la porphyrine di-azoture avec de très bon rendements. En revanche, les diamines obtenues par réduction *in situ* à l'ascorbate de sodium ne sont pas stables à l'air et se décomposent en quinone correspondante lors de leur purification sur colonne de silice (Schéma 20). La diaminoporphyrine peut cependant être convertie en un produit stable par réaction avec de l'anhydride trifluoroacétique (Schéma 22).^[75]

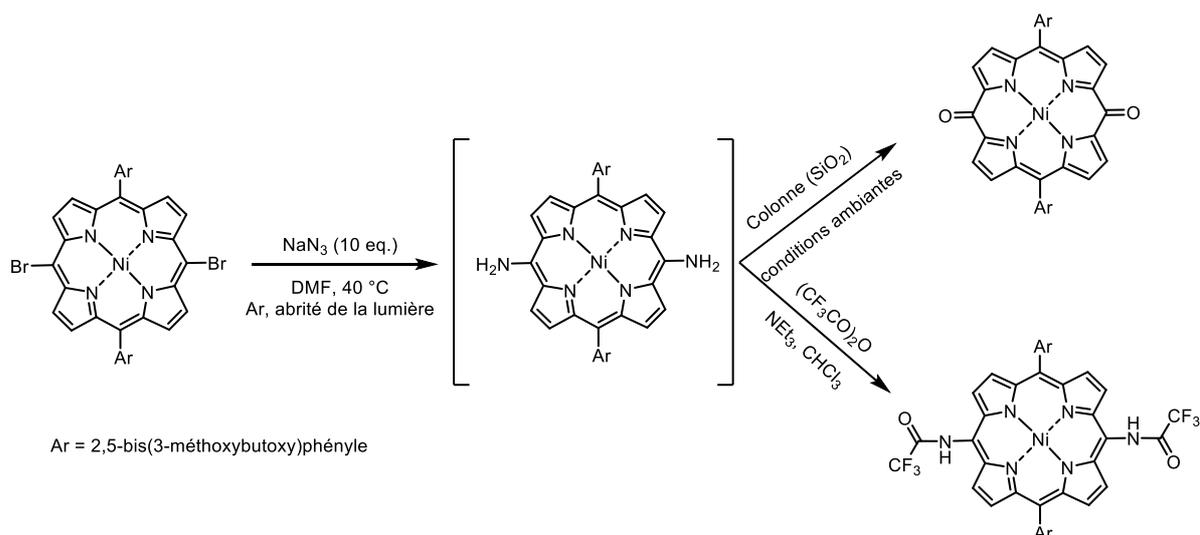


Schéma 22. Synthèse et réactivité des diaminoporphyrines, instables à l'air.^[75]

Une réactivité différente est observée dans le cas d'une diarylporphyrine dibromée en *meso* lorsqu'elle est sous sa forme base libre. Seul le produit de mono-substitution est observé, et celui-ci n'étant pas stable, il est rapidement transformé en 5-trifluoroacétamido-15-bromo-10,20-diarylporphyrine par réaction avec de l'anhydride trifluoroacétique.

En 2014, Devillers, Richeter et collaborateurs ont montré qu'il est possible de substituer une *meso*-nitroporphyrine de nickel(II) par l'azoture.^[76] Ainsi, l'attaque nucléophile de l'azoture sur la 5-nitro-15-phényl-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) dans le DMF à 40 °C produit l'azidoporphyrine correspondante, peu stable, avec un rendement isolé de 74%. Lorsque le brut réactionnel est directement engagé dans une réaction avec du phénylacétylène, le produit de cycloaddition est obtenu avec de bons rendements (Schéma 23).

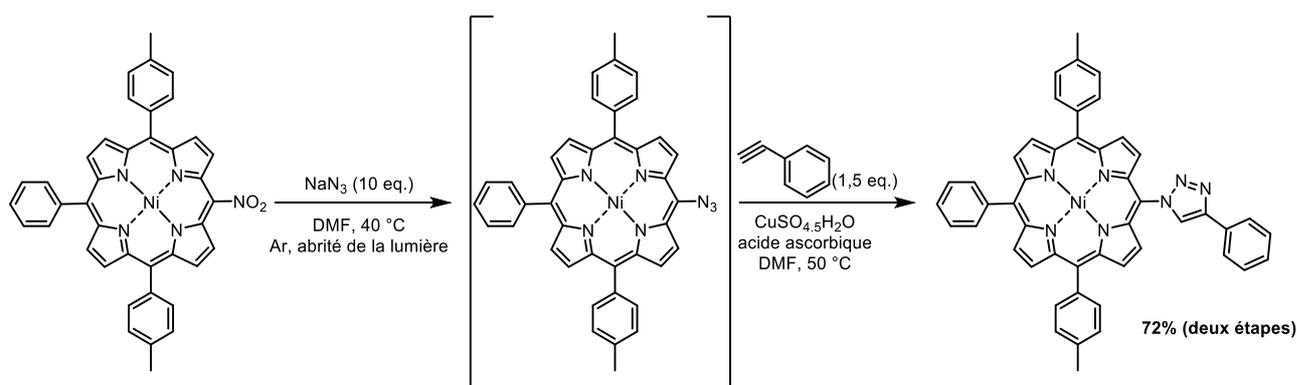


Schéma 23. Formation de phényltriazoleporphyrine à partir d'une nitroporphyrine.^[76]

La même année, le groupe de Zheng a étudié la fonctionnalisation de porphyrines en *meso* par formation de liaisons $C_{meso}-O$, $C_{meso}-N$, $C_{meso}-S$ et $C_{meso}-C$, obtenues par substitution nucléophile

aromatique de triarylporphyrines meso-iodées, bromées, chlorées, fluorées et nitrées.^[77] L'étude de la réaction d'une triarylporphyrine meso-bromée (de Ni(II), Cu(II), Zn(II) et base libre) avec le phénol (Schéma 24) a permis d'établir les conditions optimales de cette substitution. Ainsi, les meilleurs rendements (jusqu'à 99%) sont obtenus lorsque la S_NAr est réalisée dans le DMF, en présence de carbonate de césium (Cs₂CO₃), aux alentours de 100 °C.

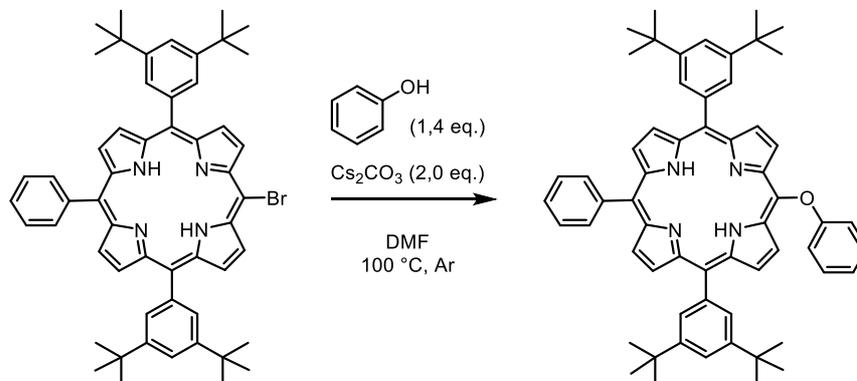


Schéma 24. Substitution nucléophile aromatique d'une bromoporphyrine par le phénol.^[77]

L'utilisation d'une base plus forte telle que le *tert*-butylate de potassium (*t*BuOK) conduit à une décomposition partielle de la porphyrine bromée. L'influence du métal sur la réactivité de la métalloporphyrine a également été montrée pour cette réaction. Comme l'avaient décrit Chen et son équipe en 2005, l'insertion de Ni(II) ou de Cu(II) dans le cœur porphyrinique augmente la réactivité de la métalloporphyrine^[78], permettant de réaliser la substitution du brome par le phénol avec des rendements de 89 % et 99 % respectivement. En revanche, aucune substitution n'a lieu sur le dérivé métallé au Zn(II). Les conditions ainsi établies pour la substitution nucléophile aromatique d'une porphyrine bromée en *meso* peuvent également être appliquées à d'autres dérivés du phénol, qu'ils soient enrichis ou appauvris en électrons, encombrés stériquement ou non, mais aussi à des nucléophiles soufrés, azotés ou carbonés, dans chaque cas avec de bons rendements. Il est à noter que la substitution de la *meso*-bromoporphyrine de nickel(II) par un alcool aliphatique nécessite l'utilisation d'une base plus forte que le Cs₂CO₃, telle que le NaH, en raison de son pK_a plus élevé.

En 2017, Senge et ses collaborateurs ont reporté la substitution nucléophile aromatique d'une 2,3,7,8,12,13,17,18-octaéthyl-5,10,15,20-tétranitroporphyrine par divers thiols aromatiques, plus ou moins riches en électrons^[79] (Schéma 25).

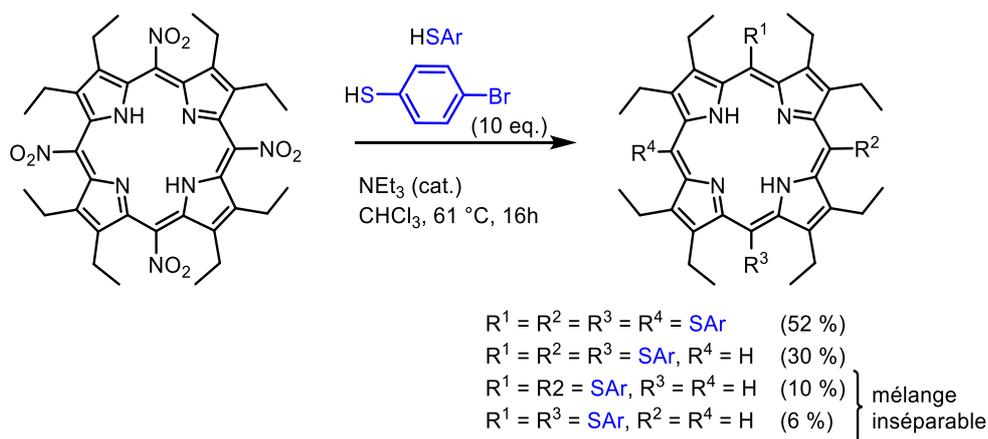


Schéma 25. Substitution nucléophile aromatique de la 5,10,15,20-tétranitrooctaéthylporphyrine par un thiol.^[79]

Une étude plus approfondie des conditions réactionnelles a montré que l'utilisation de triéthylamine permet de finaliser la réaction en quelques minutes seulement à température ambiante au lieu de 61 °C. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'utilisation de 50 % de triéthylamine par rapport au thiol utilisé. Ainsi, le produit de tétrasubstitution obtenu initialement avec un rendement de 52 % a pu être isolé avec un rendement de 73 %.

Les réactions de substitution et de dénitration entrent en compétition selon la nature du thiol utilisé et la cinétique de la réaction de substitution par rapport à la réaction de dénitration. La réaction de substitution est favorisée dans le cas où la porphyrine est sous sa forme base libre. Lorsqu'elle est métallée au Ni(II), la réaction de dénitration prévaut sur la substitution. Dans le cas de l'utilisation de thiols aliphatiques, aucune substitution n'a lieu, seuls des produits de dénitration, totale ou partielle, sont observés. Cette réactivité est observée lorsque que la synthèse est réalisée en présence de triéthylamine alors qu'aucune réaction n'a lieu lorsque le thiol et la porphyrine sont mis à réagir en l'absence de cette base. Un mécanisme de dénitration a alors été proposé. Celle-ci est initiée par le transfert d'électron du thiolate formé en présence de base vers la porphyrine (Schéma 26).

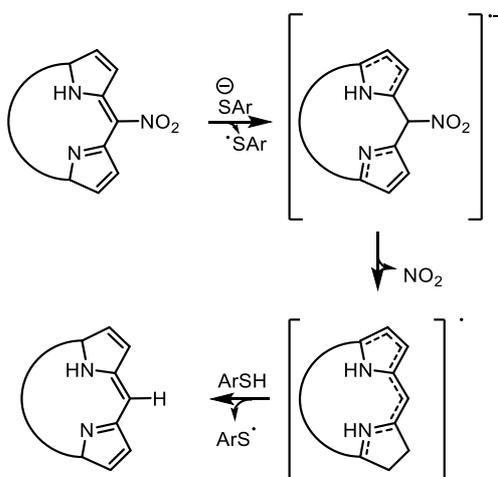


Schéma 26. Mécanisme de dénitration d'une porphyrine lors de la substitution nucléophile par un thiol.^[79]

La recombinaison de deux radicaux ArS^\bullet donne naissance au disulfure ArS-SAr .

2.3.2. Substitution nucléophile par oxydation

Smith et ses collaborateurs ont montré à la fin des années 70 que les radicaux cations générés par oxydation chimique de l'octaéthylporphyrine peuvent réagir avec des nucléophiles tels que le cyanure, le thiocyanate, la triphénylphosphine, l'azoture, l'acétate ou encore les nitrites.^[80] Le mécanisme proposé consiste en une étape d'oxydation générant le radical cation, suivi de l'attaque du nucléophile sur le radical cation généré. L'intermédiaire de type isoporphyrine est réoxydé puis, après réaromatisation par perte d'un proton, conduit à l'OEP fonctionnalisée en *meso* (Schéma 27).

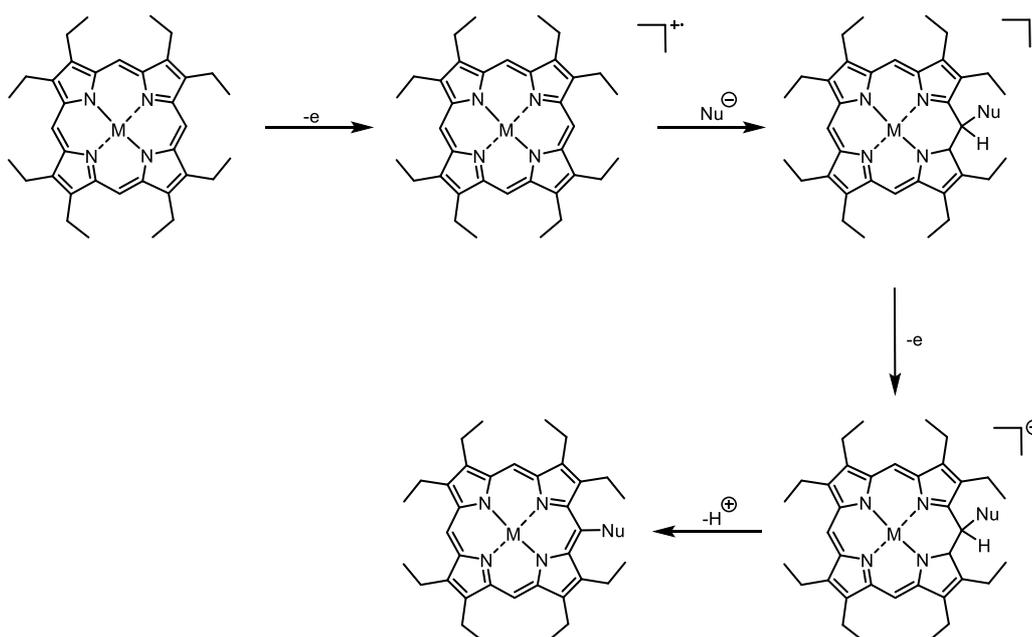


Schéma 27. Mécanisme de substitution nucléophile anodique sur l'OEP.^[80]

Le traitement par du PhICl_2 de 5,10,15-triarylporphyrines ou de 5,15-diarylporphyrines, bases libres ou métallées au Ni(II), Cu(II), Zn(II), conduit aux dérivés *meso*-chlorés correspondants.^[81] L'issue de la réaction dépend du métal utilisé ou de l'absence de métal au sein de la porphyrine. Les dérivés base libre, métallés au Ni(II) et au Cu(II) conduisent uniquement au produit de chloration en position *meso* avec des rendements équivalents ou supérieurs à 90 % alors qu'avec les dérivés métallés au Zn(II) la chloration entre en compétition avec la réaction de dimérisation *meso-meso* (Schéma 28).

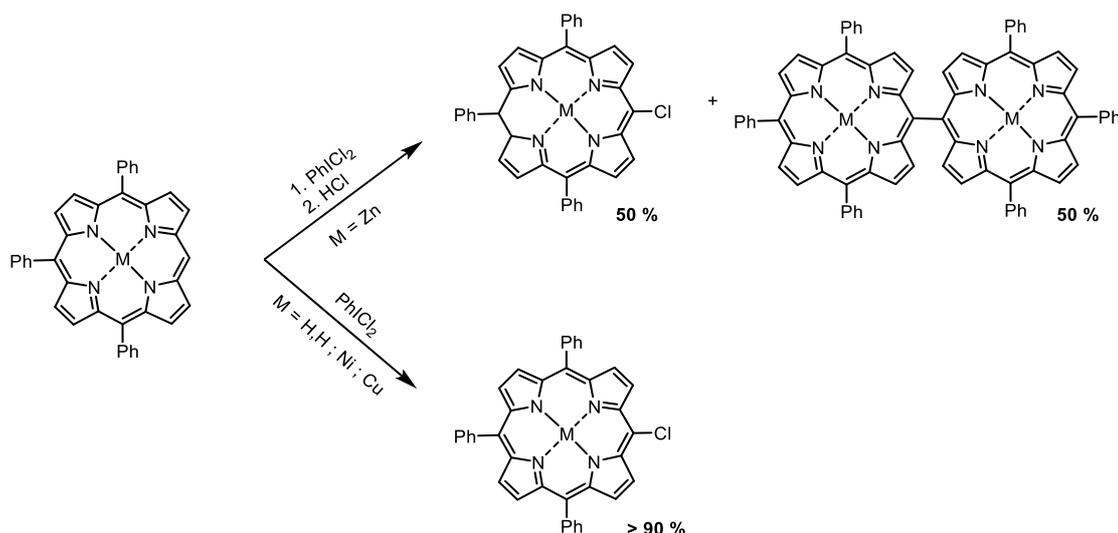


Schéma 28. Influence du métal sur la chloration de porphyrines par substitution nucléophile oxydante.^[81]

Ces réactions peuvent également être réalisées par voie électrochimique.^[82] On parlera alors de substitution nucléophile anodique. Le bilan réactionnel s'écrit de la façon suivante, en symbolisant la porphyrine par le fragment "R" :



Schéma 29. Réaction bilan de la substitution nucléophile anodique.

Une grande variété de nucléophiles peuvent être utilisés pour cette réaction : H₂O, ROH, OH⁻, RO⁻, RCOO⁻, NO₃⁻, SCN⁻, CH₃CN, NO₂⁻, N₃⁻, OCN⁻, CN⁻, des dérivés de la pyridine, de phosphines tertiaires et des halogénures. Le groupe partant E⁺ est le plus souvent un proton H⁺. La première étape consiste à oxyder la porphyrine.^[83]

Ainsi, dans les années 80, Gross et ses collaborateurs ont oxydé électrochimiquement la Zn-TPP à un potentiel correspondant à la formation du radical cation en présence de pyridine leur permettant d'obtenir la Zn-TPP substituée en position β-pyrrolique par un groupement pyridinium.^[84] Par ailleurs, les auteurs ont observé la même régiosélectivité avec la triphénylphosphine, le thiocyanate et d'autres pyridines substituées. Ces mêmes auteurs ont ensuite montré que la fonctionnalisation par des dérivés de la pyridine en position β-pyrrolique était également réalisable à partir de la TPP.^[85]

Des dimères porphyriniques peuvent être préparés à l'aide de dérivés présentant deux sites nucléophiles. Ainsi, la réaction de 0,5 équivalent de bis(diphénylphosphino)acétylène sur le radical cation électro-généré de la Zn-TPP conduit au dimère espacé par le motif bis(diphénylphosphonium)acétylène avec un rendement de 72 % (Figure 20).^[86]

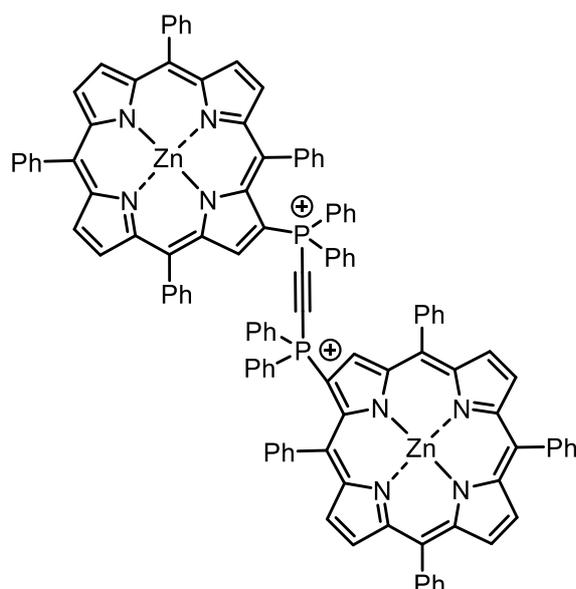


Figure 20. Dimère de porphyrines espacées par un pont bis(diphénylphosphonium)acétylène.^[86]

Des dimères analogues sont produits par réaction avec la 4,4'-bipyridine pour donner les dimères TPP-bipy-OEP et OEP-bipy-OEP. Cependant, leur préparation nécessite une première étape de fonctionnalisation de la porphyrine (ZnTPP et ZnOEP) par un groupement bispyridinium (Figure 21).^[87]

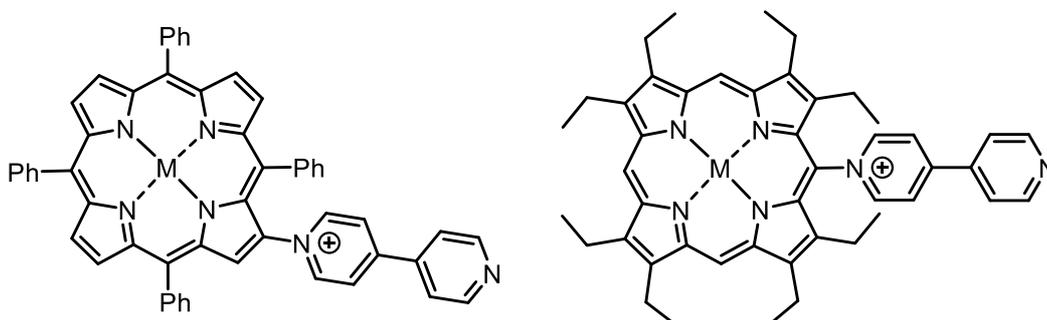


Figure 21. Dérivés de la TPP et de l'OEP fonctionnalisées en meso et en β par la 4,4'-bipyridine.^[87]

Gross et ses collaborateurs ont confirmé dans cette étude que la substitution nucléophile anodique repose sur un mécanisme de type ECEC. Afin de discriminer l'ordre dans lequel les deux réactions chimiques ont lieu (une réaction de déprotonation (C_B) et une attaque nucléophile (C_N)), l'évolution de l'intensité du pic de réduction du radical cation TPP⁺ a été suivi lors de l'ajout de pyridine pour déterminer la concentration C_{Py} nécessaire à la disparition totale de ce pic de réduction. D'autres dérivés de pyridine ont ensuite été testés tels que la 2,6-lutidine, la 3,5-lutidine et la 2,4-lutidine qui présentent une basicité similaire. Dans les mêmes conditions expérimentales, une concentration correspondante à 4 C_{Py} (2,6-lutidine), 2,5 C_{Py} (2,4-lutidine), et 2 C_{Py} (3,5-lutidine) sont nécessaires pour inhiber totalement la réversibilité du signal. Ainsi, plus la pyridine est encombrée en position ortho, plus la quantité de nucléophile nécessaire à l'annihilation du pic correspondant à la réduction du radical cation porphyrinique doit être importante permettant de démontrer que la

première réaction chimique correspond à l'attaque nucléophile et que la déprotonation constitue alors la seconde réaction chimique. Le mécanisme de type $EC_N EC_B$ peut alors s'écrire de la façon suivante :

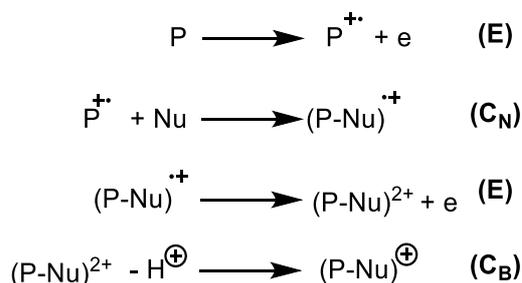


Schéma 30. Mécanisme de type $EC_N EC_B$ proposé pour la réaction de substitution nucléophile anodique.^[87]

La polymérisation résultant de substitutions nucléophiles anodiques successives de la 4,4'-bipyridine sur l'OEP peut donner lieu à la formation de polymères en zigzag. Ainsi, l'attaque d'une seconde bipyridine sur une OEP déjà fonctionnalisée en position *meso* peut avoir lieu soit en position *cis* de la première attaque nucléophile (position 10) soit en position *trans* (position 15). Au départ de la 5,15-dichloro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaéthylporphyrine, la première attaque nucléophile d'une 4,4'-bipyridine a lieu en position 10 et l'attaque d'une seconde bipyridine ne peut se faire que sur la position opposée à la première attaque, c'est-à-dire en position 20, donnant donc lieu à la formation de polymères linéaires.^[88]

En 2014, Devillers, Lucas et collaborateurs ont présenté la chloration de la 5-phényl-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) par réduction électrocatalytique du dichlorométhane.^[89] Celle-ci est effectuée par électrolyse au premier stade d'oxydation de la porphyrine de Ni(II) dans une cellule à deux compartiments dans un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile en proportions (4:1, v/v) (Schéma 31).

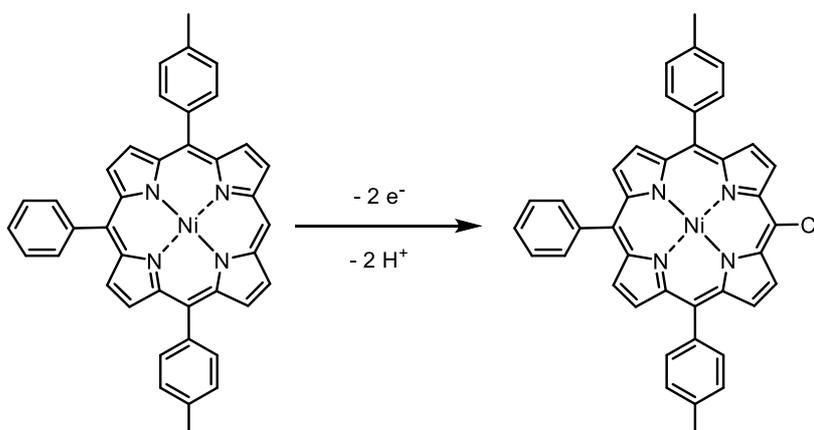


Schéma 31. Chloration d'une triarylporphyrine par réaction de substitution nucléophile anodique.^[89]

En effet, en présence de solvants coordinants tels que l'acétonitrile, la première réduction de la porphyrine de Ni(II) est centrée sur le métal et non sur le macrocycle.^[90] Ainsi, lorsque l'anode et la

cathode résident dans le même compartiment, la réduction de la porphyrine de Ni(II) produit la porphyrine de Ni(I). Cette dernière réduit le dichlorométhane produisant alors les ions chlorures. Ensuite, ces halogénures sont susceptibles de réagir avec le radical cation porphyrinique généré à l'anode pour donner le dérivé *meso*-chloré correspondant.

L'oxydation de cette triarylporphyrine de Ni(II) en présence d'un excès de triphénylphosphine et de 2,6-lutidine produit la *meso*-phosphoniumporphyrine correspondante (Schéma 32).

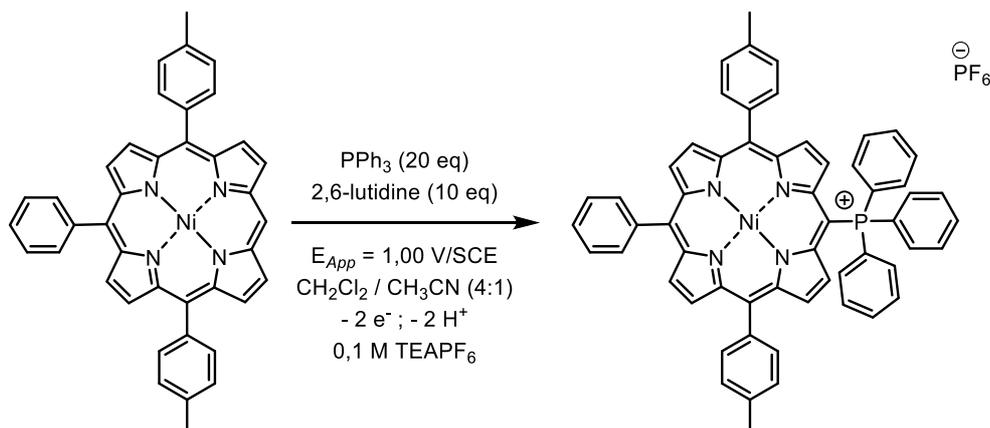


Schéma 32. Electrosynthèse de la *meso*-phosphoniumporphyrine.^[89]

2.4. Fonctionnalisation de porphyrines par réactions de couplage croisé pallado-catalysées

Dès le début des années 90, plusieurs groupes se sont intéressés à la fonctionnalisation de porphyrines par réactions de couplage croisé métallo-catalysées développées par Kumada, Negishi, Heck, Stille et Suzuki. Ces méthodes offrent comme avantages d'utiliser des conditions de réaction simples, adaptée à la construction d'une large gamme d'édifices porphyriniques. De plus, elles sont généralement quantitatives.

En 1993, l'équipe de Therien s'est intéressée à la fonctionnalisation de la 2-bromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine (BTPP) et de la 5,15-dibromo-10,20-diphénylporphyrine (DBDPP) par réactions de couplage (Schéma 33).^[91,92] Ainsi, l'influence des contraintes stériques et des propriétés électroniques du substrat utilisé pour la réaction de couplage a été établie. Les porphyrines base libre étant connues pour être instables en présence d'une base forte, l'étude a été menée sur des porphyrines métallées au Zn(II), qui est un métal facile à insérer et à retirer du cœur porphyrinique. Les réactifs à coupler sont des organozinciques préparés *in situ*.

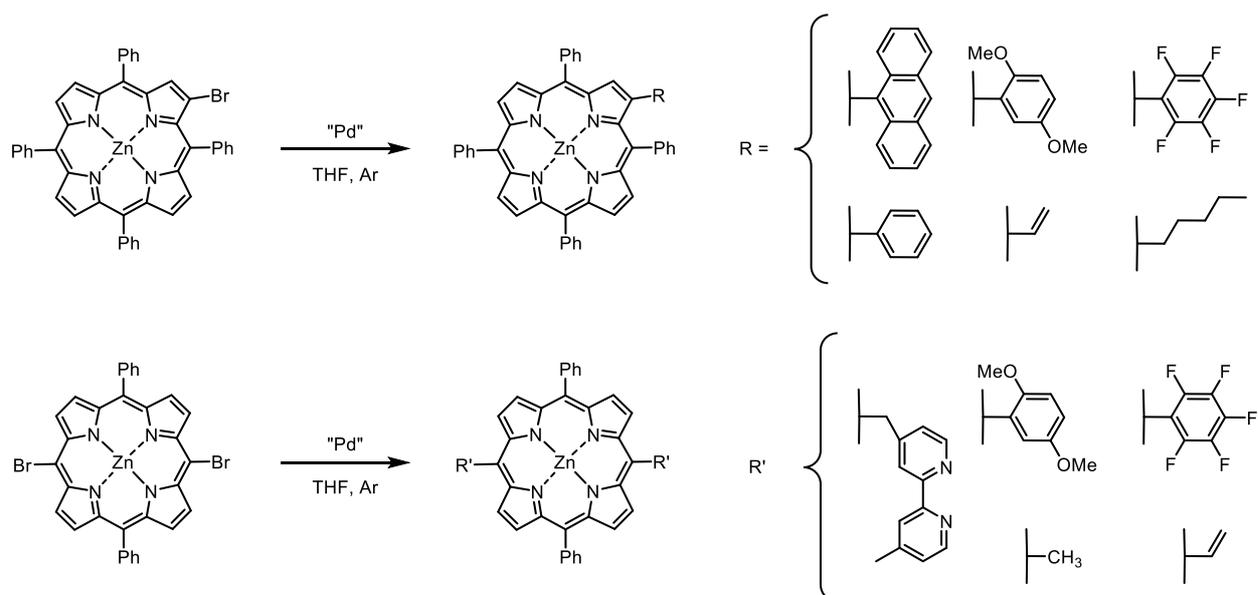


Schéma 33. Réactions de couplage pallado-catalysé appliqué à des porphyrines bromées en *meso* et en β .^[91]

Les conditions réactionnelles permettant d'obtenir les produits de mono-couplage de façon quantitative dans le cas de la BTPP et de di-couplage avec des rendements de l'ordre de 90 % dans le cas de la DBDPP dépendent de la nature du catalyseur. Ainsi, l'utilisation du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nécessite de mener la réaction à 60 °C dans le THF pendant 12 heures pour la BTPP et jusqu'à 48 heures pour la DBDPP alors que l'utilisation du $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (Figure 22) autorise des conditions plus douces en menant les réactions à température ambiante en une heure pour la BTPP et pendant 12 heures pour la DBDPP. Si l'encombrement stérique ne semble pas avoir d'influence sur le temps nécessaire au couplage quantitatif, la position sur laquelle aura lieu le couplage de l'organozincique sur la porphyrine influence grandement la durée de la réaction, révélant ainsi que seuls les caractéristiques électroniques de la porphyrine et la nature du catalyseur utilisé déterminent la cinétique de la réaction de couplage. En effet, les positions β -pyrroliques impliquent des contraintes stériques qui ne sont pas présentes en position *meso*. Cependant ces positions *meso* présentent une plus grande densité électronique par rapport aux positions β -pyrroliques. Cette différence de réactivité est en accord avec des études déjà réalisées montrant que les réactions de couplage catalysées au palladium sont accélérées par la présence de groupements électroattracteurs sur le dérivé aromatique halogéné engagé.

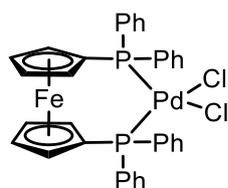


Figure 22. Structure du [1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium (II).

Un cycle catalytique a alors été proposé concernant le couplage d'organozinciques sur une porphyrine bromée (Schéma 34).

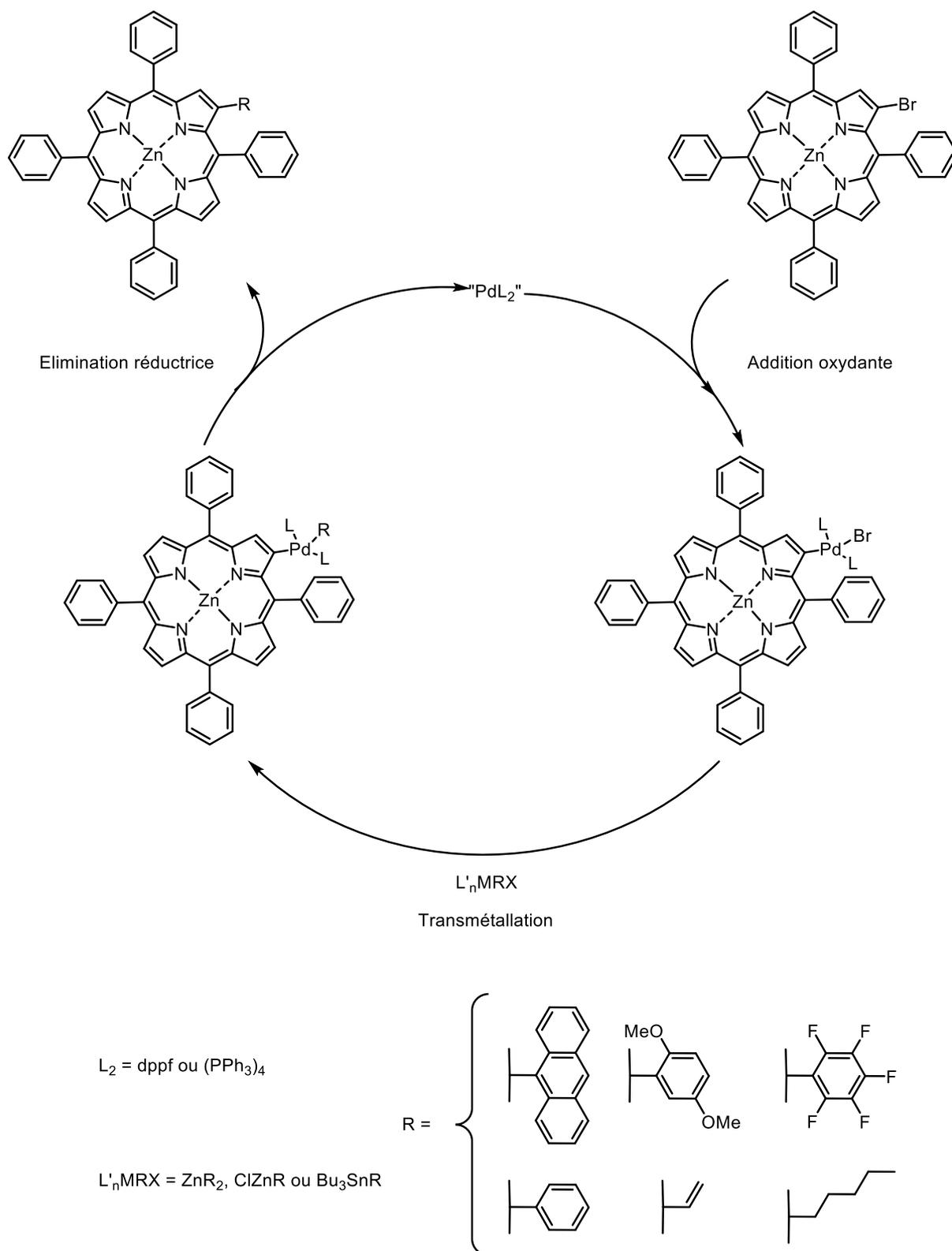


Schéma 34. Cycle catalytique proposé pour la réaction de couplage d'un organozincique sur une porphyrine bromée.^[91]

Cette méthode efficace pour le couplage d'aryles et d'alkyles primaires présente cependant certaines limites. Le couplage d'alkyles secondaires, tels que le fragment *sec*-butyle, donne un mélange (5:1) de 2-*n*-butyl-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine et de tétraphénylporphyrine et le

couplage d'alkyles tertiaires, tels que le fragment *tert*-butyle conduit à un mélange (1:5:1) de TPP et de deux isomères de la 2-*isobutyl*-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine.

Lier et son équipe ont montré un an plus tard que la fonctionnalisation de porphyrines en position β -pyrrolique par réaction de couplage peut également être réalisée pour introduire différents alcynes terminaux, substitués par divers fragments. La nature du métal complexé par la porphyrine (Ni(II), Cu(II)) n'a pas une influence significative sur les rendements (Schéma 35).^[93] Lorsque le milieu réactionnel contenant la 2-bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptaéthylporphyrine de Ni(II), un excès de 1-hexyne, le Pd(PPh₃)₂Cl₂ et le CuI dans un mélange DMF/NEt₃ à 80-85 °C est agité pendant 10 h, 30 à 40 % de réactif initial est converti en produit de couplage. Après 48 heures de réaction, la porphyrine-alcyne est isolée avec un rendement de 60 à 80 %. En RMN ¹H, un déblindage est observé pour le proton *meso* en position 20, adjacent à l'alcyne couplé, par rapport aux autres protons *meso* de la porphyrine. Il est le seul à apparaître au-delà de 10,13 ppm alors que les trois autres protons *meso* apparaissent aux alentours de 9,7-9,9 ppm. Les protons éthyliques portés sur la position β -pyrrolique adjacente, soit la position 3, sont également déblindés d'environ 0,20 ppm par rapport aux autres protons éthyliques. Ceci témoigne de l'effet du cône d'anisotropie généré par l'alcyne. Lorsque l'alcyne est suffisamment soluble dans la triéthylamine, la réaction ne nécessite pas d'utiliser le DMF comme co-solvant.

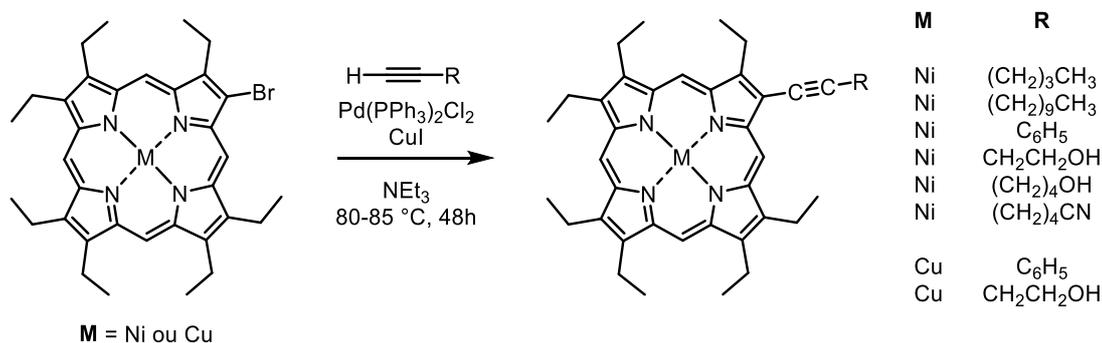


Schéma 35. Fonctionnalisation d'une porphyrine bromée en β par un alcyne terminal via une réaction de couplage.^[93]

En revanche, le couplage réalisé sur une pentaéthylporphyrine dibromée conduit à un mélange séparable de produits de mono- et de di-couplage.^[93] Dans cet article, la porphyrine dibromée était un mélange de porphyrines dibromées en positions 2 et 12 ou en position 2 et 13, avec les positions 13 et 12 respectivement non substituées, issues de la réaction ayant permis d'isoler la 2-bromo-3,7,8,12,13,17,18-heptaéthylporphyrine précédemment utilisée. De ce fait, les produits de di-couplages ont été obtenus sous forme de deux isomères non séparables.

Le couplage d'un alcyne vrai sur la tétraphénylporphyrine de Ni(II) bromée en position 2 requiert des conditions plus douces et permet d'isoler le produit de couplage avec des rendements compris entre 80 et 90 % en 6 à 8 heures à température ambiante. Cette différence de réactivité suggère

une influence des interactions stériques entre le groupement éthyle en position 3 et la position 2 où a lieu le couplage.

Le couplage de Suzuki peut également être réalisé dans le cas des porphyrines, en utilisant la porphyrine comme dérivé halogéné^[94,95] ou comme dérivé pinacolboré (Schéma 36).^[96] Ainsi, Chan et son équipe ont montré que la réaction d'une tétraphénylporphyrine, mono-, tétra- ou octabromée en positions β -pyrroliques avec 12 équivalents d'acide boronique de type aryle avec divers substituants en *para*, dans le toluène sec en présence de 24 équivalents de K_2CO_3 anhydre et catalysée par 10 à 20 % molaire de $Pd(PPh_3)_4$ à 90-100 °C permet d'obtenir les produits de couplage correspondants avec de bons rendements (70-80 % de monocouplage, 67 à 78 % de tétracouplage et 50 à 65 % d'octacouplage) sans que le caractère électrodonneur ou électroattracteur du substituant porté en *para* de l'acide arylboronique n'ait d'influence sur la réaction. Il est intéressant de noter ici que les porphyrines peuvent être utilisées directement sous leur forme base libre, ce qui n'avait pas été encore décrit dans la littérature.^[94]

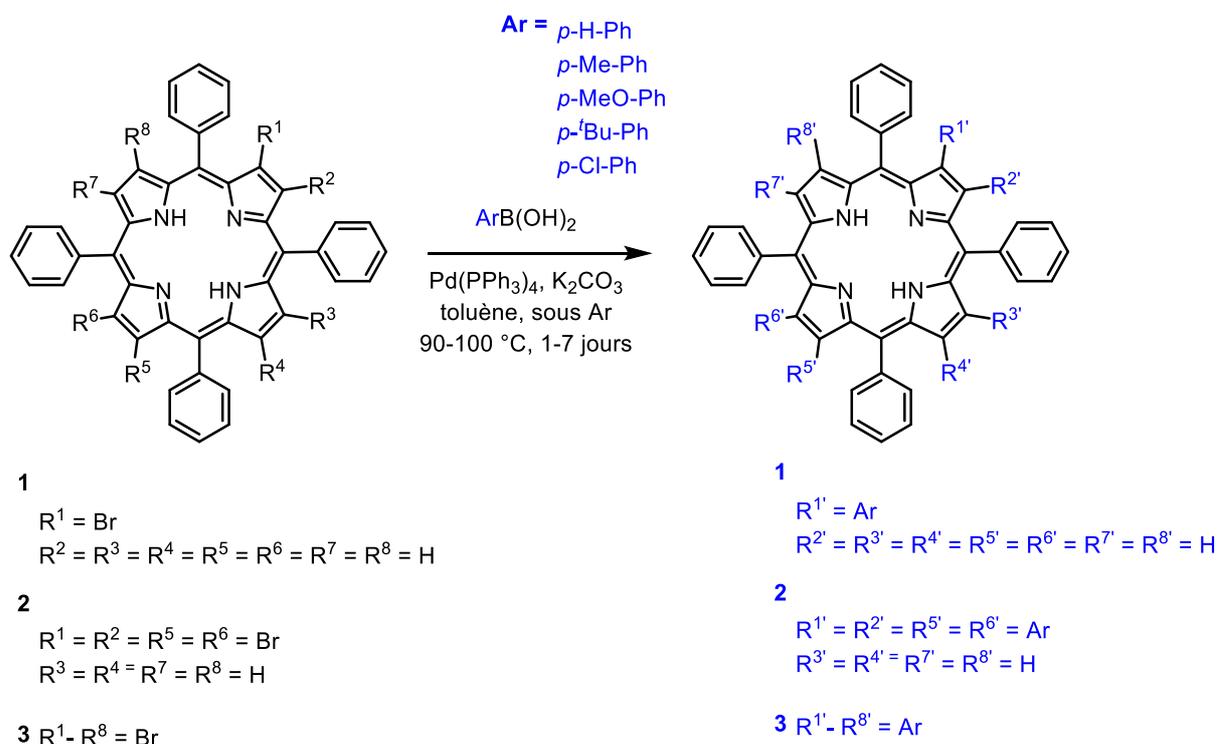


Schéma 36. Exemples de couplages de Suzuki réalisés sur une porphyrine bromée.^[94]

La même réactivité est observée lorsque les fragments portés en positions *meso* de la porphyrine ne sont plus des tolyles mais des mésityles.^[95] Bien que ces groupements soient plus encombrés stériquement, ils ne ralentissent pas la réaction de couplage par rapport aux dérivés de la TPP. Lorsque l'acide boronique à coupler est un dérivé d'un alcane, tel que l'acide méthylboronique, du THF doit être utilisé comme co-solvant avec le toluène pour permettre une meilleure solubilité de l'acide boronique. Pour des raisons de solubilité, la réaction de couplage est plus lente dans le cas des dérivés de la TPP et de la TMP octabromés (7 jours pour les TPP et TMP) que dans le cas des

dérivés monobromés (1 jour pour les TPP et TMP) et tétrabromés (1 jour pour la TPP et 2 à 4 jours pour la TMP).

Therien et ses collaborateurs ont décrit en 1998 la synthèse de porphyrines pinacolborées à partir de la 5-bromo-10,20-diphénylporphyrine de Zn(II) et de la 5,15-dibromo-10,20-diphénylporphyrine de Zn(II). Ces auteurs ont adapté un protocole établi par Masuda sur les halogénure d'aryle^[97], en faisant réagir ces porphyrines avec 8,4 et 20 équivalents de pinacolborane en présence de triéthylamine et de Pd(PPh₃)₂Cl₂ dans le 1,2-dichloroéthane à 90 °C pour donner les complexes I et II (Figure 23) avec des rendements respectifs de 86 % et 79 %.^[96]

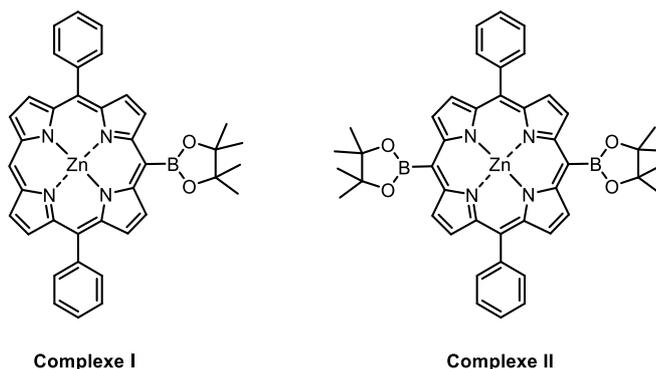


Figure 23. Exemple de porphyrines utilisées sous la forme d'un pinacolborane pour la réaction de Suzuki.^[96]

La réaction du complexe I avec la *N*-(*tert*-butoxycarbonyl)-4-iodo-L-phenylamine et la 1-(2'-5'-diméthoxyphényl)-8-iodonaphtalène catalysée au palladium(0) permet d'obtenir les produits de couplage correspondants avec des rendements de 79 % et de 74 % respectivement (Schéma 37).

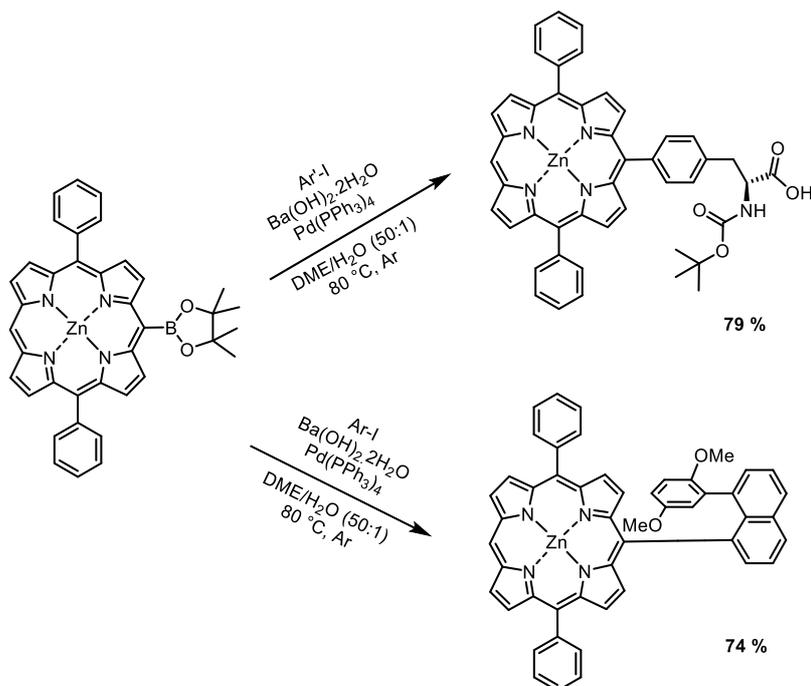


Schéma 37. Couplages de Suzuki réalisés à partir d'une porphyrine pinacolborane.^[96]

Cette voie alternative proposant de réaliser le couplage non plus à partir d'une porphyrine halogénée mais d'une porphyrine pinacolborane offre donc la possibilité d'introduire des dérivés très encombrés et également de coupler des motifs servant d'espaceur dans des dimères de porphyrines (Schéma 38).

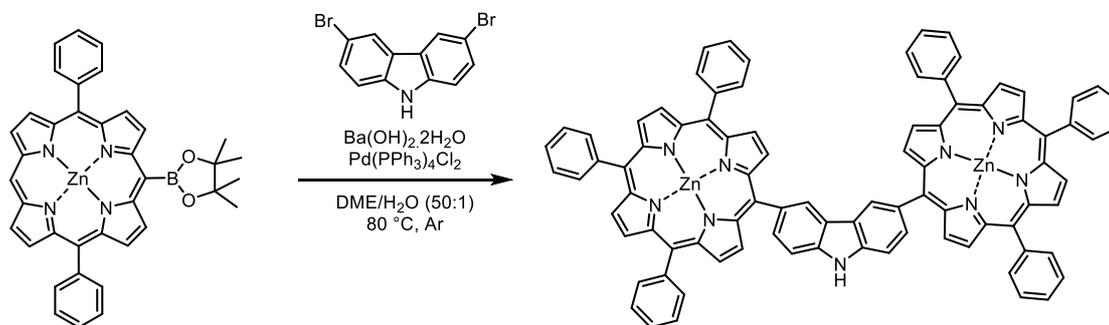


Schéma 38. Réaction d'une porphyrine pinacolborane pour la formation d'un dimère de porphyrines espacées par un motif carbazole.^[96]

2.5. Métallation et démétallation des porphyrines

La métallation de porphyrines a fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales. Même si la métallation nécessite parfois que le milieu réactionnel soit chauffé, celle-ci conduit à des complexes stables pour la plupart. Il a été démontré que de nombreux ions métalliques complexés par la porphyrine ne sont pas échangés par d'autres cations métalliques en solution et que la démétallation des métalloporphyrines correspondantes nécessite de travailler en milieu acide à haute température.^[98]

Vers le début des années 50, Rothmund et Menotti se sont intéressés à une série de porphyrines métallées, dérivées de la TPP^[99] (Schéma 39).

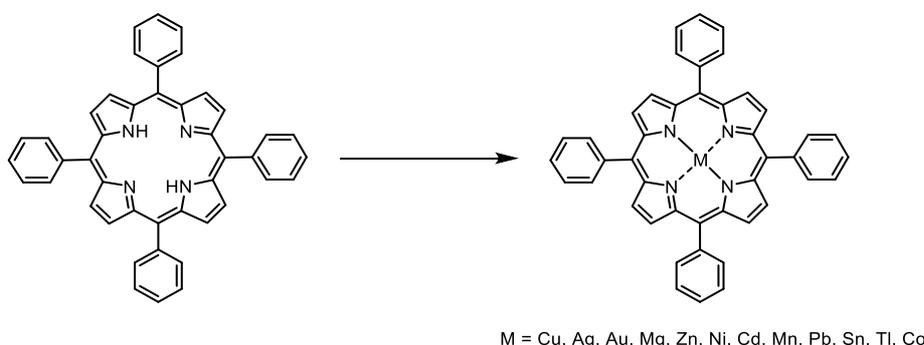


Schéma 39. Réaction de métallation de porphyrines.

Ils ont ainsi remarqué que les complexes métalliques de porphyrines ont une stabilité variable en fonction du métal incorporé au cœur de la TPP. Certains complexes vont se dégrader par

dissolution en milieu neutre, d'autres en milieu plus ou moins acide, ou encore après une exposition à une lumière de forte intensité. Ainsi, la TPP métallée au thallium sera dégradée lorsqu'elle sera dissoute dans du benzène ou de l'éther. Les dérivés métallés au Mg(II) ou à l'Hg(II) seront dégradés en présence de 50 % d'acide acétique dans le milieu. Par ailleurs, leurs analogues au Zn(II) et au Cu(II) seront stables dans ces conditions et ne se dégraderont qu'en présence d'un milieu plus acide. Dans chaque cas, la décomposition observée est en réalité une démétallation du complexe en TPP.

Rothmund et Menotti ont obtenu les complexes métalliques dérivés de la TPP en utilisant trois méthodes différentes qui dépendent du sel métallique utilisé.^[99] L'une de ces méthodes consiste à travailler en milieu acide (acide acétique ou formique au reflux) en dissolvant la TPP dans le chloroforme et en utilisant l'ion métallique à insérer sous forme d'acétate. Cette méthode a été utilisée pour les métallations au cuivre, zinc, manganèse, cobalt, nickel ainsi qu'à l'argent et à l'or. Dans le cas particulier du cuivre, la métallation peut être réalisée en utilisant comme solvant unique l'acide formique au reflux car il solubilise de manière efficace la TPP. Une autre voie consiste à faire réagir le sel métallique avec la porphyrine dans la pyridine à chaud. Cette méthode a été utilisée avec les acétates de cadmium et de thallium ainsi qu'avec le chlorure d'étain. Enfin, la dernière méthode présentée consiste à réaliser la métallation en milieu très alcalin. Dans le cas du plomb et du magnésium, la porphyrine et l'acétate correspondant sont dissous dans la pyridine, puis de l'hydroxyde de potassium à 40 % dans le méthanol est ajouté.

Longo et ses collaborateurs ont publié en 1970 une méthode de métallation universelle. En effet, la métallation en milieu acide nécessite généralement l'utilisation d'un très large excès de sel métallique pour forcer la formation de la métalloporphyrine, notamment quand cette réaction entre en compétition avec la protonation de la porphyrine qui est ainsi rendue inactive vis-à-vis des ions métalliques. Lorsqu'elle est réalisée en milieu basique, la métallation peut entrer en compétition avec la complexation de l'ion métallique par des molécules de solvant. Un paramètre non négligeable est également la solubilité respective de la porphyrine base libre et de la métalloporphyrine dans le solvant utilisé. Souvent, lorsqu'un solvant s'avère être un bon solvant pour solubiliser la porphyrine base libre, il est un contre-solvant pour la métalloporphyrine, et inversement. Parmi les solvants permettant de solubiliser à la fois la porphyrine sous sa forme base libre et métallée, le DMF possède l'avantage d'avoir une gamme de température étendue entre son point de fusion et son point d'ébullition, comprise entre -61 °C et 153 °C, permettant de réaliser la métallation à différentes températures.^[100] La purification des métalloporphyrines par simple précipitation après ajout d'un volume d'eau adéquat dans le milieu réactionnel est un autre avantage non négligeable lié à l'utilisation du DMF. Ainsi, la réaction entre la porphine ou la TPP en présence de Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, Mn, VO, Hg, Cd, Pb, Sn, Mg, Ba, Ca, Pd et Ag sous forme d'acétate, d'hydroxyde, de chlorure ou de carbonate en fonction de leur solubilité, en quantité généralement stœchiométrique permet d'obtenir les métalloporphines et métallotétraphénylporphyrines correspondantes de façon quantitative en 5 minutes à 3 heures de réaction.

De nombreuses études relatives au mécanisme et à la cinétique des réactions de métallation de porphyrines ont été réalisées. Lavallée a regroupé les résultats de ces travaux dans une revue permettant de mieux comprendre le mécanisme de formation des métalloporphyrines.^[101]

Selon l'ion métallique présent dans la porphyrine, la métalloporphyrine peut être tétracoordinée, dans le cas général où le métal n'est en interaction qu'avec les azotes du cœur porphyrinique, mais aussi penta ou hexacoordinée s'il est en plus lié à un ou deux ligands axiaux. Selon les études réalisées concernant le mécanisme de métallation des porphyrines, la séquence réactionnelle suivante peut être proposée :

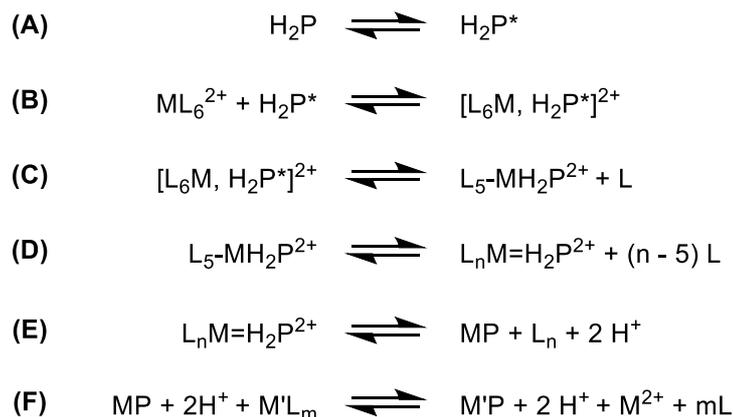


Schéma 40. Mécanisme de métallation des porphyrines. Le signe “*” symbolise la déformation de la porphyrine pour accepter l'ion métallique. Pour les étapes **D** et **E**, les doubles liaisons indiquent que le métal est lié à la porphyrine par deux liaisons.^[101]

Pour produire la métalloporphyrine, l'espèce contenant l'ion métallique, sous forme d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde ou de carbonate, forme en général un complexe en sphère externe (Schéma 40 **(B)**) avec la porphyrine préalablement déformée à l'étape **(A, H₂P*)**. Des études portant sur la métallation au Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) et Mn(II) ont montré que la première liaison métal – porphyrine est formée par échange dissociatif d'un ligand avec la porphyrine **(C)**, à l'exception du manganèse.^[102–104] L'étude réalisée par Longo et ses collaborateurs sur la réactivité des ions métalliques utilisés pour métaller la H₂TPP dans le DMF ont permis d'établir le classement suivant en terme de constante de réaction croissante : Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Pd(II) > Co(II) > Ni(II) >> Mg(II). Selon cette étude, la métallation serait une réaction de premier ordre vis-à-vis de la concentration en ion métallique mais aussi par rapport à la concentration en porphyrine.^[105] Lorsque la métallation est réalisée dans l'acide acétique ou un mélange de solvants contenant de l'acide acétique, l'ordre de la réaction varie entre 0,5 et 1 en concentration en ion métallique.^[106–109] Il a également été montré que la nature du cycle porphyrinique peut avoir une influence sur la constante de formation de la métalloporphyrine. La présence de groupements électro-donneurs en *para* des fragments phényle portés par la TPP, de même que sur une porphyrine non substituée en *meso*, accentue la basicité de la porphyrine augmentant ainsi la constante de réaction de formation de la première liaison métal-porphyrine. La seconde liaison métal-porphyrine (Schéma 40 **(D, L_nM=H₂P²⁺)**)

est formée en donnant naissance à un complexe de type SAT (*Sitting-Atop Intermediate*) (Figure 24).^[98,110]

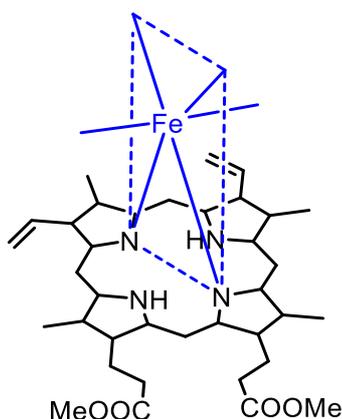


Figure 24. Complexe de type SAT formé intermédiairement lors de la métallation de porphyrines.^[98]

La destruction de ce complexe formera ensuite la métalloporphyrine (Schéma 40 **(E)**). Dans ce cas, la perte des protons internes de la porphyrine et l'insertion du métal se font de façon concertée.

Lorsque le métal est faiblement lié à la porphyrine, un échange d'ion métallique dans la porphyrine peut avoir lieu et donner naissance à une autre métalloporphyrine. Dans ce cas, la métallation est dite assistée. Ainsi, la Cd-TPP peut réagir avec des ions Zn^{2+} pour donner la Zn-TPP. Cette dernière peut également être obtenue au départ de la Pb-TPP. Dans ce cas, une catalyse au mercure(II) est nécessaire pour former intermédiairement la Hg-TPP (Schéma 41).^[111]

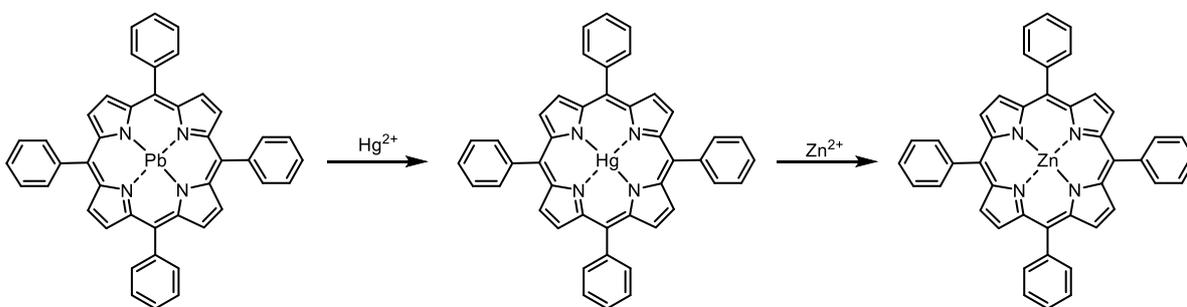


Schéma 41. Transformation d'une porphyrine de Pb en porphyrine de Zn par catalyse au mercure.^[111]

Ce processus peut être expliqué par le fait que les ions métalliques plus gros que Zn^{2+} ont plus de mal à s'insérer dans le cœur porphyrinique et interagissent plus faiblement avec les azotes internes de la porphyrine.

De la même façon, la formation de porphyrines métallées au magnésium en solution aqueuse est accélérée par ajout de sels de Pb^{2+} , Hg^{2+} ou Cd^{2+} .^[112–115]

3. Extension du système π des porphyrines

3.1. Dimérisation et oligomérisation de porphyrines par couplage oxydant

3.1.1. Couplage simple de porphyrines en position meso-meso

Le premier exemple de dimérisation par couplage *meso-meso* de porphyrines, sans espaceur, a été publié par Tanaka, Segawa et leurs collaborateurs en 1996.^[116] Ces auteurs ont décrit la condensation [2+2] entre une 5-formyl-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine base libre avec un dipyrrométhane fonctionnalisé par le fragment 3,5-di-*tert*-butylphényle, par catalyse acide suivie d'une oxydation au *p*-chloranile, permettant d'obtenir un mélange de 4 % de dimère, 0,5 % de trimère et de traces de tétramère (Schéma 42).

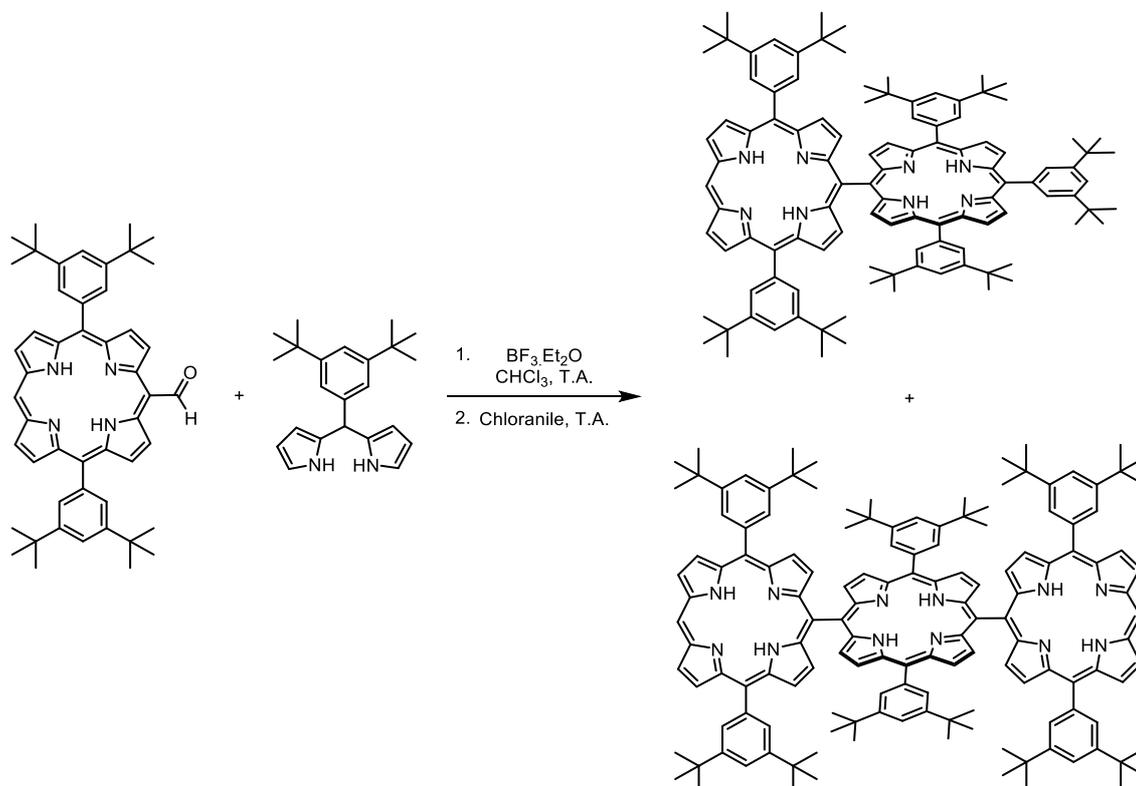


Schéma 42. Réaction de dimérisation par condensation [2+2] d'une porphyrine sur un dipyrrométhane.^[116]

Ces auteurs ont observé que le couplage *meso-meso* de porphyrines induit un dédoublement de la bande de Soret. La bande de Soret de plus haute énergie demeure à la même longueur d'onde

que celle correspondant au monomère contrairement à la bande de plus faible énergie pour laquelle un déplacement bathochrome important (30-40 nm) est observé. Sussum et collaborateurs ont également montré que l'effet bathochrome observé pour la bande de Soret de plus faible énergie est d'autant plus important que le nombre de porphyrines connectées est grand. En 1997, Osuka et Shimidzu ont observé le même phénomène en analysant les spectres d'absorption UV-visible d'un dimère (Figure 25 (2)), trimère (Figure 25 (3)) et tétramère (Figure 25 (4)) synthétisés par oxydation de la 5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn^(II) (Figure 25 (1)).^[117]

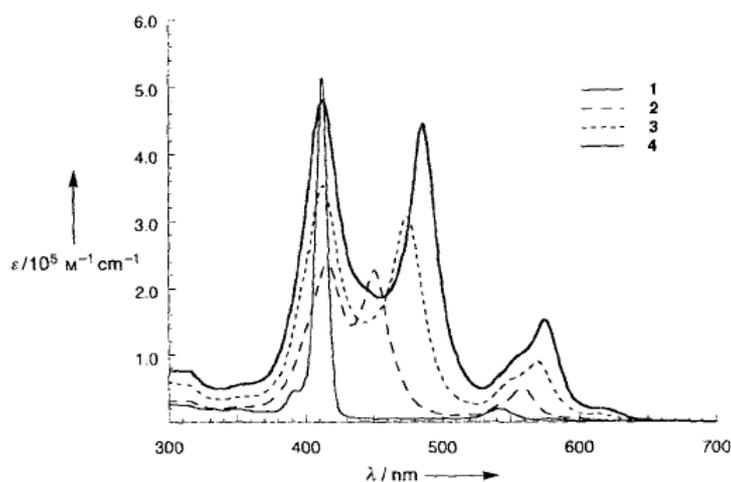


Figure 25. Spectres d'absorption UV-visible d'un monomère (1), d'un dimère (2), d'un trimère (3) et d'un tétramère (4) meso-meso.^[117]

L'effet bathochrome observé pour la bande de Soret de plus faible énergie est expliqué par le modèle de Kasha.^[118] Les porphyrines sont connectées en position *meso* de façon orthogonale et présentent chacune deux moments dipolaires perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Dans un dimère de porphyrines connectées en positions *meso*, la bande de Soret de plus faible énergie provient du couplage des moments dipolaires des deux porphyrines, parallèles à l'axe liant les deux centres porphyriniques. Les moments dipolaires perpendiculaires à cet axe ne contribuent pas à un effet hypsochrome de la bande de Soret de plus haute énergie (Figure 26).

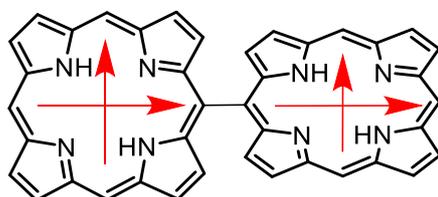


Figure 26. Orientations des moments dipolaires dans un dimère de porphyrine.^[116]

Depuis, cette réactivité a été étendue à des métalloporphyrines, en oxydant un monomère de porphyrine de type 5,15-disubstitué ou 5,10,15-trisubstitué, par voies chimique et électrochimique.^[117,119–124,124–126] Différents oxydants se sont montrés efficaces pour la dimérisation et l'oligomérisation de telles porphyrines. Ainsi, la 5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de

Zn(II) peut être oxydée avec 0,5 équivalents d'un sel d'argent (I) (AgPF_6 , AgClO_4 ou encore AgBF_4) dans un mélange de chloroforme et d'acétonitrile pour donner un mélange constitué de 27 % de dimère *meso-meso*, 4 % de trimère et de traces de tétramère. La réaction n'est cependant pas complète puisque 47 % de monomère de départ n'ont pas réagi.^[117] Ce mélange d'oligomères peut être séparé par chromatographie d'exclusion stérique au cours de laquelle les oligomères de masse élevée sont isolés en premier. Les protons β -pyrroliques situés à proximité de la liaison formée entrent dans le cône d'anisotropie de la porphyrine voisine. Ils subissent ainsi un blindage important de leur signal par rapport au monomère (Figure 27).

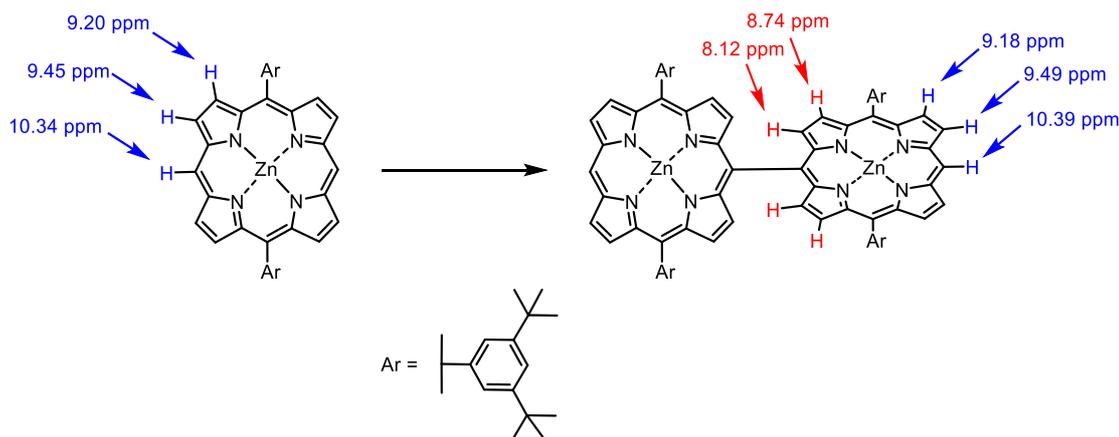


Figure 27. Valeurs des déplacements chimiques des protons β -pyrroliques et *meso* du monomère et dimère *meso-meso* en RMN ^1H .^[117]

Les auteurs de ces travaux ont de plus rapporté que l'utilisation de I_2 combiné au sel d'argent (I) permet de diminuer le temps de réaction de quelques heures à quelques minutes. Yoshida et al. ont également constaté cette amélioration en terme de réactivité lorsqu'ils ont réalisé la dimérisation de la 5-bromo-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn(II). Alors que l'utilisation seule d' AgPF_6 dans le chloroforme ne permet pas d'obtenir le dimère correspondant, la porphyrine dimérise efficacement à l'aide du mélange $\text{AgPF}_6 / \text{I}_2$ (rendement de 80 %) (Schéma 43).^[124]

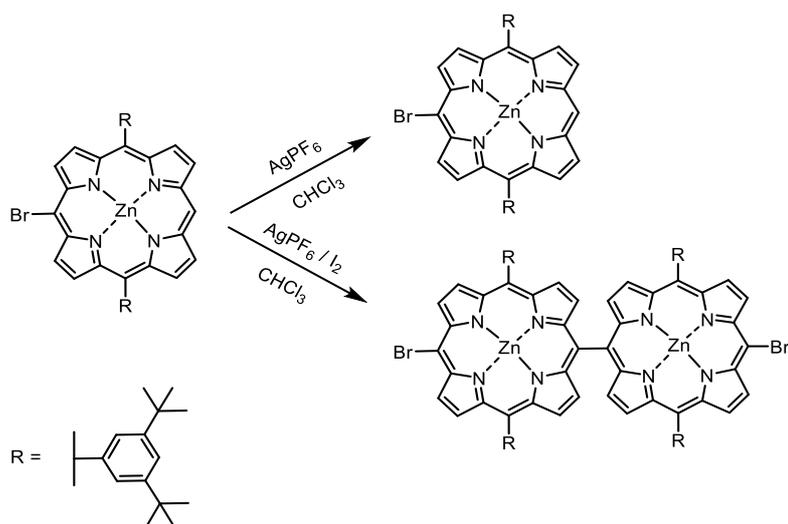


Schéma 43. Effet de l'ajout de diiode en mélange avec de l'AgPF₆ pour la dimérisation d'une diarylporphyrine bromée.^[124]

Osuka et ses collaborateurs ont montré quelques années plus tard qu'il est possible, par dimérisations successives, d'obtenir des oligomères de porphyrines connectées en positions *meso* pouvant atteindre jusqu'à 128 unités porphyriniques^[121]. Dans le cas de la 5,15-(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn(II), des problèmes de solubilité sont observés à partir de 8 motifs porphyriniques. Les auteurs ont donc travaillé avec la 5,15-(3,5-dioctyloxyphényl)porphyrine de Zn(II) pour laquelle des groupements solubilisants rendent possibles l'allongement progressif du polymère jusqu'à 128 unités porphyriniques. La pureté du solvant, le CHCl₃, et le contrôle de la température de réaction (30 °C) sont deux paramètres importants pour éviter la réaction de polymérisation. Ils ont également montré, pour une triarylporphyrine de Zn(II), que le rendement en dimère peut être modulé par la quantité d'oxydant utilisé. Ainsi, l'utilisation de 0,5 équivalents d'AgPF₆ avec la 5-phényl-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn(II) conduit au dimère correspondant avec un rendement de 42 %. Lorsqu'une quantité stœchiométrique d'AgPF₆ est ajoutée avec la porphyrine, le rendement en dimère est de 75 %. En revanche, l'utilisation de 2 équivalents d'oxydant n'améliore pas le rendement de dimérisation. Afin d'obtenir le dimère avec 95 % de rendement, la méthode consiste à utiliser ces deux équivalents d'AgPF₆ de façon fractionnée, en utilisant d'abord un équivalent d'oxydant, puis en ajoutant dans un deuxième temps le deuxième équivalent.

Le DDQ ainsi que deux oxydants dérivés de l'iode hypervalent, le [bis(trifluoroacétoxy)iode]benzène (PIFA) et le diacétate d'iodobenzène (PIDA), se sont avérés être également de bons agents oxydants pour réaliser le couplage *meso-meso* de porphyrines.^[120,127]

Deux hypothèses ont été proposées concernant le mécanisme de dimérisation des porphyrines connectées directement en positions *meso*. Osuka et Shimidzu ont relevé que les rendements de couplage diminuent lorsque le mélange I₂ / sel d'argent (I) est utilisé en quantité stœchiométrique ou sur-stœchiométrique par rapport au monomère. Par ailleurs, ils ont observé que l'oxydation du

monomère par AgNO_2 conduit sélectivement à la nitration de la porphyrine (Schéma 44). Ces auteurs ont alors supposé que le couplage se produit entre une porphyrine radical cation et une porphyrine neutre. Ainsi, l'utilisation d'une trop grande quantité d'oxydant générerait une quantité trop importante de radical cation par rapport au motif porphyrinique non oxydé, empêchant ainsi la formation de dimère/oligomères.^[117]

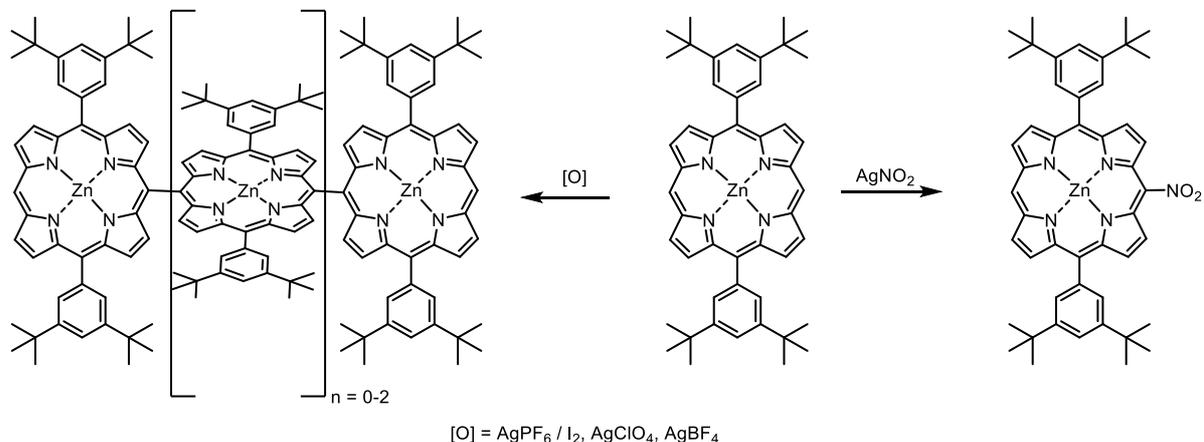


Schéma 44. Formation d'oligomères meso-meso ou de porphyrine nitrée selon la nature de l'oxydant employé.^[117]

En 2005, Chen et al. ont reporté la formation d'un dimère lorsqu'ils souhaitaient réaliser l'iodation de la 5-perfluorohexyl-10,20-diphénylporphyrine de Zn(II) en présence d'un mélange PIFA/ I_2 .^[127] Ils ont ainsi montré que le PIFA, au même titre que le PIDA, sont des oxydants efficaces pour le couplage C-C de porphyrines. L'utilisation de 0,6 équivalents de PIFA dans le CHCl_3 à température ambiante entraîne la dimérisation de la 5-fluoroalkyl-10,20-diphénylporphyrine de Zn(II) avec des rendements supérieurs à 90 %. Dans les mêmes conditions, ou en remplaçant l'utilisation du PIFA par celle du PIDA, il est également possible de dimériser une triarylporphyrine, qu'elle soit métallée au Zn(II), Cu(II), Ni(II) ou Pd(II) avec des rendements variant de 90 à 98 % (Schéma 45).

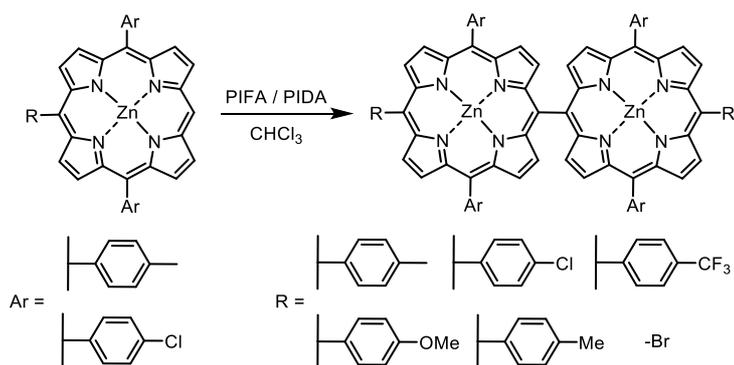


Schéma 45. Utilisation de dérivés d'iode hypervalent pour la dimérisation de porphyrines.^[127]

Le caractère coordinant ou non-coordinant du solvant utilisé est d'une grande importance pour cette réaction. En 2000, Liebeskind et Shi^[120] ont observé que la réaction entre une triarylporphyrine de Zn(II) et un mélange $\text{AgCF}_3\text{CO}_2 / \text{I}_2$ avait conduit au produit de dimérisation dans le CHCl_3 alors que la même réaction réalisée dans un mélange $\text{CHCl}_3 / \text{pyridine}$ (60:1) avait uniquement produit la

meso-iodoporphyrine. L'utilisation du PIFA et du PIDA dans un solvant coordinant tel que le THF ne conduit pas au produit de dimérisation, ou alors seulement à l'état de traces.^[127] Ceci pourrait être dû à une coordination de la pyridine ou du THF sur le Zn(II). Lorsque la 5,15-diphénylporphyrine est oxydée par le PIFA, un mélange d'oligomères, constitués de 2 à 5 unités porphyriniques, est obtenu.^[127] La composition de ce mélange peut être modulée par la quantité d'oxydant utilisé. Tandis que l'utilisation d'un équivalent ou plus de PIFA conduit à la décomposition des porphyrines, l'emploi de 0,3 équivalents de PIFA permet d'améliorer le ratio en produit de dimérisation. Cependant la proportion de monomère non oxydé demeure nécessairement plus importante avec cette quantité d'oxydant. Une autre alternative consiste à bloquer l'oligomérisation sur l'une des positions *meso* libres en introduisant préalablement un fragment fluoré en position β -pyrrolique, induisant une gêne stérique supplémentaire.^[127]

Lorsqu'une quantité équimolaire de porphyrine de Zn(II) et de porphyrine de Ni(II) sont mis en présence d'un excès d'oxydant, la première réaction de couplage implique dans un premier temps les deux porphyrines de Zn(II). Une fois le complexe de Zn(II) entièrement consommé, la réaction de couplage C-C a lieu avec les porphyrines de Ni(II).^[127] Liebeskind et Shi en 2000^[120] avaient également constaté que lorsqu'une porphyrine métallée au Zn(II) est oxydée en présence de la base libre correspondante les porphyrines base libre n'avaient pas réagi. Les auteurs ont donc conclu que l'oligomérisation de porphyrines a lieu par réaction entre deux radicaux cations et non entre un radical cation et une porphyrine non oxydée. Par ailleurs, Liebeskind et Shi ont montré que la présence de groupements électro-donneurs sur le noyau porphyrinique favorise la dimérisation par rapport aux porphyrines fonctionnalisées par des groupements électro-attracteurs.^[120]

En 1999, Osuka et ses collaborateurs ont démontré l'influence de la nature du métal sur la régiosélectivité des produits de dimérisation.^[125] En effet, alors que la dimérisation électrochimique des 5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrines de Zn(II) et de Mg(II) conduit sélectivement à la formation de dimères *meso-meso*, la même réaction avec les analogues métallées au Cu(II), Ni(II), Pd(II) et base libre donne lieu à la formation de dimères *meso- β* . Les auteurs proposent que les radicaux cations des métalloporphyrines de Zn(II) et de Mg(II) sont générés lors de la perte d'un électron depuis l'orbital a_{2u} de la porphyrine alors que ceux générés à partir des métalloporphyrines de Cu(II), Ni(II) et Pd(II) résultent de la perte d'un électron localisé dans l'orbitale a_{1u} . Les radicaux cations générés depuis l'orbitale a_{1u} vont réagir avec le carbone porté en position *meso* de la seconde porphyrine impliquée dans le dimère depuis une position β -pyrrolique conduisant ainsi à la formation d'une liaison *meso- β* entre les deux porphyrines couplées. Dans le cas des radicaux générés depuis une orbitale a_{2u} , l'attaque sur la position *meso* de la seconde porphyrine impliquée dans la réaction a lieu depuis la position *meso* de la porphyrine oxydée, conduisant au dimère *meso-meso*. Concernant les porphyrines base libre, le radical cation généré par oxydation d'une telle porphyrine devrait être produit par la perte d'un électron depuis l'orbital a_{2u} . Une explication permettant de comprendre la régiosélectivité observée pour la réaction de dimérisation de

porphyrines base libre serait que le radical cation généré perdrait rapidement un proton de l'un de ces –NH internes donnant ainsi lieu à un radical neutre de symétrie a_{2u} . A ce stade, le radical peut soit récupérer le proton perdu, soit attaquer une autre porphyrine non oxydée pour donner le dimère *meso-β*.

Alors que l'utilisation du DDQ dans le dichlorométhane n'a pas permis à Liebeskind et Shi d'obtenir un dimère constitué de deux motifs porphyriniques différents, Lindsey et al. ont pu obtenir un mélange de trois dimères (**A**, **B**, et **C** sur le Schéma 46) en faisant réagir la 5-[4-(S-acetylthio)phényl]-10,20-bis-(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn(II) et la 5,10,15-tris-(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Zn(II) en présence d'AgPF₆, au reflux dans le chloroforme.^[119]

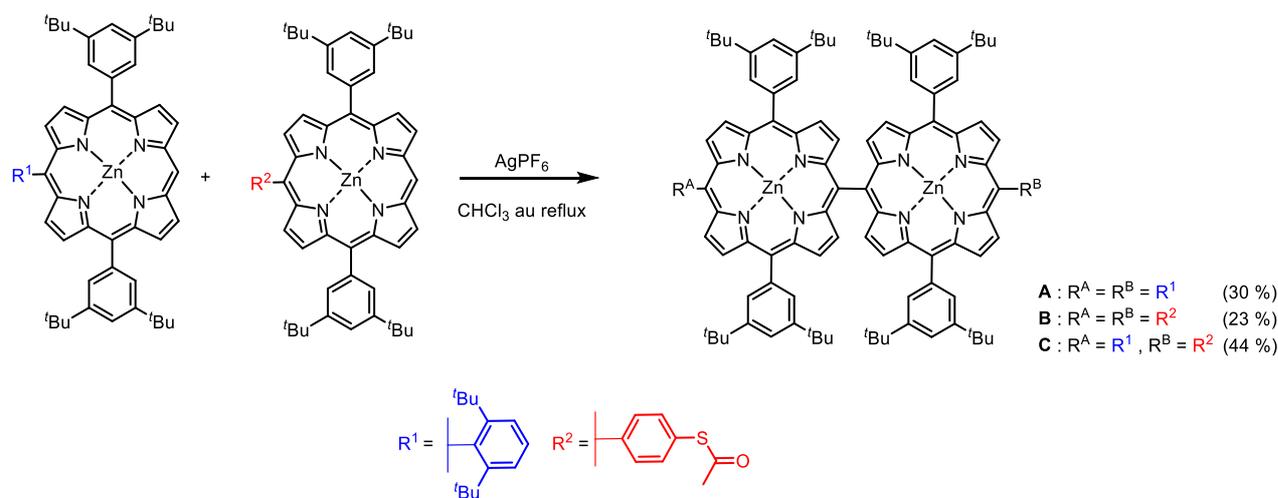


Schéma 46. Synthèse d'un dimère à partir d'un mélange de deux porphyrines fonctionnalisées différemment.^[119]

Les analyses électrochimiques des oligomères montrent que les dimères présentent quatre oxydations réversibles successives. Les deux premiers stades d'oxydation du dimère chevauchent le potentiel $E_{1/2}$ du monomère correspondant alors que les deux derniers stades d'oxydation ont lieu à des potentiels supérieurs à celui correspondant à la deuxième oxydation du monomère (Figure 28).

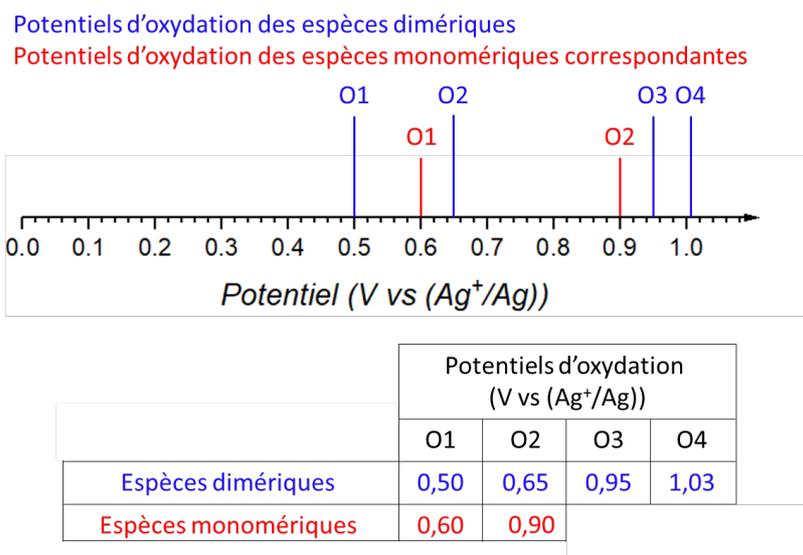


Figure 28. Synthèse des valeurs de potentiel d'oxydation des espèces dimériques obtenues par Lindsey et al. (en bleu) et des espèces monomériques correspondantes (en rouge).

En 1997, Osuka et Shimidzu avaient expliqué la formation du trimère par le fait que le dimère obtenu par oxydation du monomère est oxydé à un potentiel quasiment identique à ce dernier.^[117] Dans le cas des trimères *meso-meso*, les trois premières oxydations ont des valeurs de potentiel trop rapprochées pour pouvoir les déterminer de façon précise.

En 2011, le groupe de Fukuzumi a décrit la dimérisation d'une 5,10,15-triarylporphyrine de Zn(II) réalisée par oxydation catalytique à l'aide d'une porphyrine de manganèse(IV).^[122] La réaction entre deux porphyrines de Zn(II) possédant une position *meso* libre, en solution dans un mélange (1:1) d'acétonitrile et de dichlorométhane, en présence d'un excès d'acide *méto*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (19 équivalents) et d'environ 15 % molaire de 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine de Mn(III)(Cl) conduit à la dimérisation de la porphyrine de Zn(II). Le *m*-CPBA permet de (ré)générer l'oxo-5,10,15,20-tétramésitylporphyrine de Mn(IV). Cette dernière est assimilable à un oxydant à un électron qui sert de catalyseur à la réaction de dimérisation selon le mécanisme proposé ci-dessous :

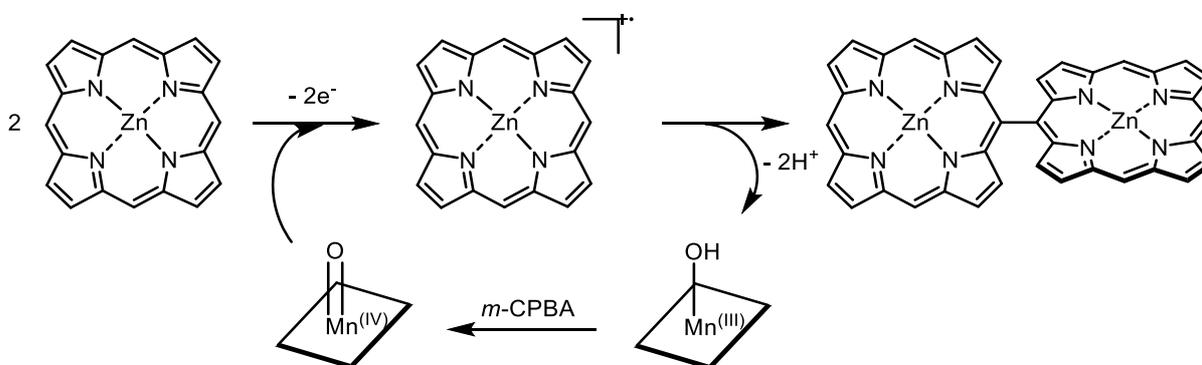


Schéma 47. Dimérisation catalytique à l'aide d'une porphyrine de manganèse(IV).^[122]

Dans le cycle catalytique, l'étape cinétiquement déterminante correspond à la formation du catalyseur par le *m*-CPBA.

3.1.2. Couplage multiple de porphyrines en positions *meso-meso*, β - β et *meso*- β

Dans le cas des dimères *meso-meso* ou *meso*- β connectés par une simple liaison, les porphyrines sont orthogonales les unes aux autres du fait de l'encombrement stérique occasionné par les positions *meso* et/ou β -pyrroliques adjacentes à la liaison formée. Ceci a pour conséquence de minimiser les interactions électroniques entre porphyrines. La formation de dimères doublement et triplement liés en positions *meso*- β , *meso*- β ou *meso-meso*, β - β , β - β respectivement impose aux porphyrines connectées entre elles d'être coplanaires. Ce changement de configuration implique une forte interaction électronique entre les porphyrines (Figure 29).^[6,9,128–137] Ces deux types de dimère sont synthétisés soit à partir d'un dimère soit à partir d'un monomère.

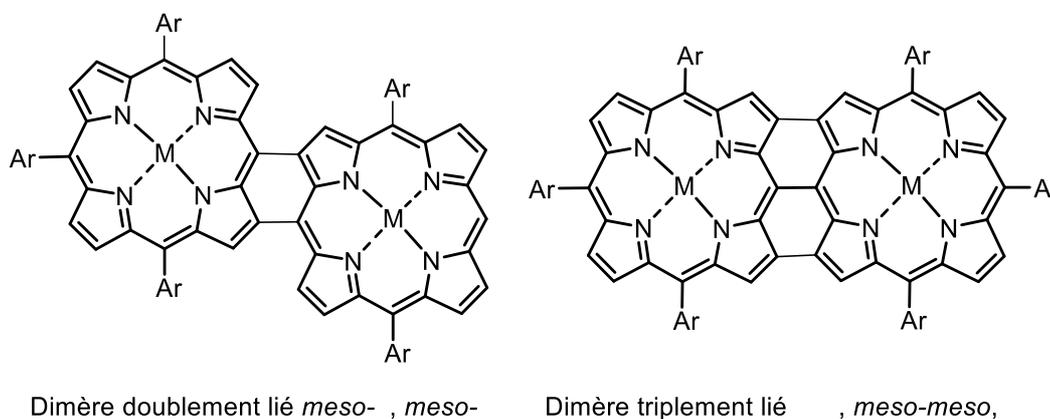


Figure 29. Structures de dimères doublement et triplements liés.

Les dimères et oligomères doublement et triplement liés présentent d'importants changements de leurs propriétés optiques et redox. Sur le spectre d'absorption UV-visible, une augmentation de l'intensité des bandes Q ainsi qu'un effet bathochrome important de ces bandes est observé. Ces deux effets sont d'autant plus importants que le nombre d'unités porphyriniques liées est élevé.^[9,130–132,136–138]

Les mesures électrochimiques réalisées sur de tels composés, mesurées par rapport au couple $\text{AgClO}_4 / \text{Ag}$ dans le chloroforme, montrent une diminution du potentiel de première oxydation proportionnelle au nombre de liaisons permettant de connecter les deux unités porphyriniques entre elles.^[130]

De nombreux oxydants se sont montrés efficaces pour réaliser les couplages de type *meso*- β , *meso*- β ; *meso-meso*, β - β et *meso-meso*, β - β , β - β . En 1999, Sugiura et al. ont décrit la formation fortuite d'un dimère *meso*- β , *meso*- β par action du tétrachlorure de tellure (IV) (TeCl_4) sur la 5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Ni(II) dans le dichlorométhane à température ambiante.^[128]

Cette réaction n'a pas lieu avec la porphyrine base libre correspondante, suggérant ainsi que l'issue de la réaction est conditionnée par la densité électronique des positions β -pyrroliques. Les auteurs ont alors proposé un mécanisme dans lequel le dimère est formé par substitution nucléophile entre deux intermédiaires porphyriniques substitués en *meso* par le fragment "TeCl₃" (Schéma 48).

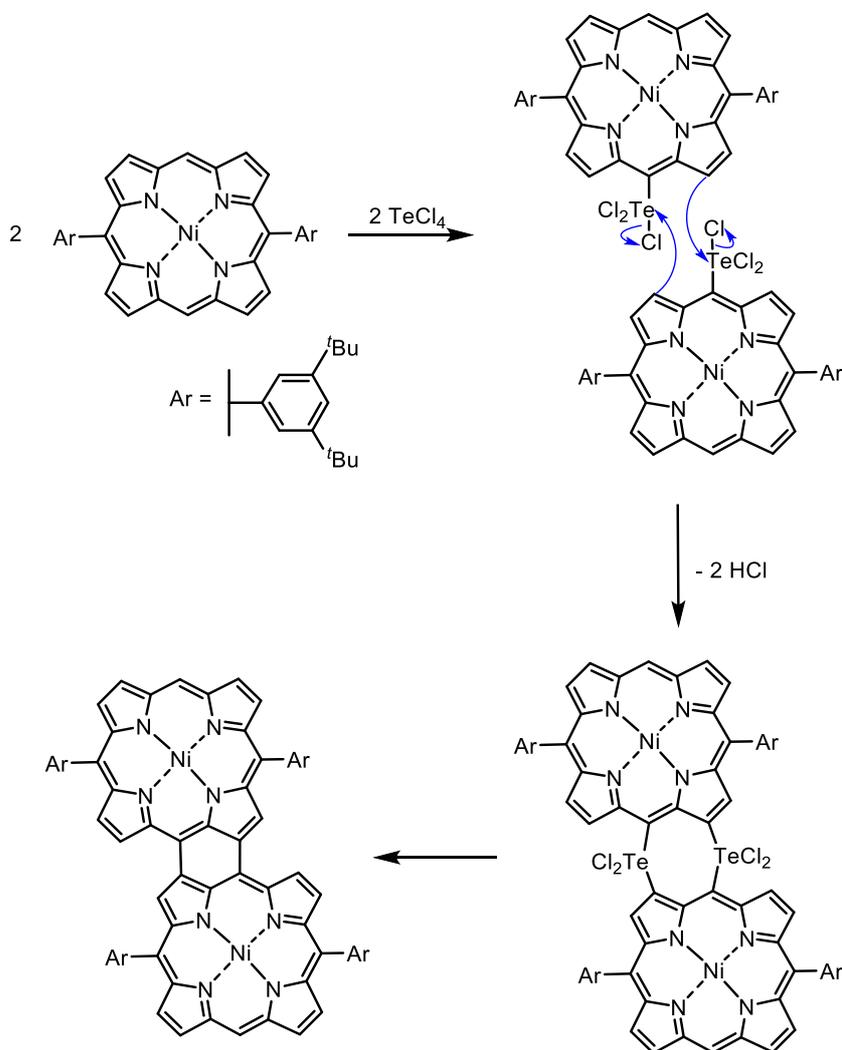


Schéma 48. Mécanisme proposé pour la réaction de dimérisation au TeCl₄.^[128]

L'oxydation de dimères de cuivre(II) *meso-meso* avec deux équivalents d'hexachloroantimonate de tris-(4-bromophényl)aminium (BAHA) dans le benzène à température ambiante génère le dimère triplement lié en positions *meso-meso*, β - β , β - β avec des rendements de l'ordre de 60 %.^[130] Cependant, ce produit est accompagné d'un autre dimère triplement lié dont une position β -pyrrolique a été chlorée pendant la réaction (Schéma 49).

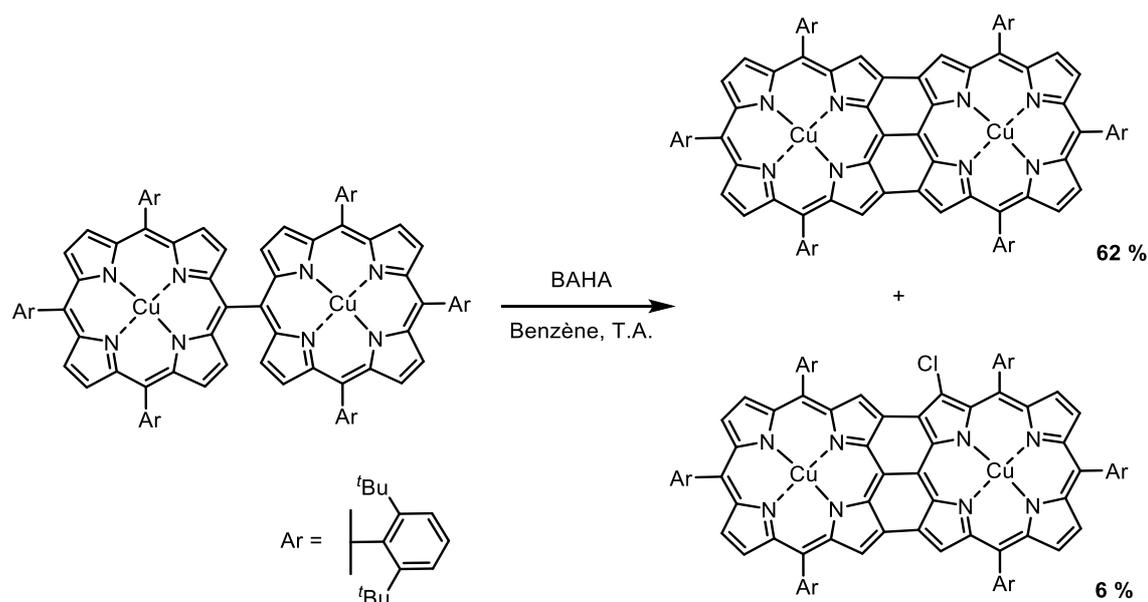


Schéma 49. Dimères obtenus lors de l'oxydation du monomère par deux équivalents de BAHA.^[130]

La réactivité observée avec cet oxydant dépend du solvant utilisé. Lorsque l'oxydation est réalisée dans un solvant chloré tel que le chloroforme, la proportion en produit de chloration est plus grande. Dans ces conditions, le rendement en dimère fusionné chute à moins de 10 % alors que celui en produit de mono-chloration atteint les 30 %. Ce dernier est accompagné du dérivé di-chloré dans les mêmes proportions. Du fait de sa plus faible solubilité, le trimère de cuivre(II) *meso-meso*, β - β , β - β est isolé avec un rendement plus faible (33 %) que son analogue *meso-meso*, β - β , β - β dimérisé (Schéma 50). Dans ces conditions 30 % de trimère de cuivre(II) *meso-meso* n'a pas réagi.

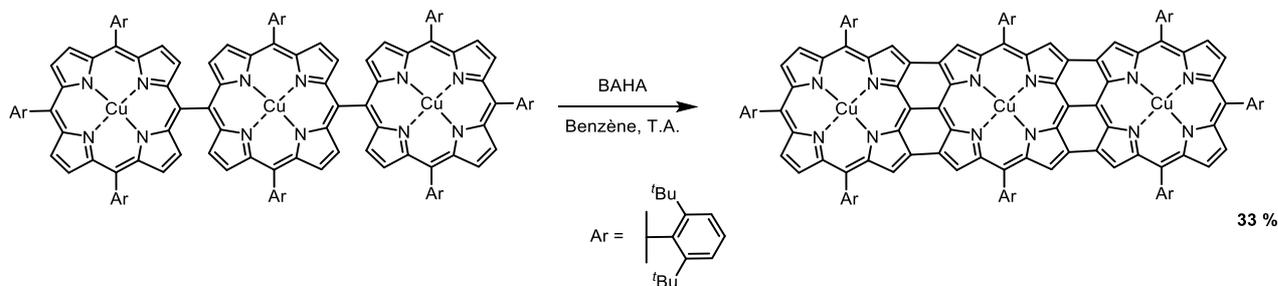


Schéma 50. Synthèse du trimère de Cu(II) totalement fusionné.^[130]

Lors de la formation par voie oxydante des dimères/oligomères doublement et triplement liés, la régiosélectivité des couplages C-C dépend de la nature du métal inséré dans la porphyrine. Dans le cas des métalloporphyrines de Pd(II) et de Ni(II), la régiosélectivité du mono-couplage (*meso*- β) diffère de celle observée pour les métalloporphyrines de Zn(II) et de Cu(II) (*meso-meso*). Le double couplage a lieu en positions *meso*- β , *meso*- β après oxydation au BAHA des monomères ou des dimères *meso*- β correspondants.^[129] Par ailleurs, le potentiel de première oxydation diminue lorsque la conjugaison augmente. Ainsi les dérivés triplement liés sont plus facilement oxydables que leur analogue simplement lié. Sur le spectre d'absorption UV-visible, un effet bathochrome plus important est observé pour les dimères doublement liés de Zn(II) que ceux de Cu(II).

L'oxydation des monomères ou des oligomères simplement liés par un mélange équimolaire de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) et de triflate de scandium ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) au reflux dans le toluène conduit à la formation d'oligomères triplement liés, du dimère à l'octamère, avec de bons voire très bons rendements (Schéma 51).^[131,133,136]

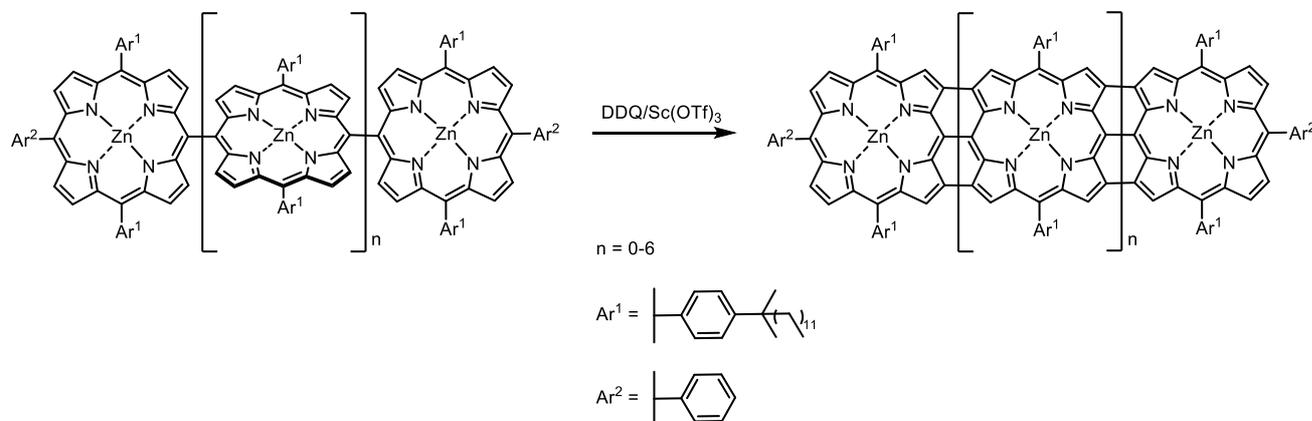


Schéma 51. Fusion totale d'oligomères à longue chaîne.

Alors que le DDQ ou le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ seul n'est pas suffisamment oxydant pour former les dérivés triplement liés, la combinaison de ces deux oxydants en quantité équimolaire et en excès est efficace. L'augmentation du pouvoir oxydant du mélange utilisé provient d'une interaction entre le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ et le radical anion généré par réduction du DDQ, augmentant ainsi le caractère oxydant de ce dernier. Alors qu'il est réduit à $-0,50$ V par rapport au couple ($\text{AgClO}_4 / \text{Ag}$), le DDQ est réduit à un potentiel plus élevé, de $-0,09$ V par rapport à cette même référence lorsque qu'il est en présence d'un équivalent de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.^[133] Cette combinaison d'oxydants permet de s'affranchir des problèmes de chloration indésirables rencontrés lors de l'utilisation du BAHA. Le métal et la substitution autour du noyau porphyrine sont deux paramètres influençant ici encore la sélectivité des réactions de couplages permettant d'obtenir des dimères doublement ou triplement liés. De la même façon que l'oxydation avec un sel d'argent (I) d'un monomère de Zn(II) donne exclusivement le dimère *meso-meso* et que celle du même monomère de Pd(II) donne exclusivement le dimère *meso-β*, l'oxydation de ces deux dimères avec cinq équivalents d'un mélange équimolaire de DDQ / $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ conduit exclusivement aux dimères triplement liés dans le cas du Zn(II) et doublement couplé en *meso-β*, *meso-β* dans le cas du Pd(II). Par oxydation avec un sel d'argent (I), les monomères de Ni(II) et de Cu(II) conduisent à un mélange de dimères *meso-meso* et *meso-β*. Lorsque cinq équivalents d'un mélange équimolaire de DDQ / $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ sont utilisés, un mélange de dimères doublement liés *meso-β*, *meso-β* et triplement liés *meso-meso*, *β-β*, *β-β* est obtenu.^[133]

En 2006, Osuka et ses collaborateurs ont reporté que la combinaison de trichlorure d'or (AuCl_3) et de triflate d'argent (AgOTf) forme un oxydant encore plus puissant que celui issu de la combinaison du DDQ avec le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$.^[9] Ainsi, l'oxydation de la 5-bromo-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Ni(II) avec un mélange $\text{AuCl}_3 / \text{AgOTf}$ (1:6) à température ambiante dans le dichlorométhane produit en quelques minutes le dimère *meso-meso*, *β-β* correspondant avec de

très bons rendements, accompagné de traces de dimère *meso-meso*, β - β , β - β . En modulant la quantité d'oxydants utilisés, c'est-à-dire en utilisant un mélange $\text{AuCl}_3 / \text{AgOTf}$ (2:10), le dérivé *meso-meso*, β - β , β - β est obtenu de façon exclusive avec de très bons rendements (Schéma 52).

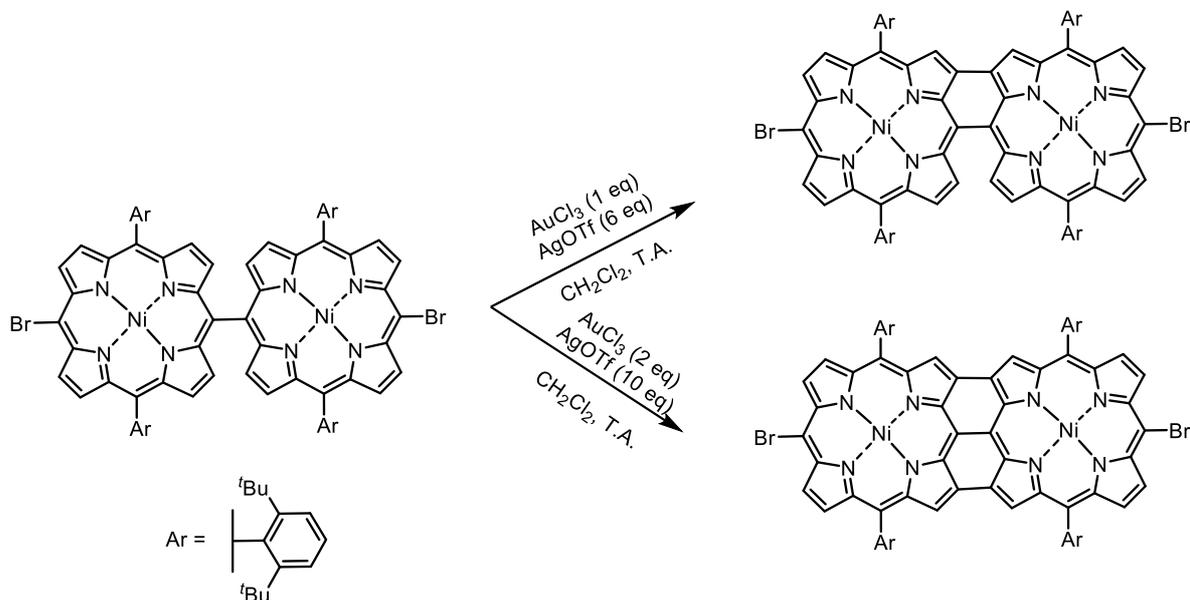


Schéma 52. Influence de la quantité d'oxydant à base d'or utilisée sur le nombre de liaisons carbone-carbone formées.^[9]

Brennan et ses collaborateurs ont démontré la capacité d'un sel de Cu(II) à oxyder une porphyrine, pour donner le dimère *meso- β* , *meso- β* et/ou *meso-meso*, β - β , β - β selon la nature du complexe porphyrinique.^[6,135] L'utilisation de l'acétonitrile comme solvant de réaction a pour effet d'exalter le pouvoir oxydant du Cu(II) , ce qui rend l'oxydation efficace. En effet, le cuivre(I) est stable dans l'acétonitrile et le sel de cuivre(II) peut donc évoluer vers la formation du Cu(I) après transfert d'un électron. Bien que deux équivalents de Cu(II) par rapport au dimère devraient suffire à former une liaison carbone-carbone entre deux porphyrines, trois équivalents sont nécessaires pour parvenir à une réaction complète. Ainsi, l'oxydation d'une 5,10,15-triarylporphyrine de Cu(II) avec 3,5 équivalents de perchlorate de cuivre ($\text{Cu(ClO}_4)_2$) dans l'acétonitrile conduit, après 3,5 heures de réaction à température ambiante suivies d'une réduction au ferrocyanure de potassium de l'excès d'oxydant et des espèces porphyriniques oxydées, aux dimères *meso- β* , *meso- β* et *meso-meso*, β - β , β - β . Afin de faciliter la séparation de ces deux dimères, les auteurs ont eu recours à une étape de démétallation du Cu(II) par réaction du mélange de dimères avec un mélange d'acide trifluoroacétique (TFA) / dichlorométhane (2:1) auquel est ajouté de l'acide sulfurique (18 % v/v). Il est intéressant de noter que la démétallation est quasiment complète pour la porphyrine doublement connectée alors qu'elle n'a pas eu lieu pour la porphyrine totalement liée. De cette façon, 29 % de porphyrine de Cu(II) *meso-meso*, β - β , β - β ont été isolés après chromatographie sur colonne de silice, ainsi que 34 % de dimère *meso- β* , *meso- β* sous forme base libre, issu de la démétallation du produit doublement lié de Cu(II) obtenu lors de l'oxydation du monomère. Deux ans plus tard, Brennan et al. ont développé une méthode d'oxydation au Cu(II) permettant d'obtenir sélectivement

un dimère *meso-β*, *meso-β* de façon quantitative ou quasi-quantitative selon la solubilité du monomère dans le solvant.^[135] Le solvant utilisé n'est plus l'acétonitrile mais le nitrométhane, dans lequel l'espèce Cu^{2+} se montre encore plus oxydante.

En 2015, Zheng et al. ont montré l'efficacité de dérivés du Fe(III) pour oxyder les porphyrines en dimères. L'utilisation du trichlorure de fer (III) (FeCl_3) pouvant conduire, comme dans le cas de l'oxydation au BAHA, à la formation indésirable de sous-produits chlorés, l'utilisation de perchlorate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$) ou de triflate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$) est préférable.^[137] Il a été remarqué dans cette étude que la régiosélectivité de la dimérisation dépend du potentiel d'oxydation de la porphyrine. Ainsi, le ratio en couplage *meso-β* augmente de façon proportionnelle avec l'augmentation du potentiel de première oxydation de la porphyrine utilisée. Par conséquent, pour un métal donné, la présence de groupements électro-attracteurs sur le noyau porphyrinique favorisent la formation de liaisons *meso-β*.

3.2. Formation de liaisons carbone-carbone par couplage oxydant intramoléculaire

Depuis ces vingt dernières années, de nombreuses études ont porté sur l'extension de la conjugaison de porphyrines par couplage oxydant intramoléculaire d'un ou de plusieurs hydrocarbure(s) aromatique(s) ou hétérocycle(s) aromatique(s) sur le noyau porphyrinique. Ces couplages peuvent avoir lieu en positions β - β , en positions *meso-β*, ou encore en positions β -*meso-β* (Figure 30).

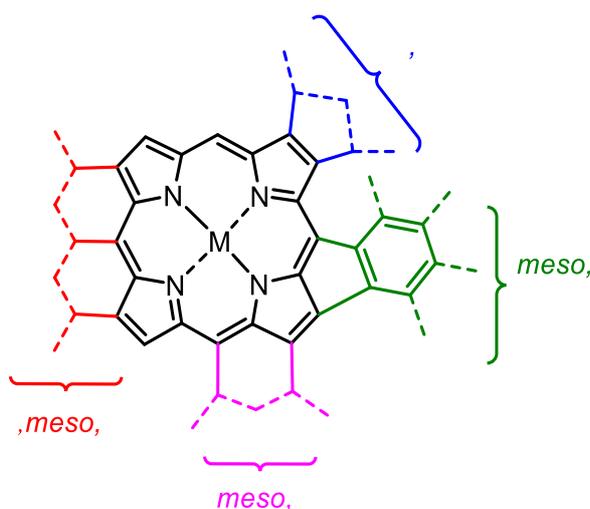


Figure 30. Illustration des liaisons C-C potentiellement formées par couplage oxydant intramoléculaire entre un substituant périphérique aromatique et la porphyrine.

Le cœur porphyrinique et le substituant fusionné adoptent une géométrie coplanaire, renforçant la communication électronique entre les deux fragments. Ceci implique, comme dans le cas des oligomères totalement liés, d'importants changements concernant les propriétés optiques de la porphyrine avec notamment un effet bathochrome attendu sur les spectres d'absorption UV-visible et d'émission. Un élargissement de la bande de Soret et des bandes Q ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la bande Q de plus faible énergie et une diminution du coefficient d'absorption de la bande de Soret sont également observés. Les porphyrines π -étendues présentent généralement de fortes absorption et fluorescence dans le domaine du proche infrarouge. Les propriétés électrochimiques de la porphyrine sont également impactées avec une diminution du gap HOMO/LUMO observée pour la porphyrine fusionnée par rapport à son précurseur non fusionné.^[139,140] Dans le cas de la Zn-TPP tétrafusionnée en positions *meso*- β avec formation de cycles à 5 chaînons (Figure 31), une élongation des liaisons de coordination entre les atomes d'azote et l'ion métallique central a été constatée, augmentant ainsi son acidité de Lewis.^[141,142]

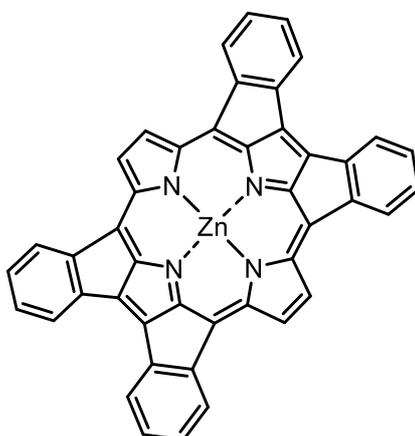


Figure 31. Structure de la Zn-TPP tétrafusionnée.^[141,142]

Les réactions de fusion impliquent généralement l'utilisation de réactifs chimiques à base d'argent (I), de fer (III), de palladium (II et 0), de dérivés de l'iode hypervalent et de mélange DDQ / Sc(OTf)₃. Parfois, les réactions de couplage nécessitent un large excès d'oxydant chimique, de hautes températures, d'opérer en milieu acide. De plus, du fait de l'extension de la conjugaison, les composés obtenus sont oxydés à des potentiels inférieurs à ceux de leurs analogues non fusionnés, conduisant généralement à leur suroxydation et parfois à leur dégradation. Pour ces raisons, les dérivés fusionnés sont parfois même instables à l'air.

De nombreux travaux ont porté sur l'extension π de porphyrines impliquant la fusion d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, comprenant deux cycles dans le cas des dérivés du naphthalène^[4,143–145] et de l'azulène^[8], trois cycles dans le cas des dérivés de l'anthracène^[2,146,147] et un nombre supérieur comme dans le cas du pyrène^[145,148], du pérylène^[145], du coronène^[145] et du triphénylène^[149,150]. Par ailleurs, des hétérocycles aromatiques tels que l'indole^[139], des BODIPYs^[151], des pérylènes hétérocycliques^[152–156], des thiophènes^[157] ainsi que des dérivés

fonctionnalisés du phénol^[7,158] ont également été fusionnés aux porphyrines. Afin de pallier à un éventuel problème d'agrégation en solution pouvant survenir en raison de la diminution de la solubilité des composés obtenus après fusion, les porphyrines utilisées sont souvent fonctionnalisées par des groupements mésityle ou 3,5-di-*tert*-butylphényle.

A l'exception des travaux de Thompson et al. publiés en 2012^[145], le couplage intramoléculaire entre la porphyrine et le cycle aromatique périphérique nécessite de fonctionnaliser ce dernier avec un ou plusieurs groupements électro-donneurs, tels que des groupements alkoxy ou *tert*-butyle. Le potentiel d'oxydation du fragment à fusionner est alors plus faible ce qui facilite la génération du radical cation correspondant. Thompson et al. ont étudié le couplage de divers hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que le pyrène, le coronène et le naphthalène non activés. Parmi ces dérivés, seule la porphyrine substituée par deux cycles pérylène a pu être fusionnée par oxydation au FeCl₃. En effet, le pérylène est l'hydrocarbure présentant le plus faible potentiel de première oxydation parmi ceux utilisés (Figure 32).

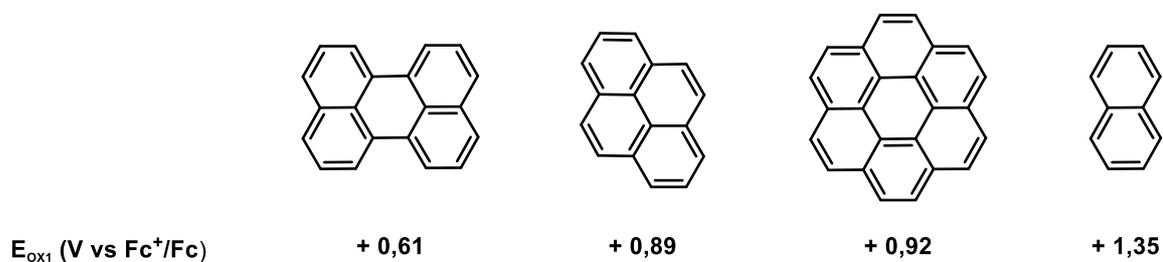


Figure 32. Potentiels d'oxydation des dérivés pérylène, pyrène, coronène et naphthalène (de gauche à droite) mesurés par rapport au couple ferricinium / ferrocène.^[145]

Ces réactions de fusion ont été réalisées avec une porphyrine de Zn(II). Cependant, lorsque la réaction de fusion oxydante a lieu en présence d'un acide de Lewis tel que le FeCl₃, la porphyrine est démétallée. Les dérivés pyrène, coronène et naphthalène non activés ont pu être quant à eux fusionnés par activation C-H à haute température, aux alentours de 500 – 550 °C (Schéma 53).

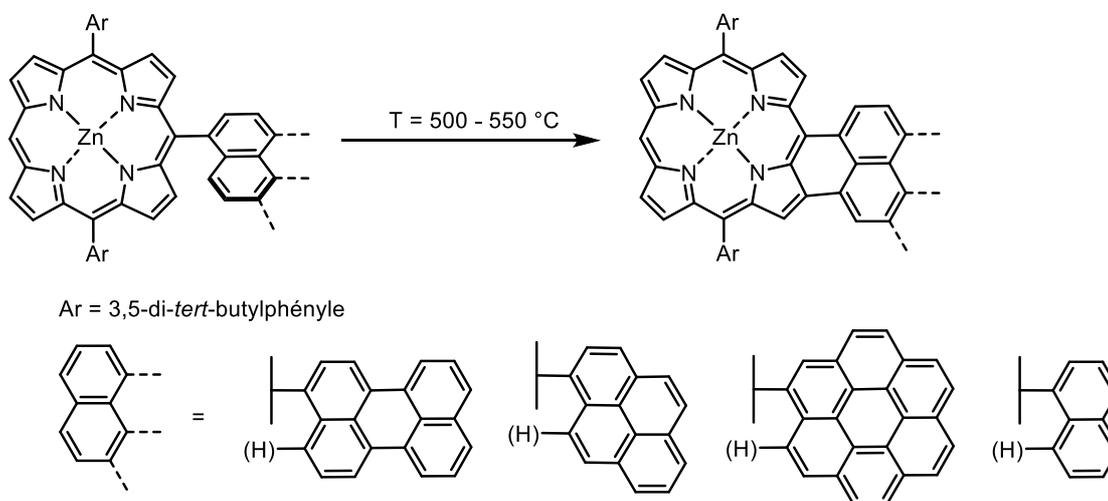


Schéma 53. Fusion C-C par activation thermique de composés polycycliques aromatiques non activés.^[145]

Du fait de ces conditions drastiques, les rendements en produit de couplage sont modestes, compris entre 7 et 40 % selon le dérivé hydrocarboné fusionné. Cette méthode s'avère de plus être une méthode non régiosélective, conduisant aux mélanges d'isomères *syn* et *anti* ainsi qu'à une dégradation de la porphyrine initiale par perte de fragments *tert*-butyle (Schéma 54).

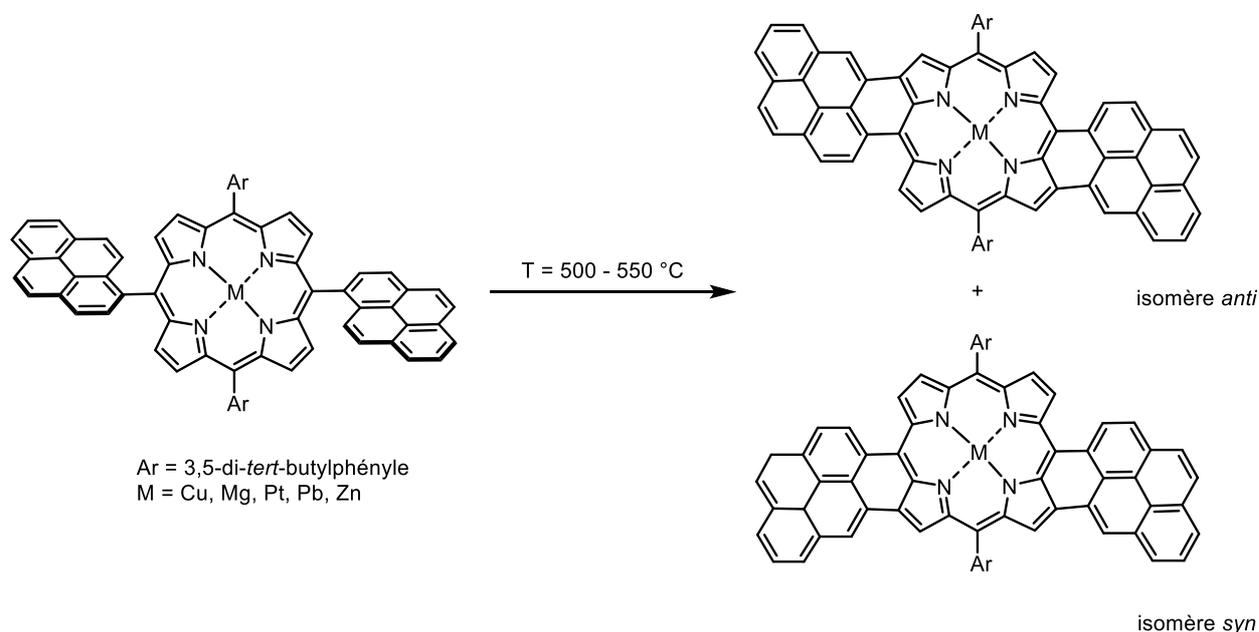


Schéma 54. Double fusion non régiosélective d'une diarylporphyrine substituée par deux motifs pyrène.^[145]

Les réactions de couplage oxydant intramoléculaire de porphyrines substituées par des cycles aromatiques enrichis en électrons par des groupements électro-donneurs sont réalisées à l'aide d'oxydant tels que le FeCl₃ ou le mélange DDQ / Sc(OTf)₃. Alors que ce dernier ne se montre pas suffisamment puissant, notamment pour la fusion de deux à quatre cycles aromatiques sur la porphyrine^[8,147], le FeCl₃ génère des dérivés chlorés^[139,144,147] qui sont très difficiles à séparer. Néanmoins, deux alternatives existent. L'une consiste à utiliser le FeCl₃ en combinaison avec le triflate d'argent (AgOTf). Ce dernier piège les ions chlorures et diminue ainsi le taux de chloration de la porphyrine pendant la réaction de couplage. L'autre alternative consiste à remplacer le FeCl₃ par le perchlorate de fer(III) (Fe(ClO₄)₃). Bien que ce dernier oxydant soit efficace et permette d'éviter la formation de produits de chloration, la présence de l'anion perchlorate en fait un réactif à risque.

Afin d'élucider le mécanisme de fusion des dérivés aromatiques sur la porphyrine, des analyses de voltamétrie cyclique sur des porphyrines métallées au Ni(II), Zn(II), In(III) et Ir(III) fonctionnalisées par un dimethoxynaphtalène ont été réalisées par Kadish, Gryko et leurs collaborateurs.^[140,159] Lors des analyses de la porphyrine non fusionnée de Ni(II) (**A**) (Figure 33), le produit de fusion (**B**) (Figure 33) est détecté au balayage retour lorsque le potentiel d'inversion a lieu après le troisième stade d'oxydation (O3) de **A** où la porphyrine non fusionnée dicationique a été produite et le dérivé naphthyle a été oxydé. Lors de ce balayage retour, le potentiel correspondant au pic de réduction R1' (Figure 33, voltamogramme du haut) est identique à celui observé pour la réduction du radical cation

du produit fusionné **B** (pic R1' du voltamogramme du bas, Figure 33). Des analyses de spectroélectrochimie ont confirmé que l'oxydation de **A** en espèce dicationique est nécessaire pour le couplage C-C.

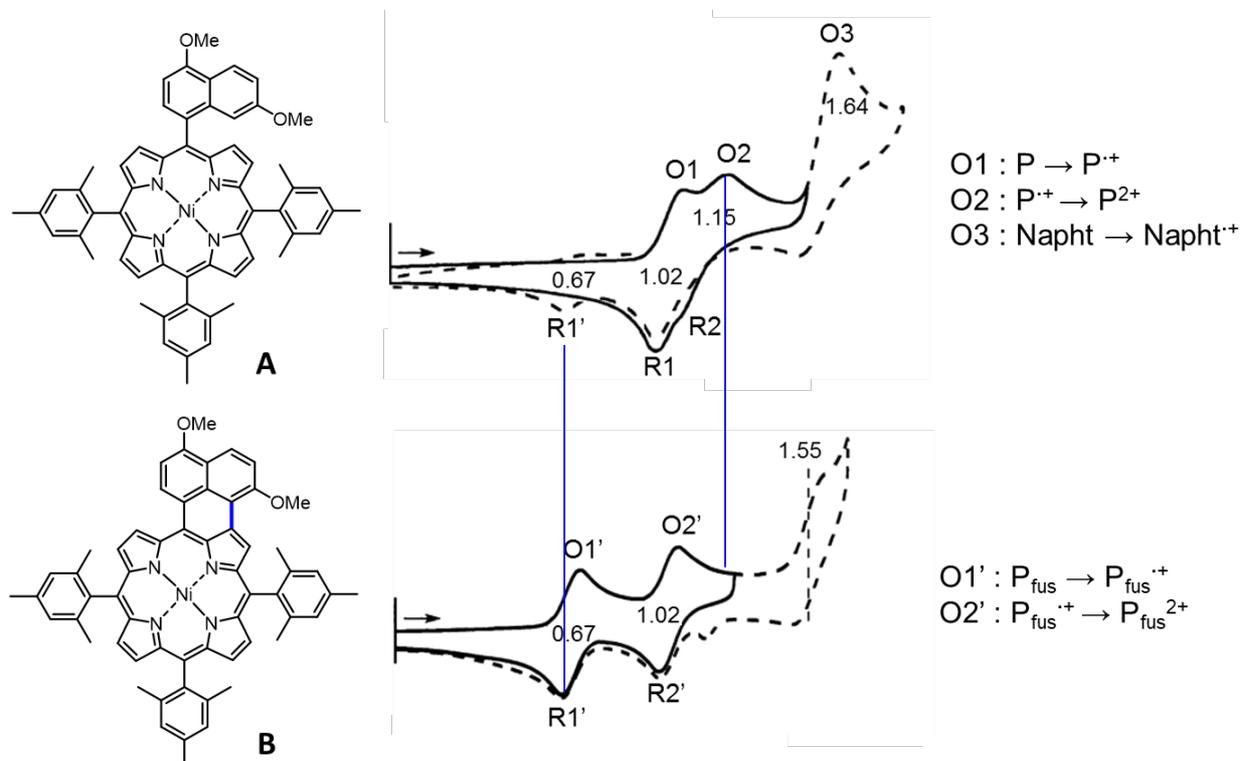


Figure 33. Comparaison des voltamogrammes cycliques de la porphyrine de Ni(II) **A** non fusionnée et de son dérivé **B** fusionné (CH_2Cl_2 0,1 M perchlorate de tétrabutylammonium, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).^[140,159] Les potentiels sont donnés par rapport à l'ECS.

Ces études ainsi que des électrolyses réalisées sur ce dérivé métallé au Zn(II), In(III), Ir(III) et sous forme base libre ont permis d'établir un mécanisme pour le couplage oxydant aromatique C-C électrochimique du fragment 4,7-diméthoxynaphtalèn-1-yl sur le cœur porphyrinique (Schéma 55).

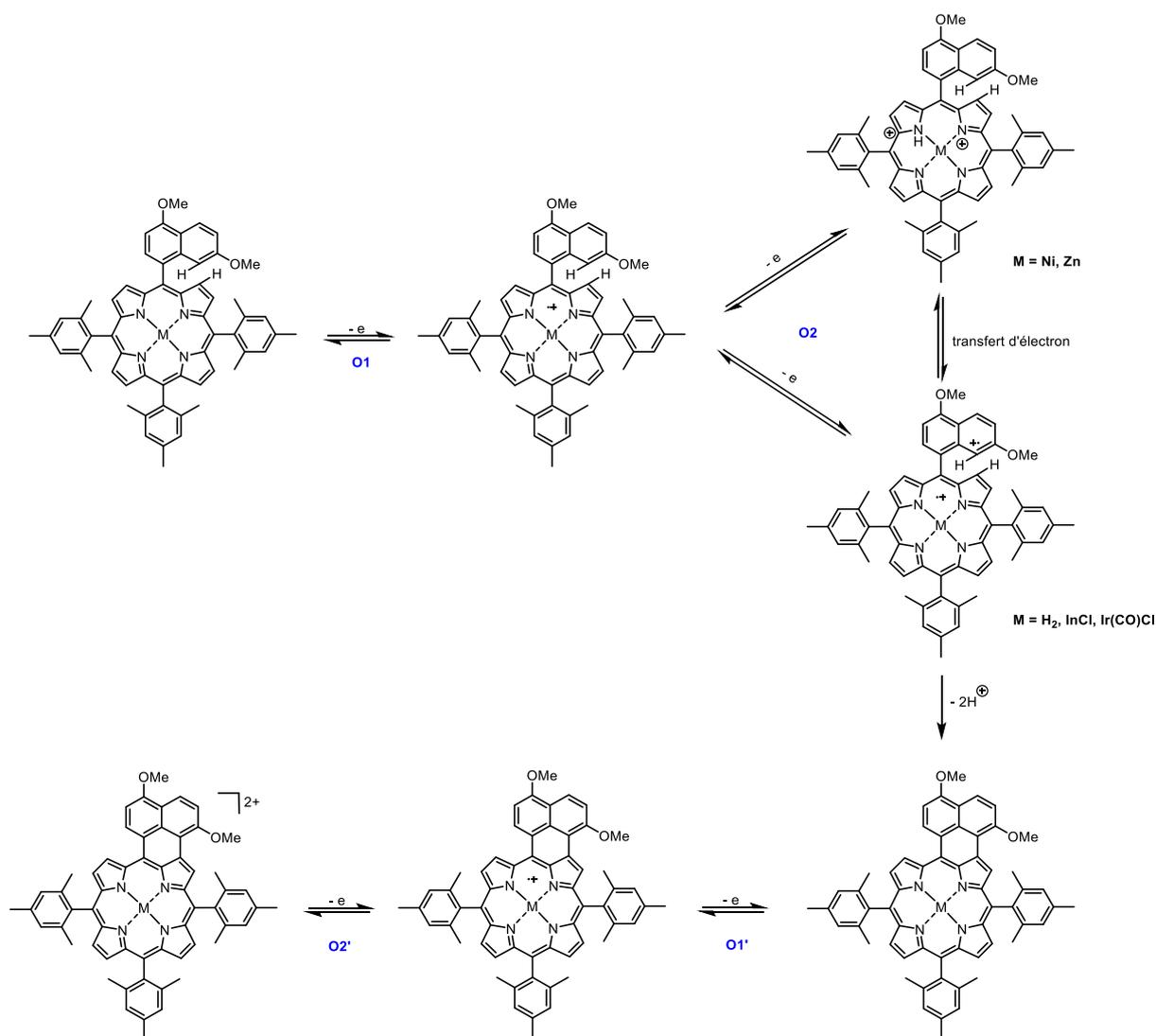


Schéma 55. Proposition de mécanisme pour le couplage oxydant aromatique C-C électrochimique du fragment 4,7-diméthoxynaphtalène-1-yl sur le cœur porphyrinique, adapté des travaux de Kadish et Gryko.^[140,159]

En 2016, Osuka et al. ont décrit la fusion oxydante C-C d'un ou plusieurs groupements 3,5-di-*tert*-butyle localisés en position *meso* avec des porphyrines fonctionnalisées par des groupements électro-attracteurs (nitro, pinacolborane, oxyde de phosphine (Schéma 56). L'oxydation est réalisée avec un large excès d'un mélange de DDQ et de FeCl₃ formant des cycles à 5 chaînons. Cette étude indique que la régiosélectivité de la réaction de couplage est dictée par le caractère électro-accepteur des groupements *meso* fonctionnalisant la porphyrine.^[5] Ainsi, le couplage en position 15 d'un fragment 3,5-di-*tert*-butyle sera d'autant plus favorisé que le groupement R en position *meso* aura un caractère électro-attracteur.

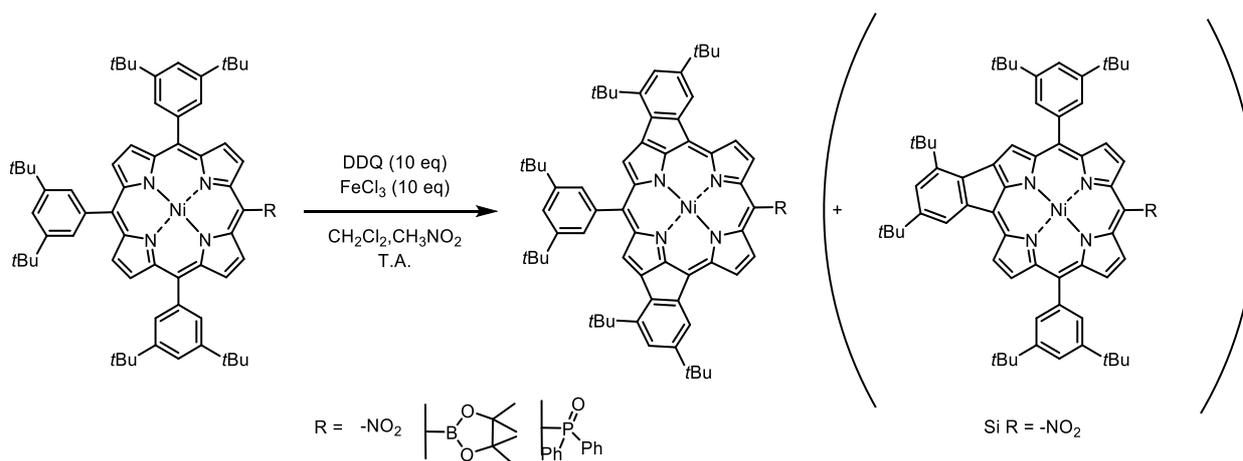


Schéma 56. Fusion régiosélective de fragments phényleène sur une porphyrine.^[5]

Plus récemment encore, en 2018, Chen et ses collaborateurs ont étudié la fusion d'une porphyrine de Ni(II) substituée par des motifs benzo-[m]-tétraphène conduisant à des dérivés porphyrine-nanographènes.^[160] Lors de l'oxydation avec un mélange de DDQ et d'acide triflique (100:1, v/v) de la 5,15-dimésitylporphyrin-benzo[m]tétraphène métallée au Ni(II), huit nouvelles liaisons C-C sont formées. Deux liaisons C-C correspondent à la fusion du dérivé tétraphène sur la porphyrine tandis que les six autres concernent les couplages des cycles benzéniques contenus dans l'unité tétraphène (Schéma 57). La même réactivité est observée lorsque la porphyrine est fonctionnalisée par deux unités tétraphène, conduisant ainsi à une porphyrine extrêmement conjuguée avec formation de seize liaisons C-C. Cette extension de conjugaison induit un effet bathochrome considérable sur les spectres d'absorptions UV-visibles des dérivés obtenus. Ainsi, les longueurs d'onde correspondant au maximum (bandes Q) sont comprises entre 776 nm et 866 nm pour le dérivé contenant une unité tétraphène fusionnée et entre 997 nm et 1176 nm pour le dérivé fusionné avec deux unités tétraphène.

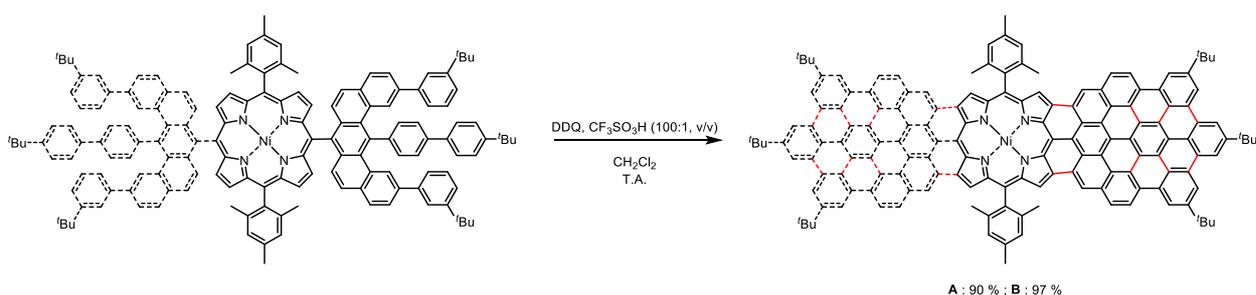


Schéma 57. Fusions C-C multiples d'une unité (traits pleins (A)) ou de deux unités (traits pleins et traits pointillés (B)) tétraphène sur une porphyrine de Ni(II).^[160]

Certains exemples de fusions de porphyrines fonctionnalisées en position *meso* par une amine^[161] ou une arylamine^[162,163] ont été reportés, donnant lieu à la formation d'une^[161–163] ou deux^[162] liaisons C-C (Figure 34).

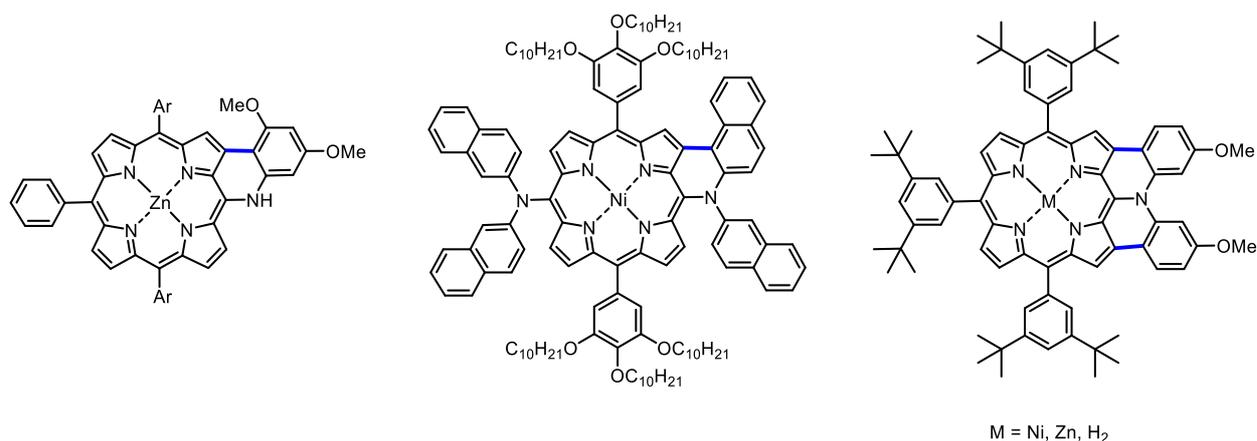


Figure 34. Amino-porphyrines fusionnées obtenues par couplage oxydant intramoléculaire.^[161–163]

Osuka et ses collaborateurs ont montré l'effet de la température sur la réaction de fusion C-C d'un substituant phénoxazine sur une porphyrine de Ni(II) (Schéma 57).^[164] En effet, lorsque la 5-phénoxazino-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine de Ni(II) est oxydée à température ambiante par 10 équivalents d'un mélange équimolaire de DDQ et de FeCl₃, la fusion a lieu entre les deux fragments phénylène en positions 10 et 20 et en positions 12 et 18 de la porphyrine, avec la même régiosélectivité que celle décrite en 2016 (Schéma 58 (A)).^[5] Lorsque cette oxydation est réalisée dans les mêmes conditions mais à 70 °C, l'unique couplage C-C se produit entre la porphyrine et le groupement phénoxazine (Schéma 58 (B)). Cette différence de réactivité peut être expliquée par le fait que lorsque le fragment phénoxazine est oxydé à un électron, il demeure orienté perpendiculairement à la porphyrine, agissant ainsi comme un substituant électro-attracteur favorisant la double fusion en *syn* des motifs phénylène portés en positions 10 et 20. Lorsque la température de réaction est augmentée à 70 °C, la rotation du fragment phénoxazine est facilitée, rendant possible la fusion de ce dernier sur la porphyrine. Le produit correspondant à la double fusion de la phénoxazine (Schéma 58 (C)) sur la porphyrine peut être obtenu par réoxydation du dérivé monofusionné avec 10 équivalents de FeCl₃ à 90 °C.

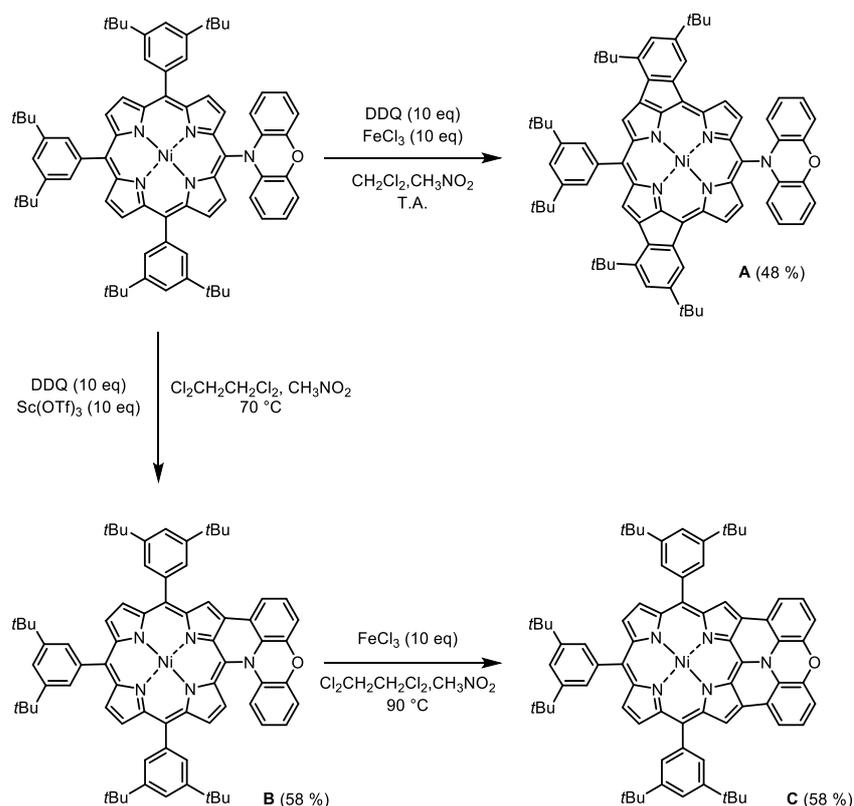


Schéma 58. Effet de la température sur la fusion d'une phénoxazine sur une porphyrine de Ni(II).^[164]

L'extension du système π des porphyrines peut également être réalisée par formation de liaison(s) C-N. Il a été décrit la formation de porphyrines π -étendue en positions β - β par condensation d'une bis-amine sur l'acide formique (Schéma 59 (A))^[165–168], ou par condensation d'une porphyrine 2,3-dione sur le diaminomalonitrile (Schéma 59 (B)).^[169]

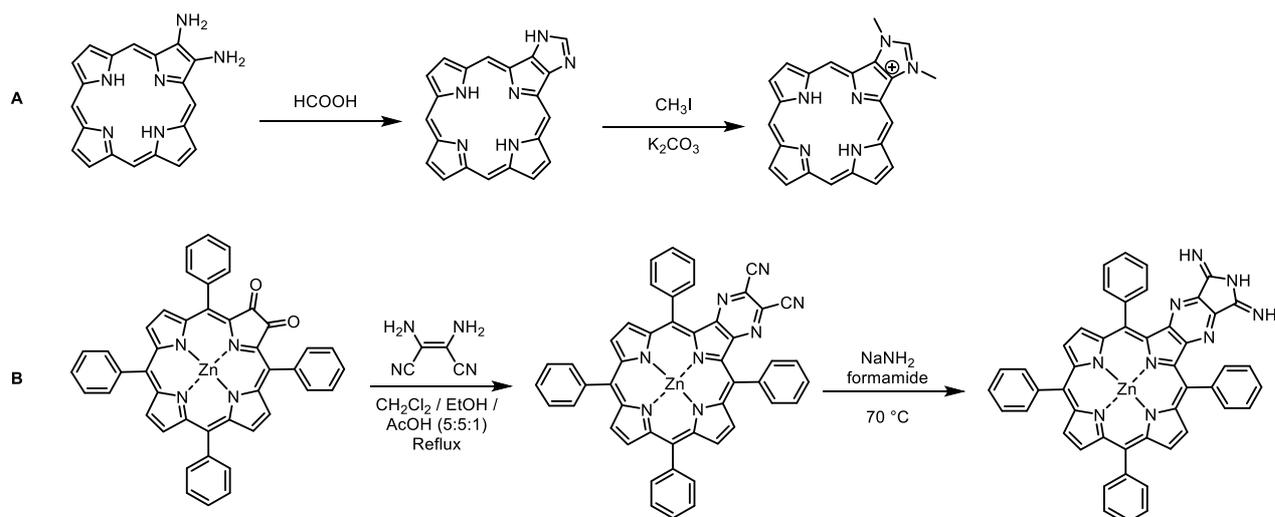


Schéma 59. Synthèses de porphyrines fusionnées en positions β,β par condensation d'amines.^[165–169]

En 2004, le groupe de Ruppert et Callot ont décrit la formation, en conditions réductrices, d'une tétraphénylporphyrine de Ni(II) fusionnée par formation d'une liaison C-N (Schéma 60).^[170] La

réaction de la Ni-TPP fonctionnalisée en position 3 par un groupement nitro avec un excès de triéthylphosphite conduit à une énamine formant un cycle à 6 chaînons entre le phényle porté par la position 5 et la porphyrine. La position β -pyrrolique 2 voisine de l'atome d'azote est initialement un site électrophile (voisine d'une fonction nitro) et devient nucléophile (voisine d'une amine) après la réaction de fusion (Figure 35).

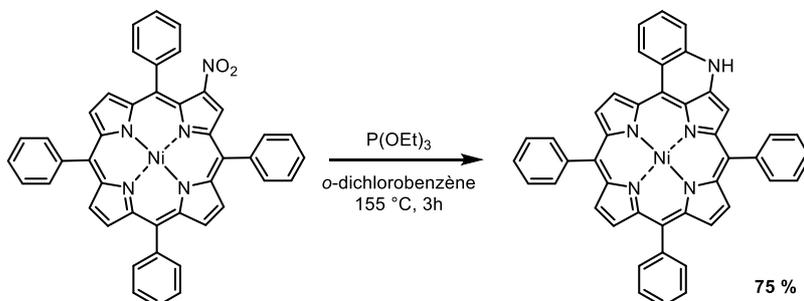


Schéma 60. Fusion de la Ni-TPP sur un de ses fragments phényle par réduction d'un groupement nitro.^[170]

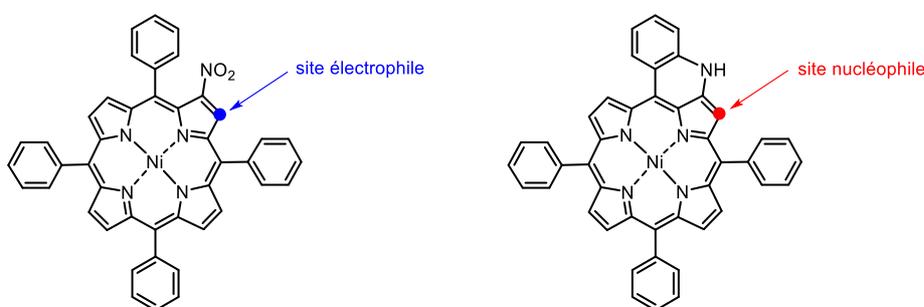


Figure 35. Réactivité de la position 2 de la Ni-TPP en fonction de la fonction portée en position 3.^[170]

En dehors de ces exemples faisant intervenir des amines, aucune réaction de couplage oxydant intramoléculaire permettant d'étendre le système π de porphyrine par formation d'une liaison carbone-azote sur le noyau porphyrinique n'a été décrite.

3.3. Formation de liaisons carbone-azote par couplage oxydant intramoléculaire

La formation de liaisons carbone-azote par couplage oxydant intramoléculaire n'a fait l'objet que de deux études : l'une sur des dérivés du naphthol publiée par Popp en 1972^[171], l'autre rapportée par Yoshida et ses collaborateurs en 2015 portant sur des dérivés de benzoxazoles et de benzothiazoles.^[172]

Dans le cas des dérivés du naphthol (Figure 36), l'électrolyse réalisée au potentiel de première oxydation de chacun des dérivés étudiés conduit à une espèce zwitterionique correspondant à l'attaque de la pyridine sur le radical cation généré par électro-oxydation du naphthol.

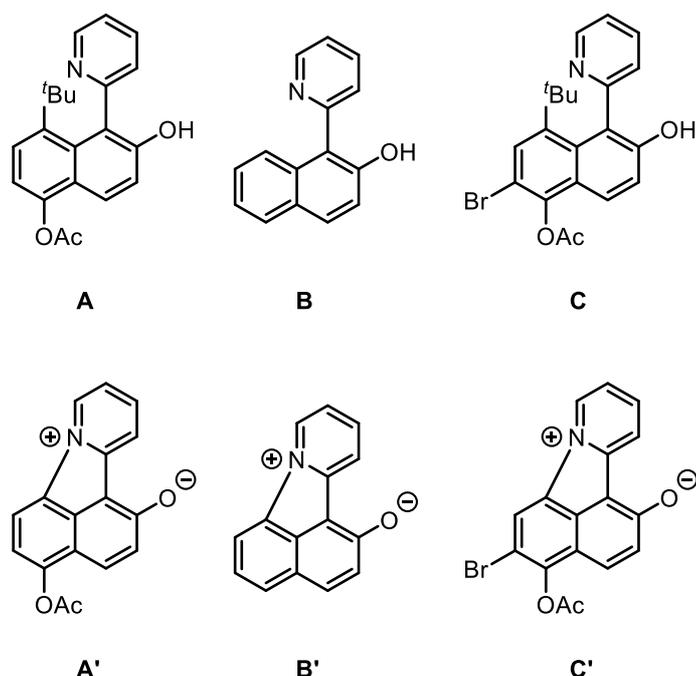


Figure 36. Structures des dérivés du naphthol **A**, **B** et **C** étudiés par Popp en 1972 ainsi que celles des zwitterions **A'**, **B'**, et **C'** correspondant obtenus suite aux électrolyses réalisées à leur potentiel de première oxydation. ^[171]

Les analyses par voltammétrie cyclique des composés **A**, **B** et **C** présentent trois pics d'oxydation entre 1,00 et 2,00 V/ECS et deux pics de réduction, l'un aux alentours de -0,50 V/ECS et l'autre vers -1,30 V/ECS. Ces deux derniers pics de réduction ne sont cependant visibles que lorsque le balayage en réduction est démarré à un potentiel correspondant au premier stade d'oxydation. Le couplage C-N a lieu prioritairement entre l'azote de la pyridine et l'atome de carbone portant le fragment *tert*-butyle donnant naissance aux zwitterions **A'**, **B'** et **C'** avec des rendements respectifs de 40 %, 4 % et 45 %. Ainsi, il est possible de considérer cette réaction comme une substitution nucléophile, initiée par électrochimie. Dans le cas du naphthol substitué uniquement en position 2 par la pyridine (Figure 36 (**B**)) le rendement en produit de couplage est très faible, de l'ordre de 4 %. Le produit majoritaire est le produit de dimérisation (40 % de rendement). Notons également que dans chaque cas, 50 % de produit de départ n'a pas réagi. La différence de réactivité observée pour le composé **B** se justifie par le fait que le radical cation électrogénéré peut dimériser aisément en l'absence de contraintes stériques contrairement aux dérivés **A** et **C** qui sont substitués en positions 5 et 8. (Schéma 61).

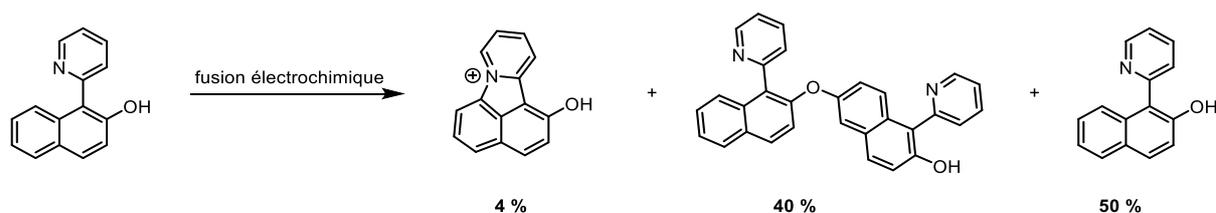


Schéma 61. Réaction de compétition entre la dimérisation du naphthol et le couplage oxydant intramoléculaire de la pyridine sur le naphthol. ^[171]

Un mécanisme a été proposé par les auteurs concernant l'électro-oxydation de ces dérivés du naphthol (Schéma 62).

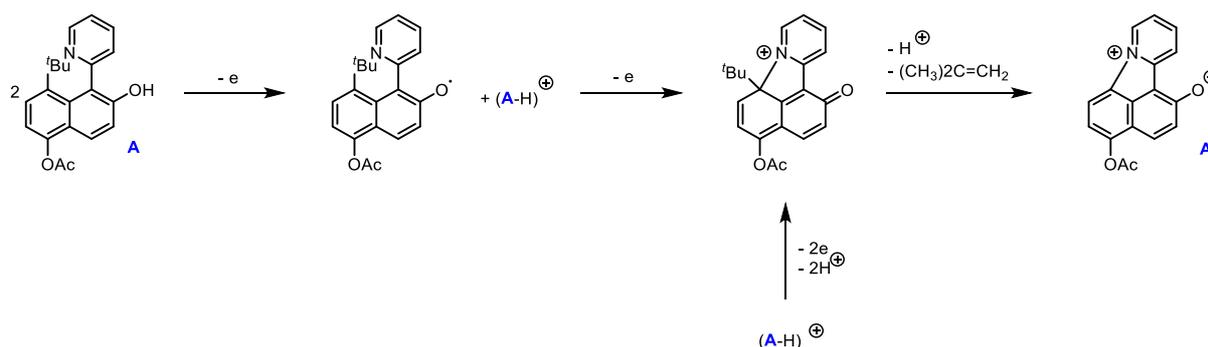


Schéma 62. Mécanisme proposé par Popp pour l'électro-oxydation des dérivés du naphthol.^[171]

Le second et dernier exemple de formation de liaison C-N par couplage oxydant intramoléculaire, publié par Yoshida et ses collaborateurs en 2015, décrit la synthèse de dérivés aminobenzoxazole et aminobenzothiazole.^[172] L'oxydation du dérivé D (Schéma 63), obtenu par couplage entre un phénol et une halogénoxyridine, permet d'obtenir le pyridinium E correspondant. Le produit d'ouverture obtenu après attaque de la pipéridine génère le composé F dont la réactivité est limitée (Schéma 63).

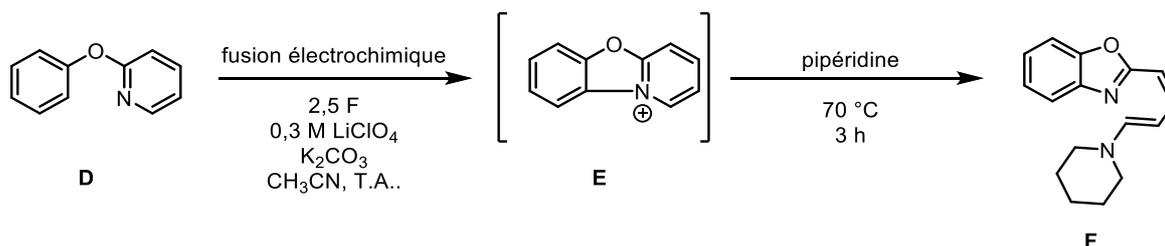


Schéma 63. Fusion électrochimique entre un groupement pyridine et un cycle benzénique suivie par une attaque nucléophile par la pipéridine.^[172]

En revanche, lorsque le phénol est fonctionnalisé par une pyrimidine (G), le produit d'ouverture généré par attaque nucléophile de la pipéridine produit une amine exocyclique I (Schéma 64). La même réactivité est observée pour des dérivés 2-pyrimidylthiobenzenes (Schéma 64).

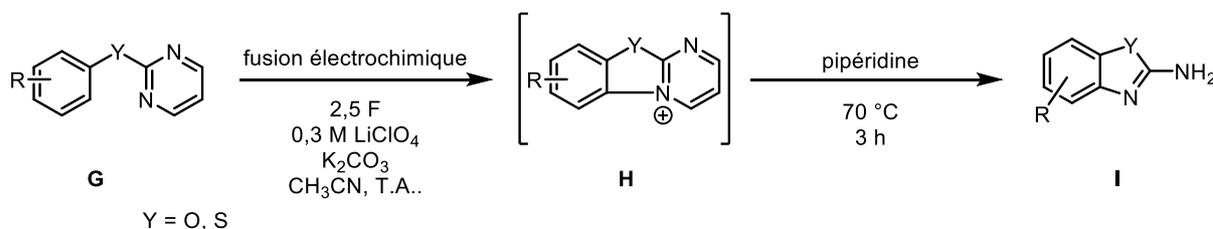


Schéma 64. Réaction de formation d'une amine exocyclique par fusion électrochimique d'une pyrimidine sur des dérivés du benzène suivie par une attaque nucléophile par la pipéridine.^[172]

CHAPITRE 2

**SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES
PRÉCURSEURS À FUSIONNER**

1. Synthèse de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine

Les précurseurs à fusionner présentés dans ce manuscrit ont été préparés à partir de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine (**DTP**).^[173] Cette porphyrine est préparée en deux étapes en partant du pyrrole. Ce dernier est soumis préalablement à une étape de distillation (point d'ébullition théorique = 131 °C, palier observé expérimentalement à 121 °C) afin de le purifier des polymères de pyrrole obtenus lors de son stockage. Le dipyrrométhane est ensuite synthétisé à 100 °C par condensation d'un large excès de pyrrole, utilisé comme solvant, sur le paraformaldéhyde en présence de TFA, sous argon et à l'abri de la lumière (Schéma 65).^[174] Lorsque tout le paraformaldéhyde a réagi, se traduisant visuellement par un milieu réactionnel limpide, de la triéthylamine est ajoutée pour neutraliser le TFA. Après évaporation sous pression réduite de l'excès de pyrrole, le dipyrrométhane est extrait en plusieurs fois du brut réactionnel huileux, avec un mélange d'acétate d'éthyle et de *n*-heptane (20:80, v/v). L'extrait contenant le dipyrrométhane majoritaire, le tripyrrane et le dipyrrométhane *N*-confused est purifié par chromatographie sur colonne de silice (*n*-heptane/CH₂Cl₂/acétate d'éthyle, 7:2:1, v/v).

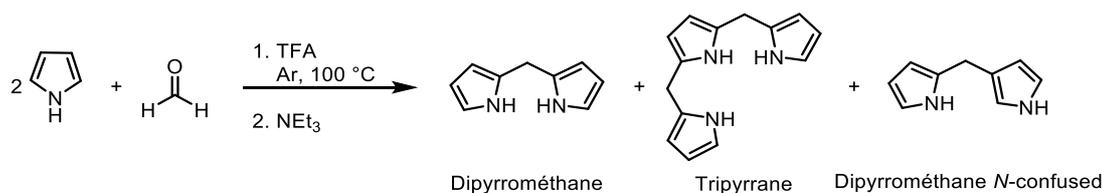


Schéma 65. Synthèse du dipyrrométhane.

La **DTP** est ensuite préparée par condensation d'un mélange stœchiométrique de dipyrrométhane et de *p*-tolualdéhyde, dans le dichlorométhane, en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA), sous argon, à l'abri de la lumière. L'intermédiaire de type porphyrinogène est ensuite oxydé par la tétrachlorobenzoquinone (*p*-chloranile) puis l'acide est neutralisé par la triéthylamine pour donner, après purification sur colonne chromatographique, la **DTP** avec un rendement de l'ordre de 58 % (Schéma 66).

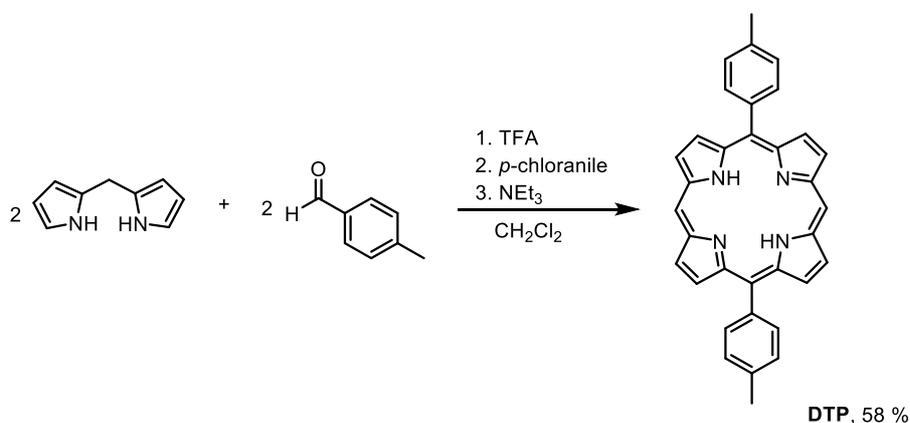


Schéma 66. Synthèse de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine.

Cette méthode, alternative à la réaction d'un 5-*p*-tolylaldipyrrométhane avec le formaldéhyde, présente comme avantage d'offrir un bien meilleur rendement et d'utiliser un dipyrrométhane plus résistant à la décomposition en milieu acide que son dérivé déjà fonctionnalisé en position 5 par le fragment *p*-tolyle.^[173]

La **DTP** a été fonctionnalisée sous sa forme base libre au niveau de ses deux positions *meso* libres et également sur l'une de ses positions β -pyrroliques par la 2-mercaptopyridine (Figure 37 (**9-11**)), la 8-hydroxyquinoline (Figure 37 (**12**)) et la 2-picoline (Figure 37 (**2, 3**)). Pour cela, trois stratégies de synthèse ont été développées : la fonctionnalisation par des réactifs organolithiés, la fonctionnalisation par substitution nucléophile aromatique sur des positions *meso* préalablement bromées et, dans le cas de la fonctionnalisation en position β -pyrrolique, par réaction de couplage croisé catalysée au palladium.

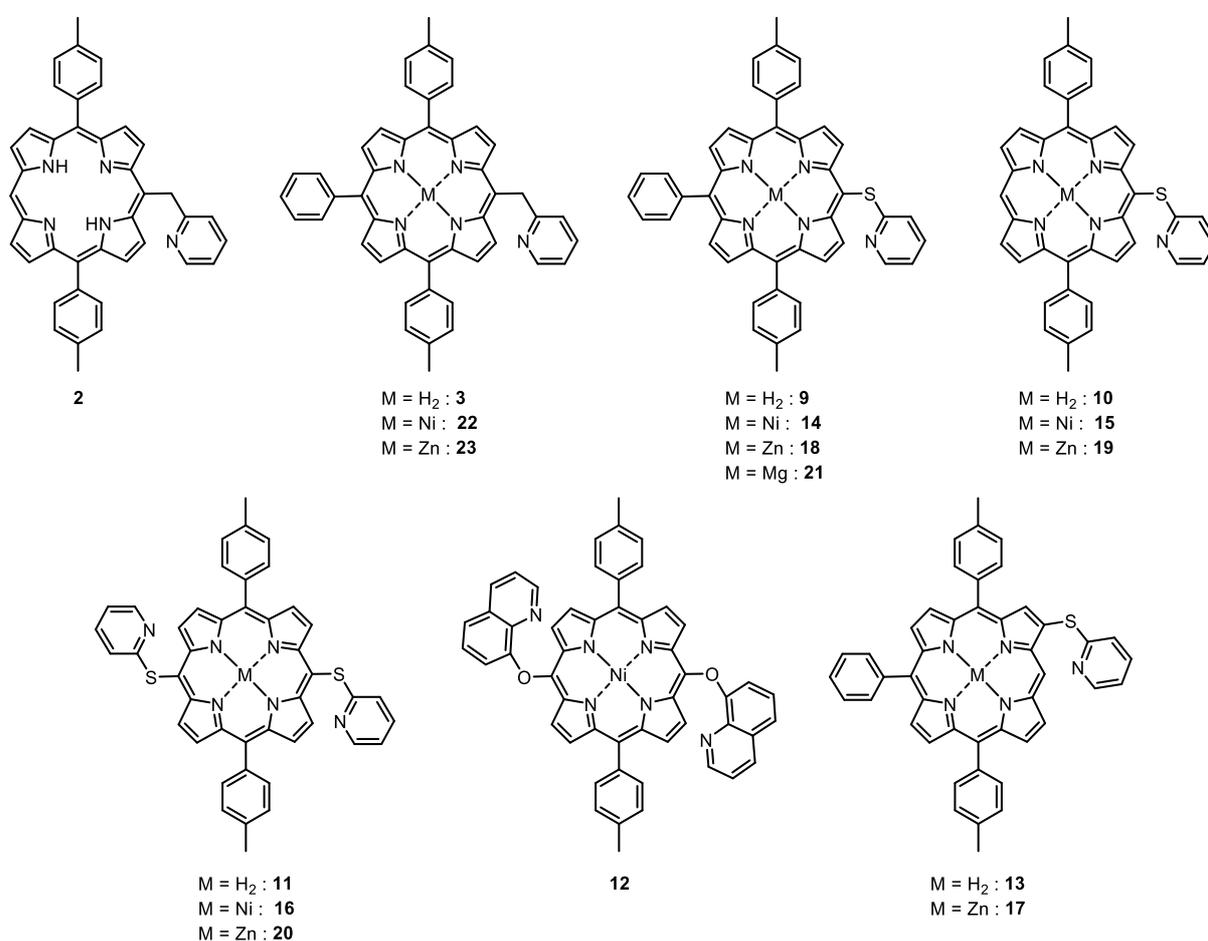


Figure 37. Structures des précurseurs à fusionner synthétisés.

2. Fonctionnalisation par des lithiens

2.1. Phénylation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine

L'introduction d'un substituant phényle en position *meso* de la **DTP** a été réalisée par attaque nucléophile d'un excès de phényllithium sur la porphyrine base libre.^[175] Après hydrolyse, étape primordiale pour éviter la réaction de dimérisation^[47], l'aromaticité de la porphyrine est recouverte par oxydation au DDQ (Schéma 67). La 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine **1** est isolée après une filtration sur alumine permettant d'éliminer l'excès d'oxydant, suivie d'une précipitation au méthanol. La triarylporphyrine est alors obtenue avec des rendements de l'ordre de 90 %. Cette porphyrine n'a plus qu'une position *meso* réactive ce qui permet de réduire la formation de produits secondaires et de simplifier les purifications ultérieures. Par ailleurs, **1** présente une meilleure solubilité en milieu organique comparativement à la **DTP**. Les composés **3**, **9** et **13** (Figure 37) sont issus de la fonctionnalisation de cette porphyrine.

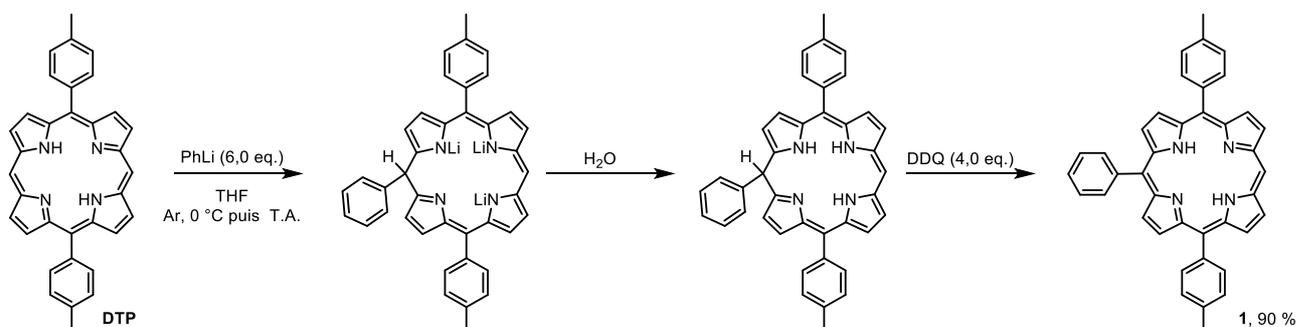


Schéma 67. Synthèse de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine **1**.

2.2. Synthèse de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine **3**

L'objectif initial consistait à synthétiser une porphyrine tétrasubstituée par condensation du pyrrole sur l'aldéhyde produit par oxydation de la 2-(2-hydroxyéthyl)pyridine. Deux conditions expérimentales ont été testées : les conditions de Swern, en utilisant du chlorure d'oxalyle dans le DMSO, et l'oxydation par un oxydant à base de cérium(IV) (Schéma 68).^[176,177] Malgré plusieurs tentatives avec ces deux oxydants, l'étape d'oxydation de la fonction alcool a échoué. L'aldéhyde ciblé peut être en équilibre avec sa forme énoil^[178], ce qui pourrait expliquer les difficultés à isoler/former cet aldéhyde. Etant donné ces résultats peu convaincants, cette voie a été abandonnée.

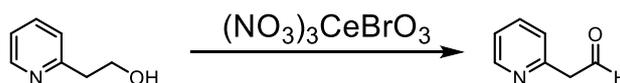


Schéma 68. Oxydation testée sur la 2-(2-hydroxyéthyl)pyridine avec un oxydant à base de cérium(IV).

Une voie alternative repose sur la synthèse d'une porphyrine mono-*meso*-fonctionnalisée par la 2-picoline. La première étape consiste à effectuer une lithiation de la 2-picoline par réaction de cette dernière avec du *n*-butyllithium produisant une solution orange. Le dérivé lithié préparé *in-situ* est utilisé directement en adaptant le volume de brut réactionnel à prélever par rapport à la concentration théorique en 2-picoline lithiée attendue. Ce lithien a ensuite été additionné sur la **DTP** et **1** selon le même protocole que celui décrit précédemment pour l'étape de phénylation.^[47] Les composés **2** et **3** sont ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 41 % et de 63 % (Schéma 69).

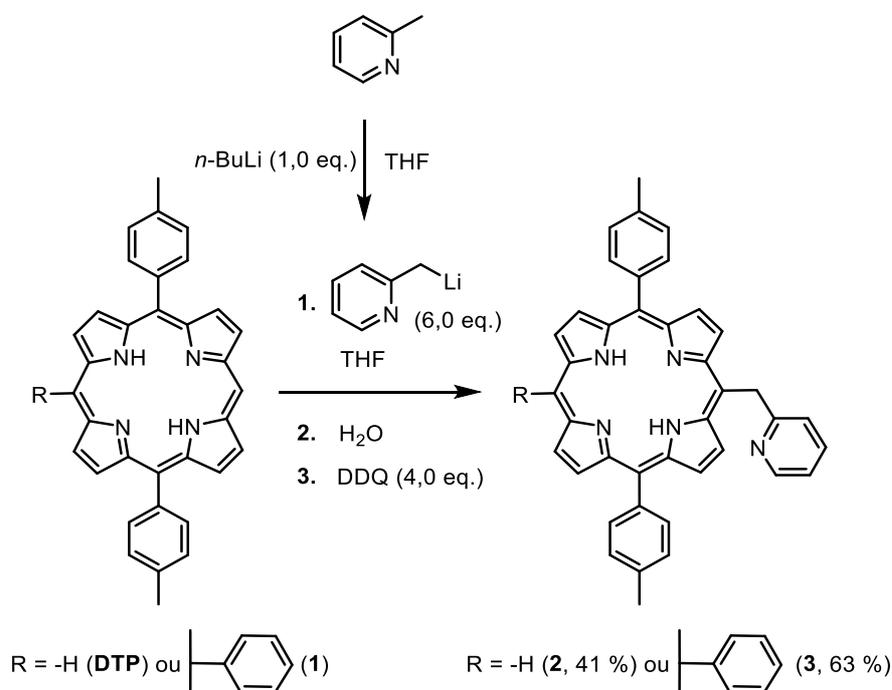


Schéma 69. Fonctionnalisation de porphyrines par le (pyridin-2-ylméthyl)lithium.

En RMN du proton, un fort déblindage des protons -CH₂ de la 2-picoline est observé lorsqu'elle est greffée sur la porphyrine (Figure 38).

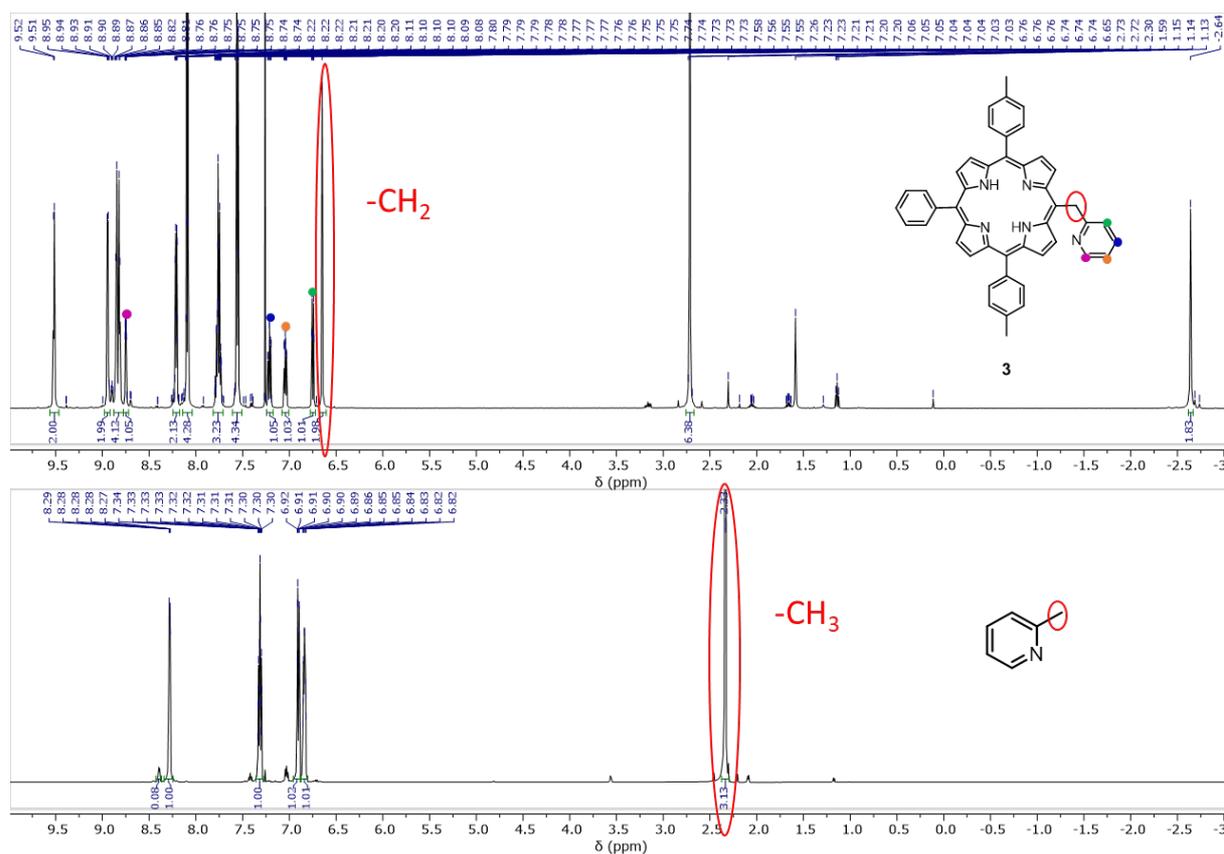


Figure 38. Superposition des spectres RMN ¹H de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine **3** (en haut) et de la 2-picoline (en bas) (CDCl₃, 500 MHz, 298 K).

3. Bromation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine et de ses dérivés

Les composés **9**, **10**, **11** et **12** (Figure 37) ont été obtenus par substitution nucléophile aromatique d'une porphyrine bromée en position(s) *meso* par la 2-mercaptopyridine ou la 8-hydroxyquinoline. Dans le cas de **13** (Figure 37), une réaction de couplage croisé catalysée au palladium entre une porphyrine bromée en position β -pyrrolique et la thiopyridine est nécessaire. Les dérivés de la **DTP** utilisés ont donc dans un premier temps été soumis à une étape de bromation. Les réactions ont été réalisées dans le chloroforme à une température proche de 0 °C en 15 à 20 minutes. La quantité de NBS varie entre 0,8 et 2 équivalents^[55,179,180] en fonction de la porphyrine employée. Les produits bromés ont ensuite été isolés par précipitation au méthanol. Ce solvant permet d'éliminer le succinimide et le bromure d'hydrogène formés. Pour mono-bromer la **DTP** en position β -pyrrolique, une étape préliminaire de silylation régiosélective a été réalisée.

3.1. Monobromation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine en position *meso*

Lorsqu'une quantité stœchiométrique de NBS est employée, la monobromation de la **DTP** en position *meso* n'est pas sélective et donne lieu à la formation des dérivés monobromé et dibromé. Afin de favoriser la formation du produit de monobromation, le NBS a été utilisé en quantité sous-stœchiométrique en faisant réagir la **DTP** avec 0,8 équivalents de NBS. Dans ces conditions, un mélange de **DTP** monobromée **4** (60 %), dibromée **5** (10 %) et non bromée (30 %) est obtenu (Schéma 70). En raison de la faible solubilité de ces porphyrines et de leur faible différence de polarité, il n'a pas été possible de séparer ces différents dérivés sur colonne chromatographique. Ce mélange a donc été utilisé en l'état pour l'étape de substitution nucléophile aromatique.

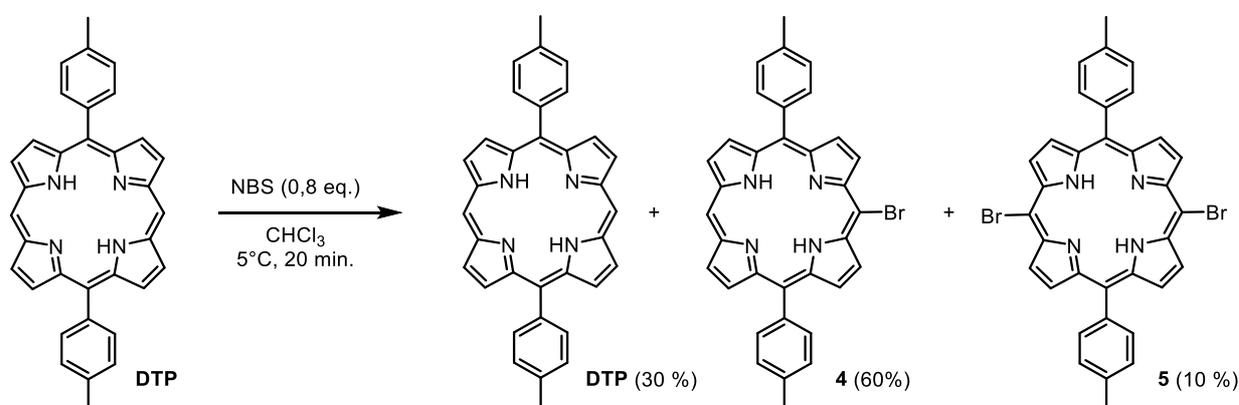


Schéma 70. Mono-bromation de la **DTP** au NBS.

3.2. Dibromation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine en position *meso*

Lorsque la bromation de la **DTP** est réalisée à l'aide de 2,2 équivalents de NBS, la formation de la porphyrine dibromée **5** n'est pas quantitative, même à température ambiante et durant plusieurs heures d'agitation (rendement maximum de 90% environ selon le spectre RMN ¹H du brut réactionnel). La **DTP** a donc été métallée au Zn(II) afin d'augmenter sa richesse électronique dans l'optique de favoriser la réaction de dibromation.^[180] Après 15 minutes de réaction dans le chloroforme en présence de 2 équivalents de NBS et de 4 équivalents de pyridine, la porphyrine dibromée métallée au Zn(II) est formée quantitativement. La pyridine sert à éviter la réaction de démétallation de la porphyrine en captant les protons libérés lors de la bromation. La 5,15-bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine base libre **5** est obtenue après une étape de démétallation en présence d'acide trifluoroacétique (Schéma 71).

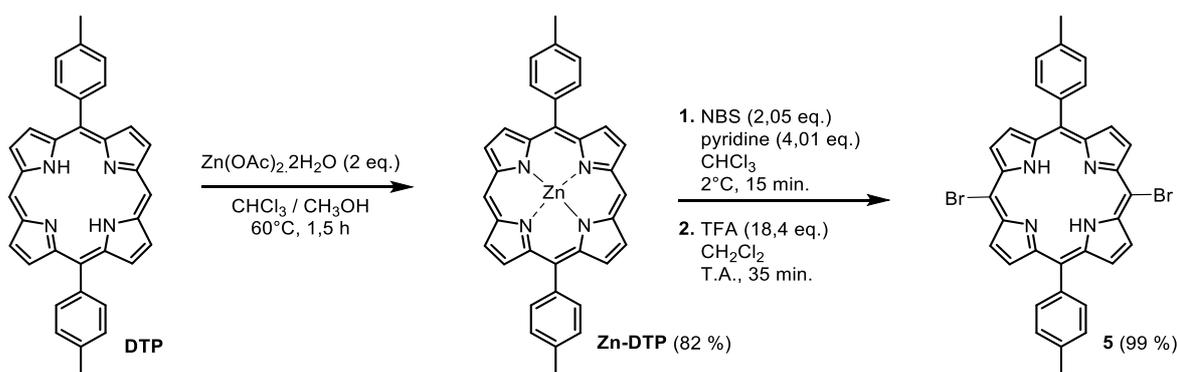
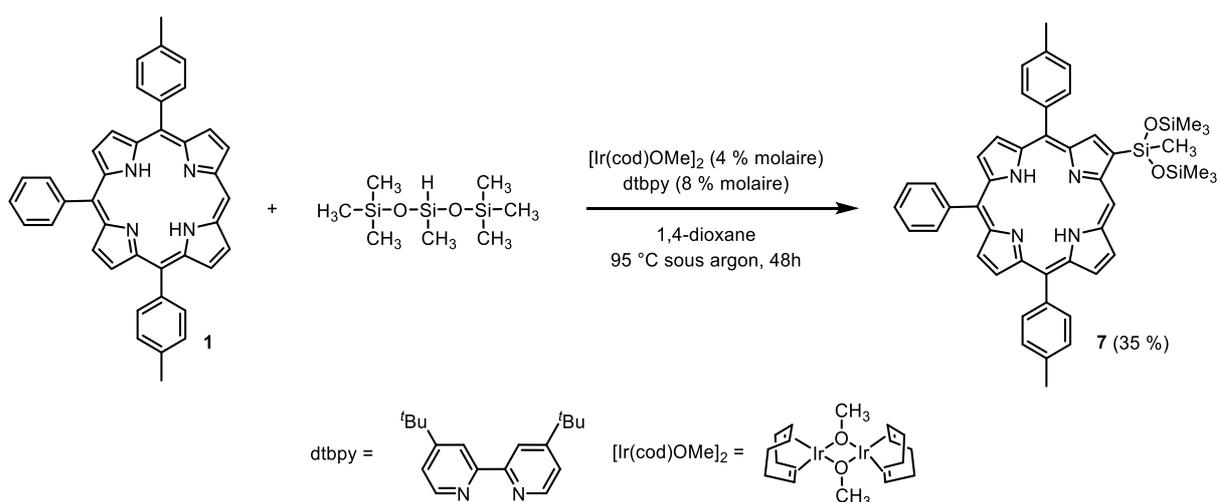


Schéma 71. Dibromation de la DTP.

3.3. Bromation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine en positions *meso* et β -pyrrolique

La 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine bromée en position *meso* **6** est obtenue par réaction de **1** avec 1,2 équivalents de NBS dans le chloroforme. Le dérivé bromé en position β -pyrrolique a quant à lui été obtenu à partir de la porphyrine **1** silylée en position 2. Celle-ci a été préparée par réaction entre **1** et le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane. La réaction est catalysée par un complexe d'iridium, le dimère (1,5-cyclooctadiène)(méthoxy)iridium(I) ($[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$), en présence de 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyle (dtbpy) dans le 1,4-dioxane à 95°C sous argon pendant 48 heures selon les conditions expérimentales décrites en 2016 par Sugita et al. sur d'autres porphyrines trisubstituées en *meso* (**7**, Schéma 72).^[71]


 Schéma 72. Silylation en position β -pyrrolique de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine.

Le spectre RMN ^1H de **7** (Figure 39) révèle la présence de six doublets intégrant pour un proton entre 8,82 et 9,30 ppm correspondant aux protons β -pyrroliques possédant un proton vicinal et un singulet intégrant pour un proton situé à 9,18 ppm, attribué au proton β -pyrrolique voisin de l'atome de silicium. Les signaux des fragments méthyle liés aux atomes de silicium apparaissent sous la

forme de deux singulets à 0,85 et à 0,23 ppm intégrant respectivement pour 3 et 18 protons. Les protons β -pyrroliques et *meso* portés par les positions 3 et 20 de la porphyrine, adjacentes au groupement silylé, subissent un déblindage significatif par rapport à la porphyrine initiale **1**. Ils se retrouvent ainsi situés respectivement à 9,18 et 10,48 ppm pour la porphyrine silylée alors qu'ils étaient situés à 9,05 et 10,21 ppm dans le cas de **1**. Cette observation corrobore celle décrite précédemment par Sugita et al.^[71]

Après avoir testé différentes conditions de purification (Tableau 1), **7** a été isolée par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange toluène/*n*-heptane ((6:4), v/v) permettant de récupérer le produit désiré avec un rendement de 35 %. La porphyrine **1** n'ayant pas réagi est ensuite recueillie à l'aide de dichlorométhane.

Essai de purification	Conditions d'éluion	Résultats
1	acétate d'éthyle / <i>n</i> -heptane (1:7) Dépôt liquide	Mauvaise solubilité du brut réactionnel, aucune séparation observée sur colonne
2	acétate d'éthyle / <i>n</i> -heptane (1:7) Dépôt solide	Précipitation du produit sur la silice au cours de l'éluion, obtention d'un mélange en sortie de colonne
3	dichlorométhane / <i>n</i> -heptane (4:6)	Les produits ne se sont pas séparés sur la colonne
4	dichlorométhane / <i>n</i> -heptane (4:6) avec 2 % de triéthylamine*	Les produits ne se sont pas séparés sur la colonne
5	toluène / <i>n</i> -heptane (6:4) puis 100 % dichlorométhane	Obtention de 2 fractions : F1 : porphyrine silylée F2 : porphyrine de départ

* Les composés protégés par des groupements silylés étant déprotégés en milieu acide, la silice est neutralisée à la triéthylamine pour éviter la perte éventuelle du groupement silylé sur le porphyrine.

Tableau 1. Résumé des conditions de purification par chromatographie sur colonne de silice testées pour la purification de **7**.

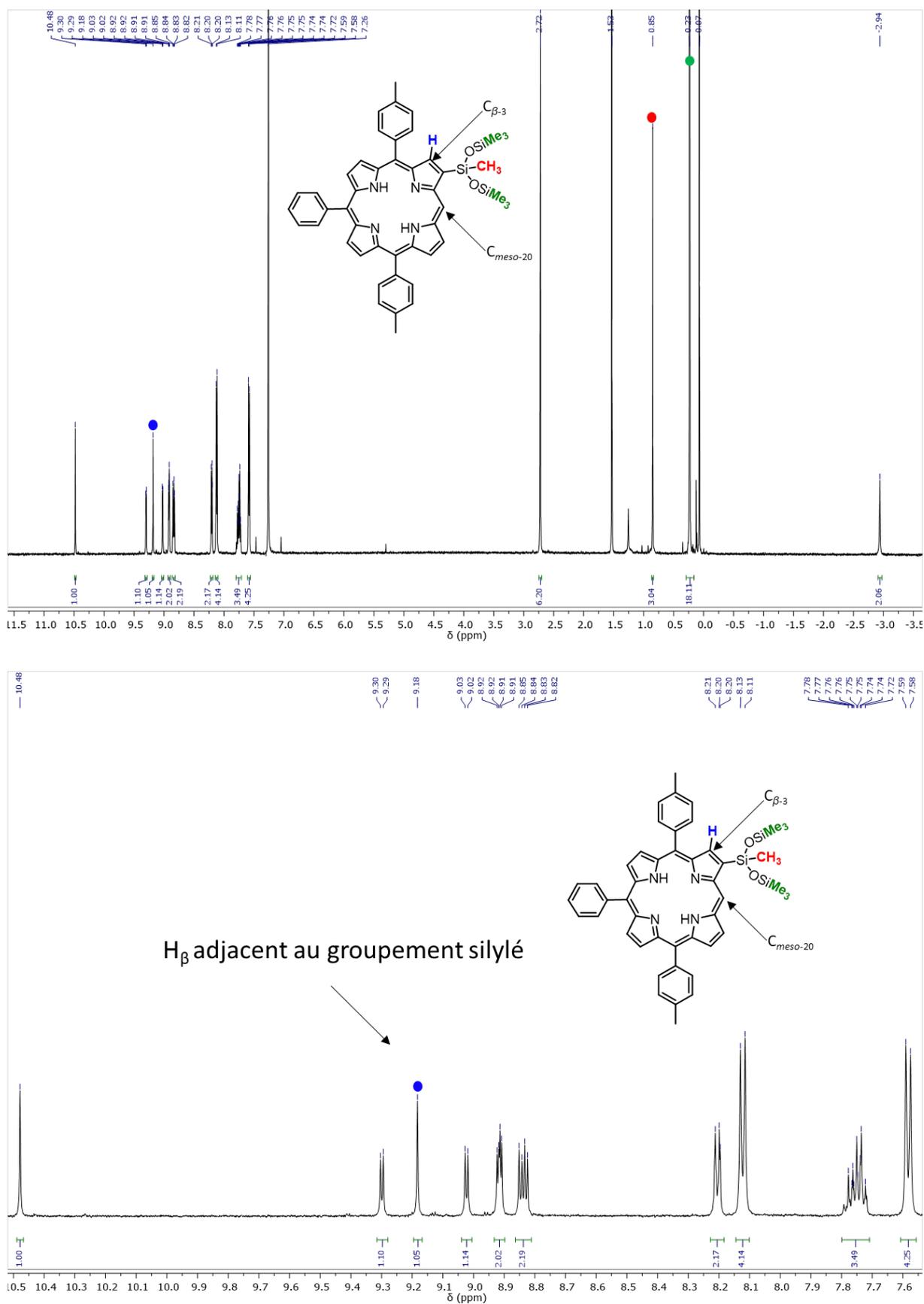


Figure 39. Spectre RMN ¹H de 7 (spectre du haut), avec un zoom sur la partie aromatique (spectre du bas) (CDCl₃, 500 MHz, 298 K).

Bien que les conditions de purification de cette synthèse restent encore à optimiser, cette étape de silylation régiosélective permet de synthétiser une porphyrine monobromée en position β -pyrrolique. Ceci est réalisé par ajout au goutte à goutte d'une solution comprenant 1,1 équivalents de NBS dans le chloroforme à une solution de porphyrine dans le chloroforme refroidie à 0 °C (Schéma 73). Après 30 minutes d'agitation, la 2-bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine **8** est isolée par précipitation du brut réactionnel au méthanol. Cependant, **8** est contaminée par 10 % de **7**. Du fait de la faible solubilité des porphyrines bromées, aucune purification par chromatographie sur colonne de silice n'a été testée. En effet, étant donné que la réaction de formation de **13** (Figure 37) repose sur une réaction de couplage croisé, seule la porphyrine bromée sera amenée à réagir.

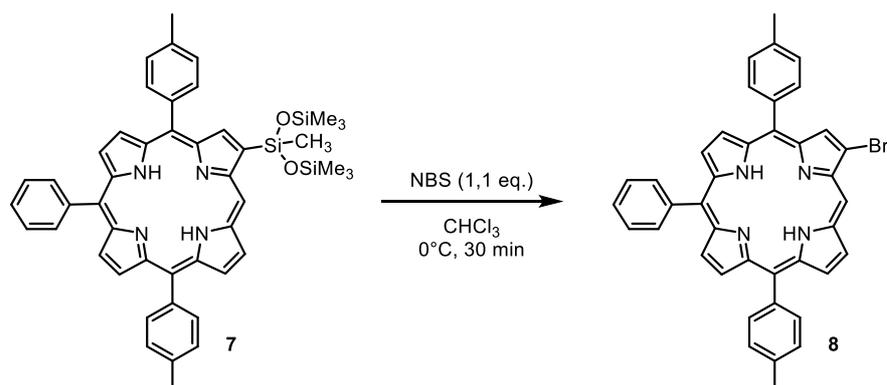


Schéma 73. Synthèse de la 2-bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine **8**.

4. Substitutions nucléophiles aromatiques sur les dérivés bromés de la 10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine

4.1. Substitution nucléophile aromatique par la 2-mercaptopyridine

Les trois porphyrines **9**, **10** et **11** (Figure 37) fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine ont été synthétisées en appliquant un protocole décrit par le groupe de Chen en 2014.^[77] Ces synthèses ont été réalisées dans le DMF anhydre en présence de 1,4 équivalents de 2-mercaptopyridine et de 2 équivalents de carbonate de césium par fonction bromée (Schéma 74). Après avoir dégazé la solution par bullage d'argon, le mélange réactionnel est agité sous argon à 100 °C entre 85 minutes et 6,25 heures en fonction du composé à fonctionnaliser.

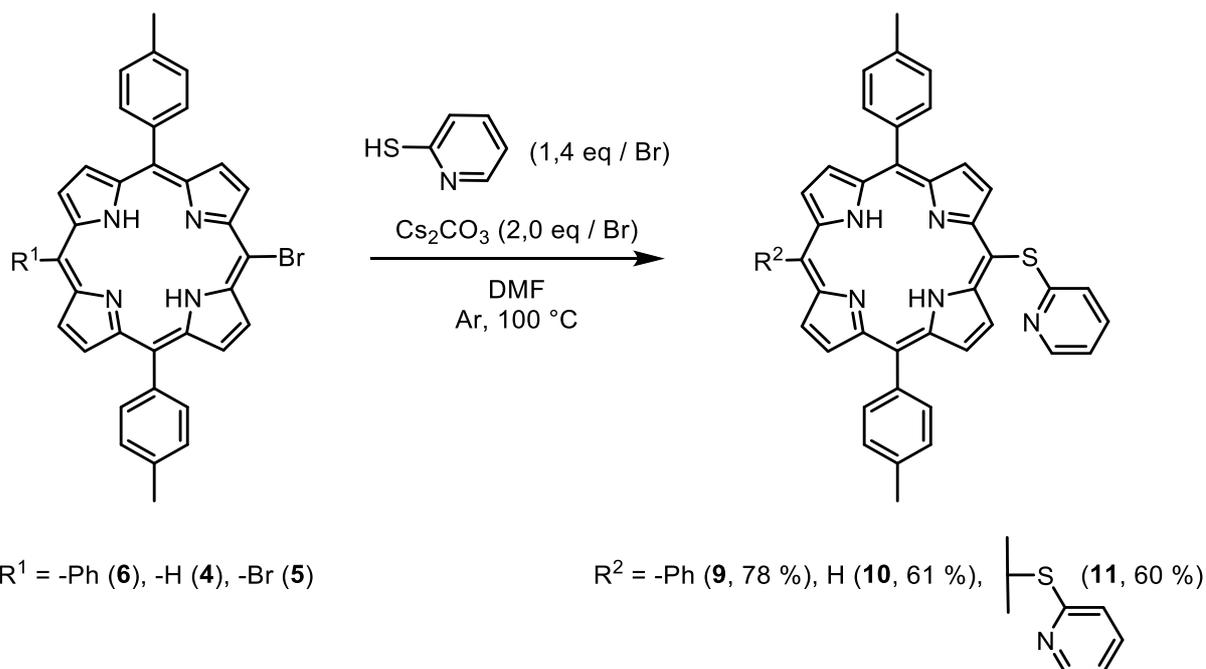


Schéma 74. Fonctionnalisation des dérivés de la **DTP** par la 2-mercaptopyridine.

Dans le cas de la mono-fonctionnalisation de la **DTP** mono-bromée **4**, les quantités de 2-mercaptopyridine et de carbonate de césium ont été adaptées par rapport aux quantités relatives des dérivés monobromé **4** et dibromé **5** obtenus en mélange avec la **DTP**. Deux purifications par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane) ont été nécessaires pour isoler la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine **10** pure. En effet, les dérivés bromés n'ont pas réagi totalement et leur faible solubilité pose problème lors de la purification. Pour la suite de ce paragraphe, le mélange de porphyrines monobromée, dibromée et non bromée sera nommé "mélange initial". Lors de la première purification, trois fractions ont été obtenues, contenant le mélange initial (Fraction A1), le produit de monosubstitution obtenu majoritairement en mélange avec des traces de mélange initial et de porphyrine disubstituée **11** (Fraction A2) et le produit de disubstitution en mélange avec des traces de mélange initial (Fraction A3). Une seconde purification de la fraction A2, réalisée dans les mêmes conditions, a permis d'isoler la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine **10** avec un rendement de 61 %.

La 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine **9** a été purifiée par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane) et isolée avec un rendement de 78 %. Par ailleurs, la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine **11** a été isolée par simple précipitation au méthanol avec un rendement de 60 %.

Des monocristaux de **10** obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de **10** dans le dichlorométhane ont été analysés par diffraction aux rayons X (Figure 40). La liaison $C_{\text{mésO}}-\text{S}$ formée entre la porphyrine et la 2-mercaptopyridine est caractérisée par une distance de 1,785(3) Å et un angle de liaisons $C_{\text{mésO}} - \text{S} - C_{\text{pyridine}}$ de 103,68(17)°.

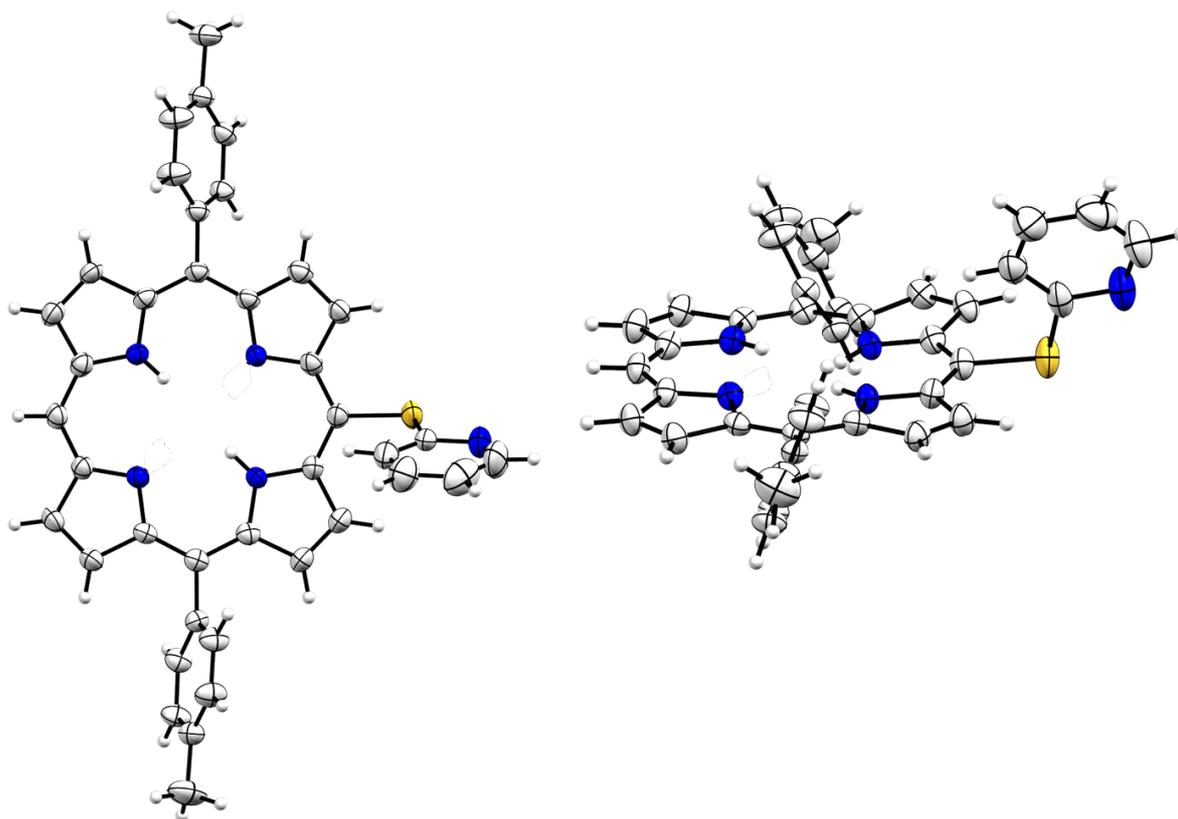


Figure 40. Structure cristallographique de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine base libre **10**. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

L'analyse de la structure de **10** montre diverses interactions entre une unité porphyrinique et deux porphyrines voisines (Figure 41). Deux porphyrines **10** interagissent entre elles par leur N5 porté par la thiopyridine et le proton en position β -pyrrolique C19 du motif voisin, séparant les deux plans de porphyrine d'une distance de 8,277 Å (**A** et **B**, Figure 41 (haut)). L'atome d'azote N4 au cœur du motif **B** interagit avec le proton en C31 (H31) du fragment tolyle situé en position 10 du motif **C** (Figure 41 (bas)) ($d(\text{N4}\cdots\text{H31}) = 2,667$ Å). Enfin, il existe deux interactions entre le proton lié à l'atome de carbone C34 (H34) du fragment tolyle situé en position 10 de **B** et C10 et C11 de la troisième unité **C** dont les distances respectives sont de 2,844 Å et 2,658 Å (Figure 41 (bas)).

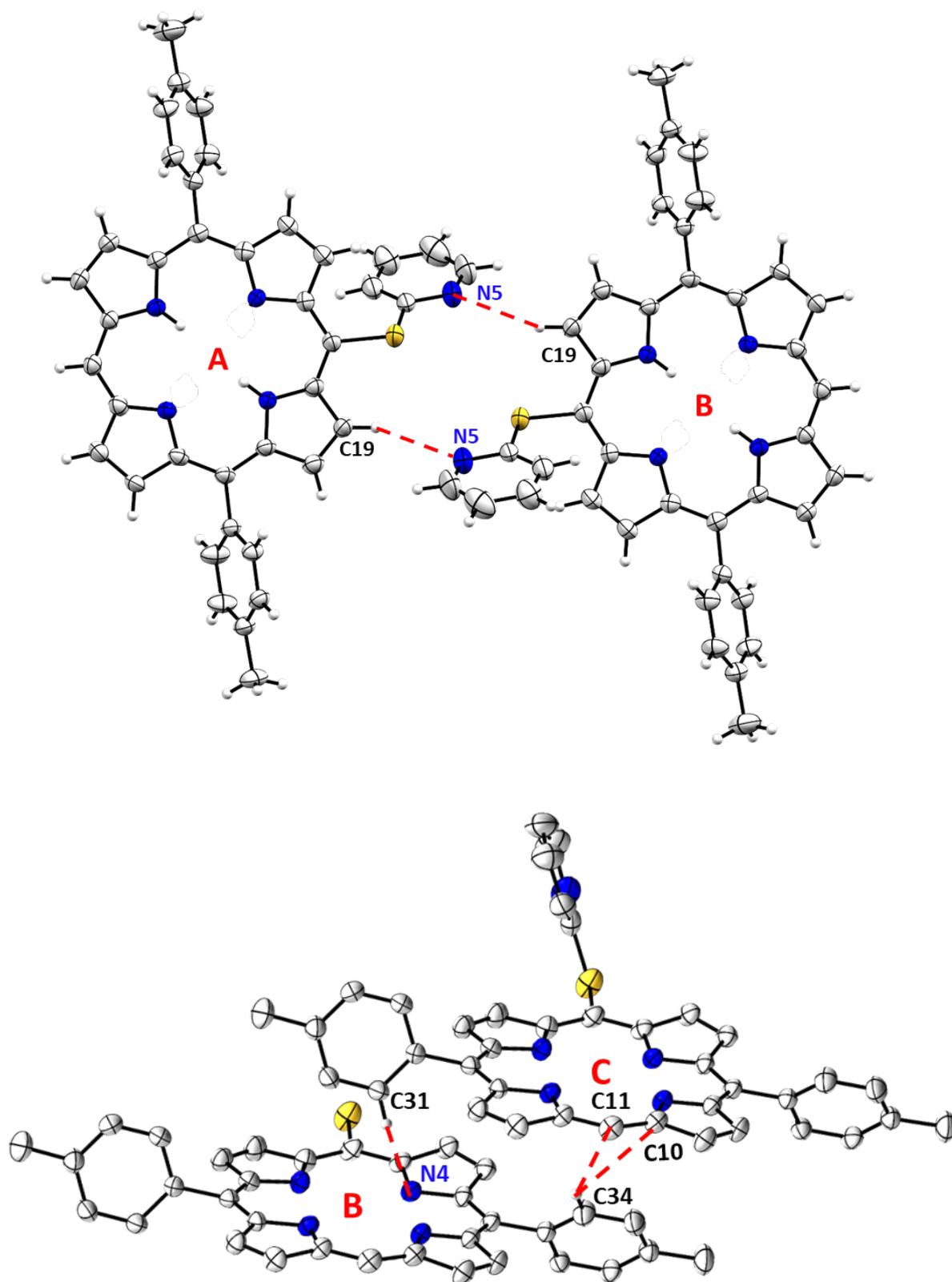


Figure 41. Interactions intermoléculaires entre les porphyrines **A** et **B** (en haut) et entre les porphyrines **B** et **C** (en bas). Pour les porphyrines **B** et **C** au bas de la figure, seuls les deux protons d'intérêt (portés par C5 pour **B** et par C2 pour **C**) et l'atome de soufre pour le motif thiopyridine de **B** ont été conservés pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont représentées au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

Du fait de la proximité avec la porphyrine et des interactions électroniques entre la thiopyridine et le noyau porphyrinique, les signaux correspondant aux fragments thiopyridine pour les complexes **9-11**, situés entre 5,9 et 8,5 ppm, se retrouvent pour certains déblindés et pour d'autres blindés par rapport aux signaux observés pour la 2-mercaptopyridine (situés entre 6,75 et 7,58 ppm) (Figure 42).

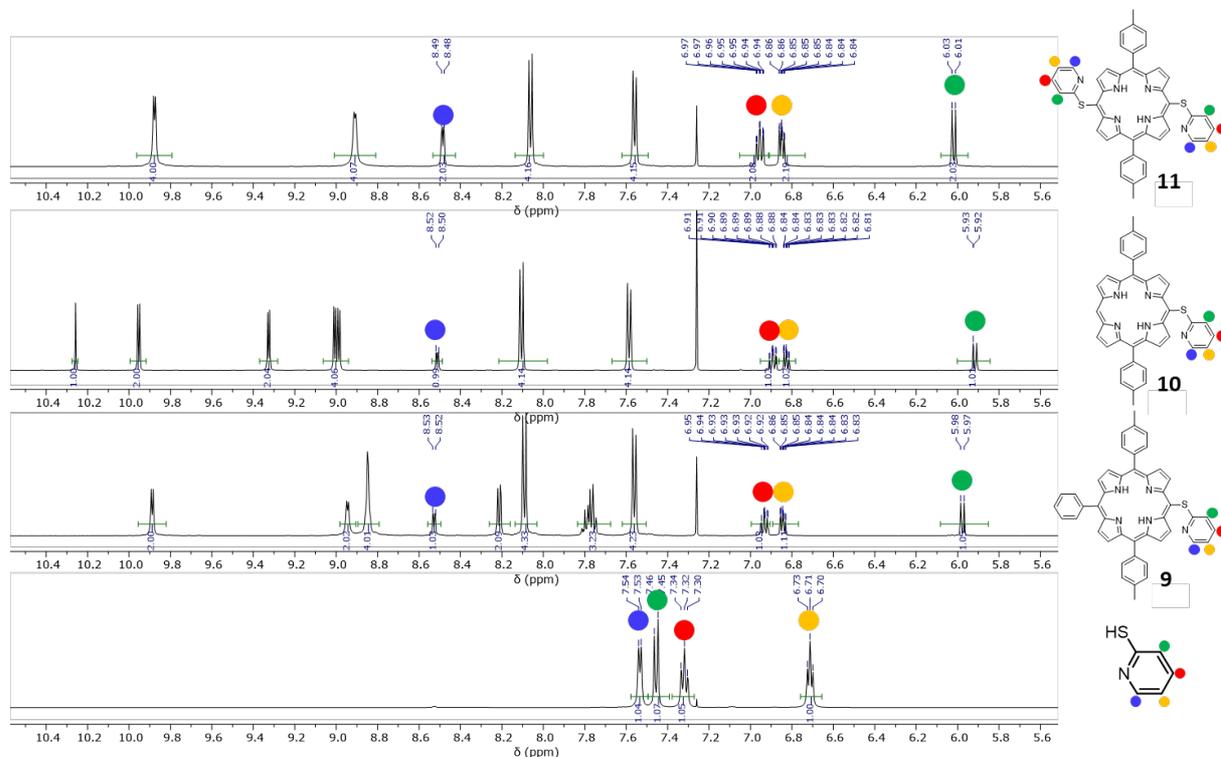


Figure 42. Déplacements en RMN ^1H des signaux de la 2-mercaptopyridine (en bas) et de la mercaptopyridine substituée par différentes porphyrines (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K).

4.2. Substitution nucléophile aromatique par la 8-hydroxyquinoline

La synthèse de la 5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **12** a été réalisée à partir de la 5,15-bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **5-Ni** en suivant le protocole utilisé pour la fonctionnalisation de **4**, **5** et **6** par la 2-mercaptopyridine (Schéma 75).^[77] Le complexe de Ni(II) dibromé **5-Ni**, 2,8 équivalents de 8-hydroxyquinoline et 4 équivalents de carbonate de césium sont chauffés dans le DMF anhydre pendant 70 min. à 100 °C sous argon. La 5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **12** est formée puis isolée avec une pureté satisfaisante par précipitation à l'eau et au méthanol avec 81 % de rendement. Des essais préliminaires réalisés sur la porphyrine base libre ont montré une faible réactivité de la porphyrine vis-à-vis de la 8-hydroxyquinoline. L'insertion du nickel (II) dans la cavité de la porphyrine a pour

effet de la rendre plus électrophile, augmentant ainsi sa réactivité vis-à-vis de la substitution nucléophile aromatique.

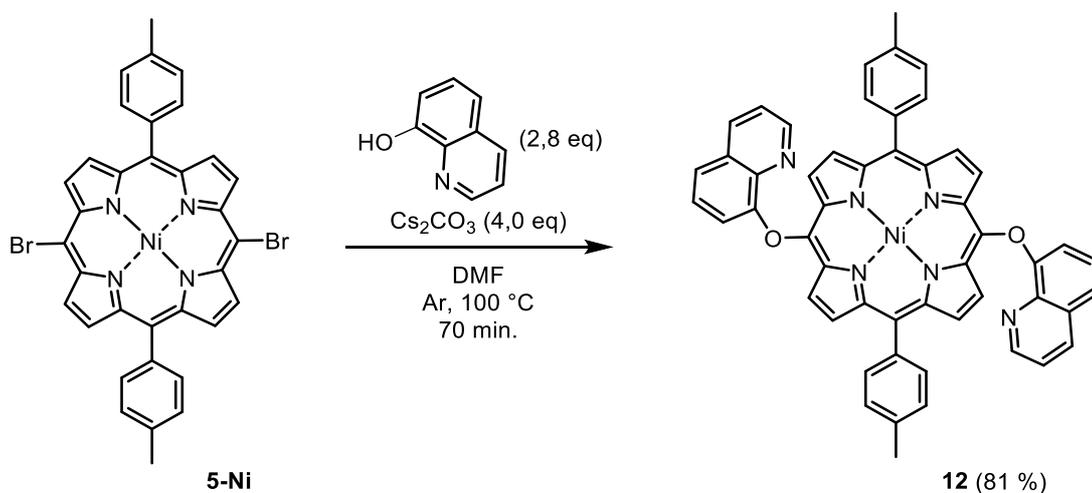


Schéma 75. Synthèse de la 5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II).

5. Fonctionnalisation de la 2-bromo-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine par couplage croisé catalysé au palladium

Afin de comparer l'influence de la nature de la position, *meso* ou β -pyrrolique, où a lieu le couplage C-N sur l'efficacité de la réaction de fusion oxydante, la 2-mercaptopyridine a été introduite sur la position β -pyrrolique bromée de **8** par couplage croisé catalysé au palladium adapté des travaux de Zhang et de ses collaborateurs (Schéma 76).^[59] Ainsi quatre équivalents de 2-mercaptopyridine et de carbonate de césium en présence de 5 % molaire de tris(dibenzylidène)acétone)palladium(0) (Pd₂(dba)₃) et de 20 % molaire de xanthphos sont agités pendant 68 heures, sous argon dans le DMF anhydre à 100 °C. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de silice à l'aide d'un mélange CH₂Cl₂/*n*-heptane (8:2, v/v) permettant d'isoler la 2-(pyridin-2ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine **13** avec 55 % de rendement.

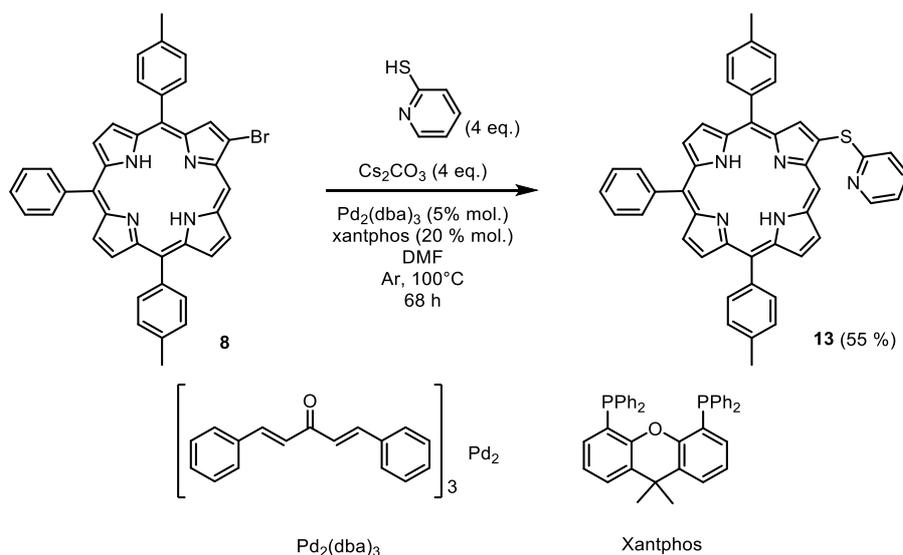


Schéma 76. Introduction de la 2-mercaptopyridine en position β -pyrrolique de la 2-bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine **8** par couplage croisé au palladium.

6. Métallation des précurseurs à fusionner

Les études de fusion des dérivés 2-mercaptopyridine, 8-hydroxyquinoline et 2-picoline ont été réalisées sur des porphyrines métallées au Ni(II) et/ou au Zn(II). La métallation des précurseurs **2**, **3**, **9-11** et **13** a eu lieu en présence de deux équivalents d'acétate de nickel en solution dans le DMF, sous argon à 160°C , ou de deux équivalents d'acétate de zinc en solution dans un mélange de chloroforme et de méthanol à 60°C . La 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine a également été métallée au magnésium(II) pour donner le dérivé **21** afin d'étudier l'influence de la nature du métal sur les propriétés optiques et électrochimiques de la porphyrine non fusionnée. La métallation est réalisée en présence de 40 équivalents de bromure de magnésium et de 80 équivalents de triéthylamine dans le dichlorométhane^[181] (Tableau 2). La métallation est confirmée en RMN ^1H par la disparition du signal situé entre -2 et -3 ppm attribué aux protons des -NH internes de la porphyrine.

Réactif métallique	Solvant	Base	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée de la métallation (h)
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,0 eq.)	$\text{CHCl}_3 / \text{CH}_3\text{OH}$ (65:35)	-	60	1,5
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,0 eq.)	DMF	-	160 sous argon	1 à 4,5
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ (3,0 eq.)	Toluène	-	110	2
MgBr_2 (40 eq)	CH_2Cl_2	Triéthylamine (80 eq.)	Température ambiante	0,5

Tableau 2. Conditions de métallation des précurseurs synthétisés selon le réactif métallique utilisé.

Dans le cas de la métallation au Ni(II), il est intéressant de noter que le choix du sel de nickel dépend de la porphyrine à métaller. L'acétate de nickel(II) se montre efficace pour la métallation des dérivés fonctionnalisés par la 2-mercaptopyridine et la 2-picoline. En revanche, la réaction de métallation est incomplète lorsqu'elle est réalisée sur la 5,15-bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine dans ces mêmes conditions. Elle a été réalisée quantitativement avec de l'acétylacétonate de nickel(II) à 110 °C pendant 2 heures dans le toluène.

Contrairement aux porphyrines métallées au Ni(II), les porphyrines de Mg(II) et dans une moindre mesure les porphyrines de Zn(II) sont sensibles aux traces d'acide. Elles requièrent donc l'utilisation de bases lorsque les réactions dans lesquelles elles sont engagées génèrent des protons. Ainsi la purification des porphyrines de Zn(II) et de Mg(II) nécessite de prendre certaines précautions vis-à-vis de l'acidité de la silice et de solvants tels que le chloroforme et le dichlorométhane (neutralisation de la silice par la triéthylamine et utilisation de 1 % de triéthylamine dans le mélange d'éluant utilisé).

Les porphyrines de Zn(II) et de Mg(II) sont généralement coordonnées par un ou deux ligands axiaux. Dans le cas des porphyrines étudiées, l'atome d'azote du groupement 2-mercaptopyridine ou 2-picoline peut coordiner l'ion métallique d'une deuxième porphyrine, formant ainsi des oligomères/polymères de coordination en solution et/ou à l'état solide. Ce phénomène est notamment visible sur la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** (Figure 43). Chaque unité porphyrinique est en contact avec deux autres porphyrines par coordination d'une thiopyridine sur le cation métallique d'une porphyrine voisine, formant des trimères de coordination. Le complexe **20** est caractérisé par un angle $C_{\text{mésso}}-\text{S}-C_{\text{thiopyridine}}$ de 106,15(16)° pour le motif thiopyridine non coordonné tandis que l'angle est plus fermé (103,19(14)°) pour le motif thiopyridine coordonné sur le Zn(II) d'une porphyrine voisine. Les longueurs de liaisons $N_{\text{pyrrole}}-\text{Zn}$ sont du même ordre que celles décrites dans la littérature pour des porphyrines de Zn(II), comprises entre 2,060(3) et 2,074(3) Å.^[182-184] La liaison de coordination formée entre l'azote du motif thiopyridine et le Zn(II) d'une seconde porphyrine est quant à elle plus grande (2,223(3) Å). Cette dernière valeur, supérieure à celle correspondant à la coordination d'une pyridine extérieure sur la TPP^[183] ou d'un motif pyridinyle d'une porphyrine de Zn(II) sur le métal d'une deuxième unité porphyrinique^[182] laisse présager des interactions moins fortes entre la thiopyridine et le Zn(II) dans le cas de nos complexes. En accord avec les interactions des motifs pyridinyle sur la tétra(4-pyridyl)porphyrine de Zn(II) reportés par Lipstman et Golberg en 2009^[182], seule une des deux thiopyridines portées par **20** est impliquée dans une coordination sur le Zn(II) d'une porphyrine voisine.

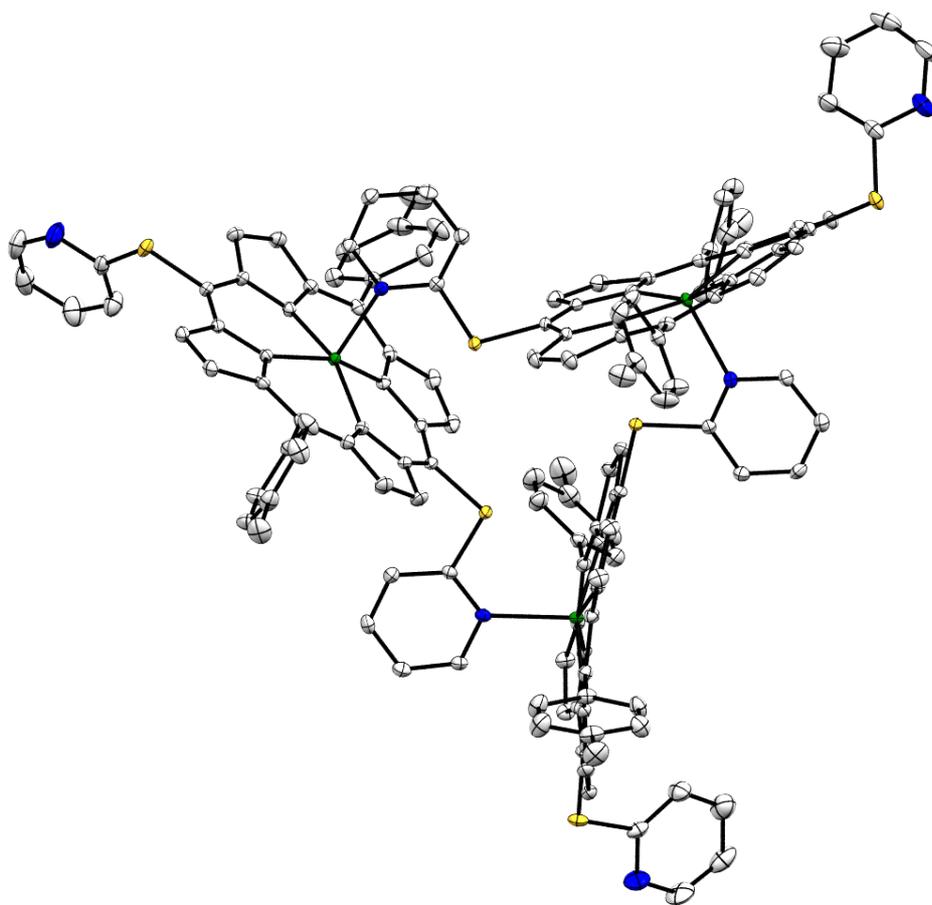


Figure 43. Structure cristallographique du trimère de coordination de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20**. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules de solvant résiduel ont été masqués pour une meilleure visibilité des interactions entre les fragments thiopyridine et le Zn(II). Les ellipsoïdes sont représentées au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

Pour le suivi des réactions, les caractérisations RMN de ces deux types de complexe (porphyrines de Zn(II) et de Mg(II)) ont été réalisées dans l'acétone deutérée en présence d'une faible quantité de pyridine deutérée. Cette dernière va coordonner les atomes de Zn(II), limitant ainsi la formation des polymères de coordination, souvent gênants lors de l'analyse.

Les structures cristallographiques de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14** et de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **15** ont également été résolues (Figure 44). Les liaisons $C_{meso}-S$ formées entre la porphyrine et la 2-mercaptopyridine sont caractérisées par des distances de 1,772(2) Å pour **14** et de 1,779(3) Å pour **15**. Les angles de liaisons $C_{meso}-S-C_{pyridine}$ sont de 103,01(11)° pour **14** et de 101,48(15)° pour **15**.

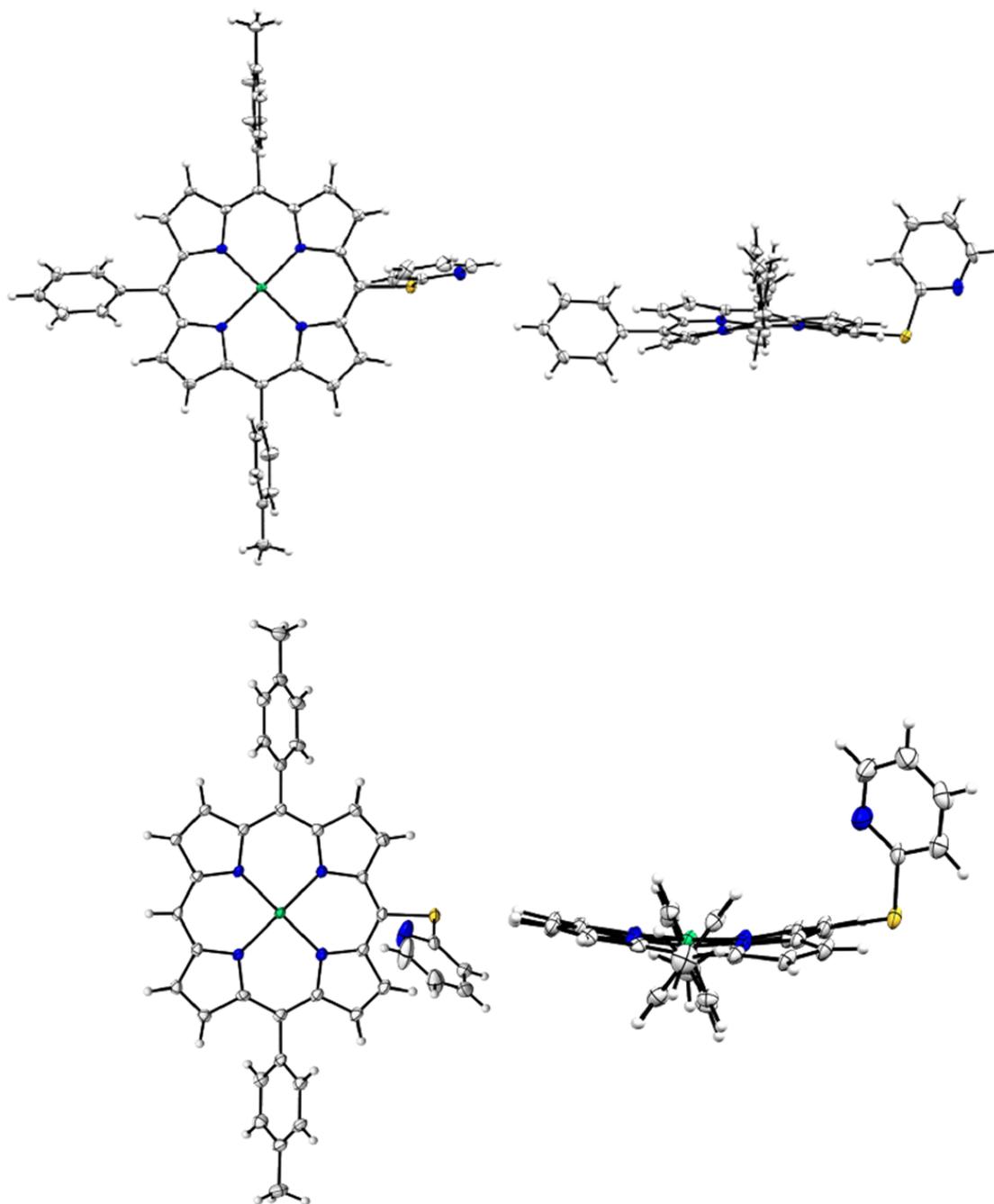


Figure 44. Structures cristallographiques de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni^(II) **14** (en haut) et de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni^(II) **15** (en bas). Les ellipsoïdes sont représentées au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

7. Caractérisation électrochimique des précurseurs synthétisés

Les dérivés **12** et **14** à **23**, métallés au Ni(II) au Zn(II) et au Mg(II) ont été étudiés par voltamétrie cyclique dans le CH₂Cl₂ 0,1 M TBAPF₆. L'ajout d'un équivalent de pyridine sur les complexes de Zn(II) et de Mg(II) augmente de façon considérable leur solubilité confirmant à nouveau la formation effective de polymères de coordination en solvant non coordonnant (Figure 45). Les analyses

voltamétriques ont donc été réalisées en présence d'un équivalent de pyridine préalablement séchée sur tamis moléculaire pour ces composés. Les valeurs de potentiels de réductions et d'oxydations sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3).

Composés	Potentiels de réduction (V vs ECS)			Potentiels d'oxydation (V vs ECS)				
	Red 3	Red2	Red 1	Ox 1	Ox 2	Ox 3	Ox 4	Ox 5
12	-	-	-1,42	0,84	1,06	1,58	1,92	-
14	-	-1,77	-1,24 (70)	1,03	1,17 (50)	1,35 (100)	-	-
15	-	-1,77	-1,28 (130)	1,04	1,14 (130)	1,37	-	-
16	-1,80	-1,66	-1,14 (140)	1,13	1,24	1,28 (180)	1,34 (190)	-
17	-	-	-1,54 (100)	0,59 (110)	0,82 (120)	1,08 (90)	1,65	1,90
18	-	-1,70	-1,44 (90)	0,66 (80)	0,80 (120)	1,19	1,71	-
19	-	-1,88	-1,44 (90)	0,73	0,95	1,22 (160)	1,44	1,55 (70)
20	-	-1,74	-1,29 (90)	0,80	0,92	0,95 (240)	1,26 (180)	2,14
21	-	-1,86	-1,56	0,66	0,83	1,07	1,28	-
22	-	-	-1,50 (130)	0,85	0,94 (80)	1,25 (100)	1,71	1,95
23	-	-	-1,61 (110)	0,52 (90)	1,04	1,31	1,93	-

Tableau 3. Valeurs des potentiels de réductions et d'oxydations des métalloporphyrines synthétisées mesurés par voltamétrie cyclique. Pour les composés **17-21** et **23**, métallés au Zn(II) ou au Mg(II), les mesures ont été effectuées en présence de pyridine (1 eq.). Dans le cas des systèmes irréversibles, les valeurs mesurées correspondent aux potentiels de pics E_{pa} (en oxydation) et E_{pc} (en réduction). Dans le cas des systèmes pseudo-réversibles, les valeurs de $E_{1/2}$ ont été reportées ainsi que la différence de potentiels de pics qui est donnée entre parenthèse $|E_{pa} - E_{pc}|$ en mV. ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt $\varnothing = 1$ mm (pour **14**) et 2 mm (pour **12**, **15-23**), $v = 100$ mV.s⁻¹).

Les porphyrines étudiées révèlent trois à cinq oxydations et présentent une à trois réductions dans le domaine des potentiels accessibles. A l'exception des dérivés **17**, **18**, et **21-23** pour lesquels le pic de première oxydation est pseudo-réversible, les précurseurs analysés présentent un pic de première oxydation irréversible, aux alentours de 1,00 V. L'irréversibilité du pic de première oxydation pour chacun de ces composés indique que le radical cation généré est ensuite impliqué dans une réaction chimique. Etant donné le mécanisme réactionnel décrit pour le couplage intermoléculaire C-N entre des dérivés de type pyridine et une porphyrine,^[87,185] il paraît envisageable de réaliser le couplage intramoléculaire C-N entre le dérivé de la pyridine périphérique et la porphyrine en appliquant le potentiel de première oxydation du complexe. Ceci est un point positif à relever par rapport aux couplages oxydants intramoléculaires C-C où la réaction chimique a lieu après la deuxième oxydation de la porphyrine pour former une espèce dicationique et donc requiert un potentiel d'oxydation plus élevé. Lorsqu'elle est fonctionnalisée par deux dérivés de la pyridine, (composés **12** et **16**), la deuxième étape d'oxydation de la porphyrine est également irréversible, indiquant alors la possibilité d'une deuxième fusion sur le noyau porphyrinique

En accord avec les résultats de la littérature,^[31,32] les complexes métallés au Zn(II) et au Mg(II) sont oxydés à des potentiels plus faibles par comparaison à leurs analogues métallés au Ni(II) (Figure 48). Pour les complexes de Zn(II) qui seront ensuite amenés à être fusionnés, l'ajout de pyridine permet d'améliorer la solubilité de la porphyrine et déplace le premier potentiel d'oxydation vers les potentiels moins positifs. Ainsi, la production de radicaux cations impliqués dans la réaction de fusion sera facilitée pour ces complexes puisqu'elle nécessitera l'application de potentiels encore plus faibles. Dans le cas particulier de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **23**, l'ajout de pyridine a pour effet de rendre la première oxydation de la porphyrine réversible, laissant présager une réaction de fusion difficile (Figure 45).

Composé **23** seul

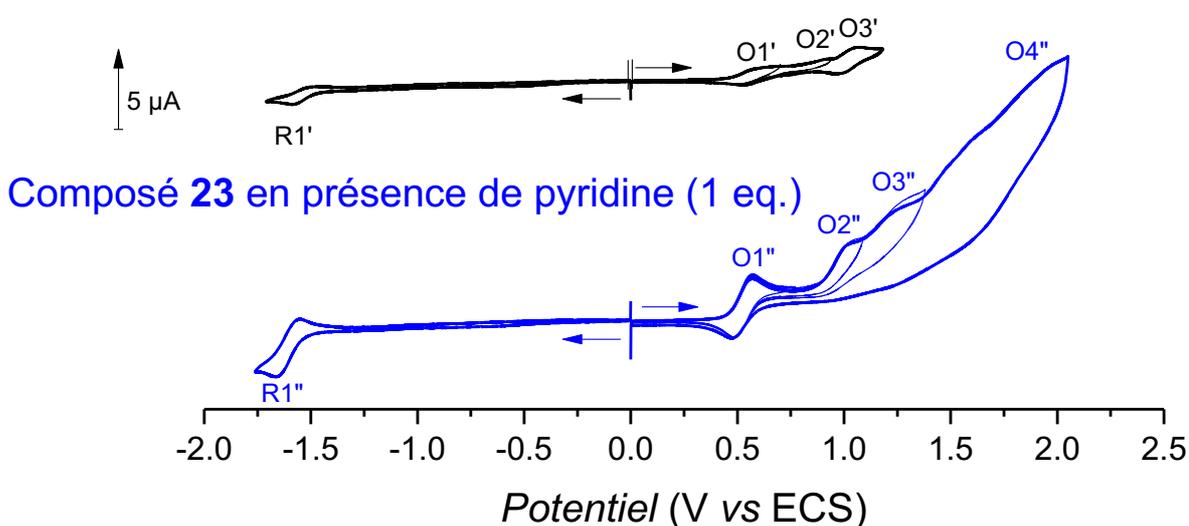


Figure 45. Voltammogrammes obtenus lors des analyses de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine métallée au Zn(II) **23** seule en solution (en noir) et en présence d'un équivalent de pyridine séchée sur tamis moléculaire (en bleu), ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF_6 , électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

L'exploitation de ces valeurs de potentiels pour les onze précurseurs à fusionner (Tableau 3) montre une influence à la fois de la substitution et du métal inséré dans le cœur porphyrinique sur la facilité à oxyder la porphyrine. En accord avec la littérature^[31,32], la comparaison des potentiels de première oxydation des composés **14**, **18** et **21** (Figure 46) d'une part puis **22** et **23** d'autre part permet d'établir le classement suivant en terme de potentiels d'oxydation des porphyrines synthétisées (P) : P-Mg(II) < P-Zn(II) < P-Ni(II). En revanche, la facilité à réduire les porphyrines suit l'ordre suivant : P-Ni(II) > P-Zn(II) > P-Mg(II).

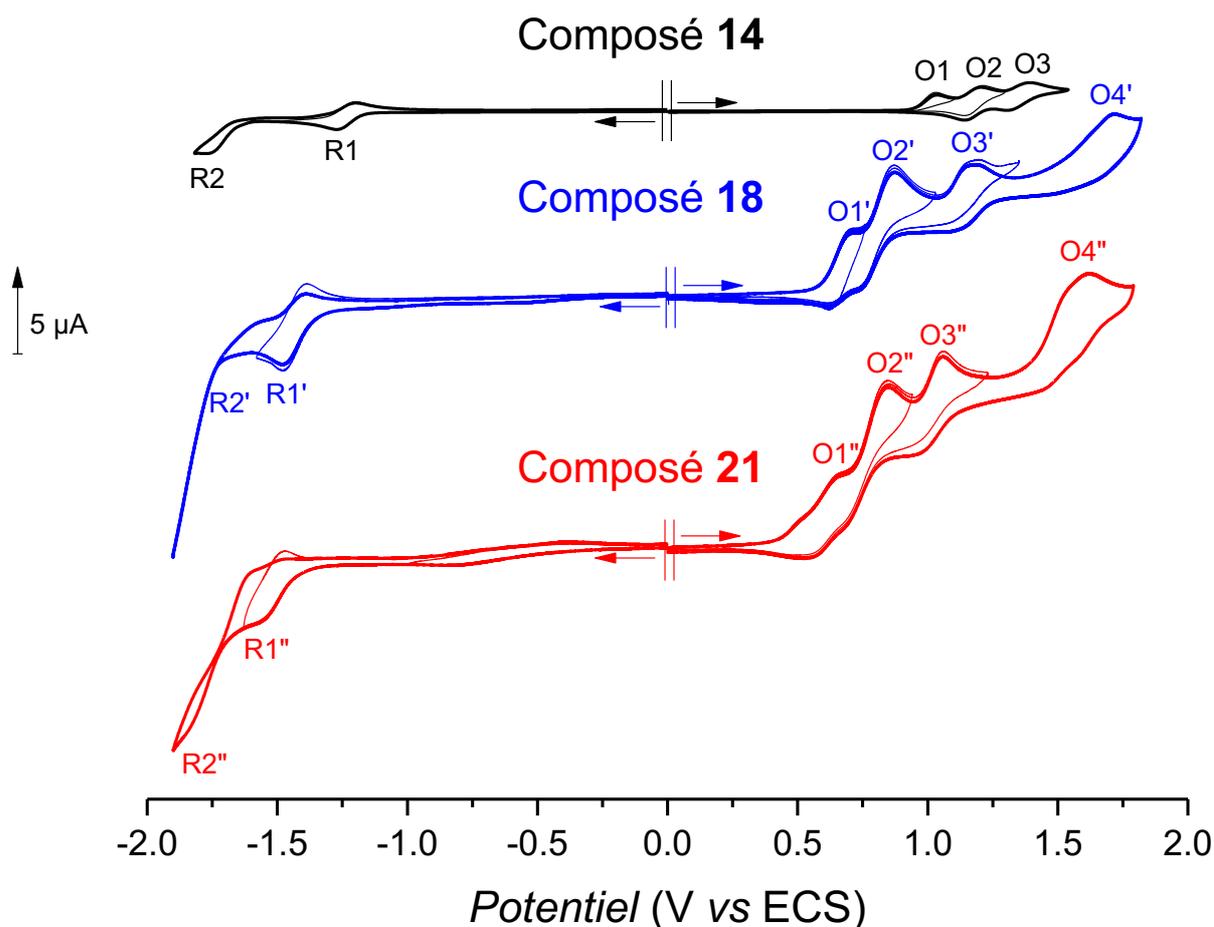


Figure 46. Voltammogrammes obtenus lors des analyses de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine métallée au Ni(II) **14** (en noir) au Zn(II) **18** en présence d'un équivalent de pyridine séchée sur tamis moléculaire (en bleu) et au Mg(II) **21** également en présence d'un équivalent de pyridine séchée sur tamis moléculaire (en rouge) ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF_6 , électrode de travail : Pt $\varnothing = 1$ mm pour **14** et 2 mm pour **18** et **21**, $v = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La substitution ne semble pas avoir une grande influence sur l'écart de potentiel entre une porphyrine de Ni(II) et une porphyrine de Zn(II). En effet, les écarts calculés sont de 300 mV pour les porphyrines **22** et **23** substituées par la 2-picoline et de 330 mV pour les composés **14** et **18** fonctionnalisés par la 2-mercaptopyridine. En revanche, pour un métal donné, l'influence du substituant sur le noyau porphyrinique peut être soulignée par comparaison des potentiels de première oxydation des composés **14** (1,03 V) et **22** (0,85 V) d'une part puis **16** (1,13 V) et **12** (0,84 V) d'autre part. Ainsi, les complexes fonctionnalisés par la 2-picoline et la 8-hydroxyquinoline sont plus faciles à oxyder que ceux fonctionnalisés par la 2-mercaptopyridine. Ceci pourrait s'expliquer par la plus grande richesse électronique et le plus grand caractère donneur de la 8-hydroxyquinoline et de la 2-picoline par rapport à la 2-mercaptopyridine. Enfin, pour la série de porphyrines de Ni(II) fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine (**14**, **15** et **16**), alors que les composés **14** et **15** substitués par un seul motif thiopyridine ont un potentiel de première oxydation quasiment identique, l'ajout

d'une deuxième thiopyridine a pour effet de rendre l'oxydation un peu plus difficile (de l'ordre de 100 mV) (Figure 47).

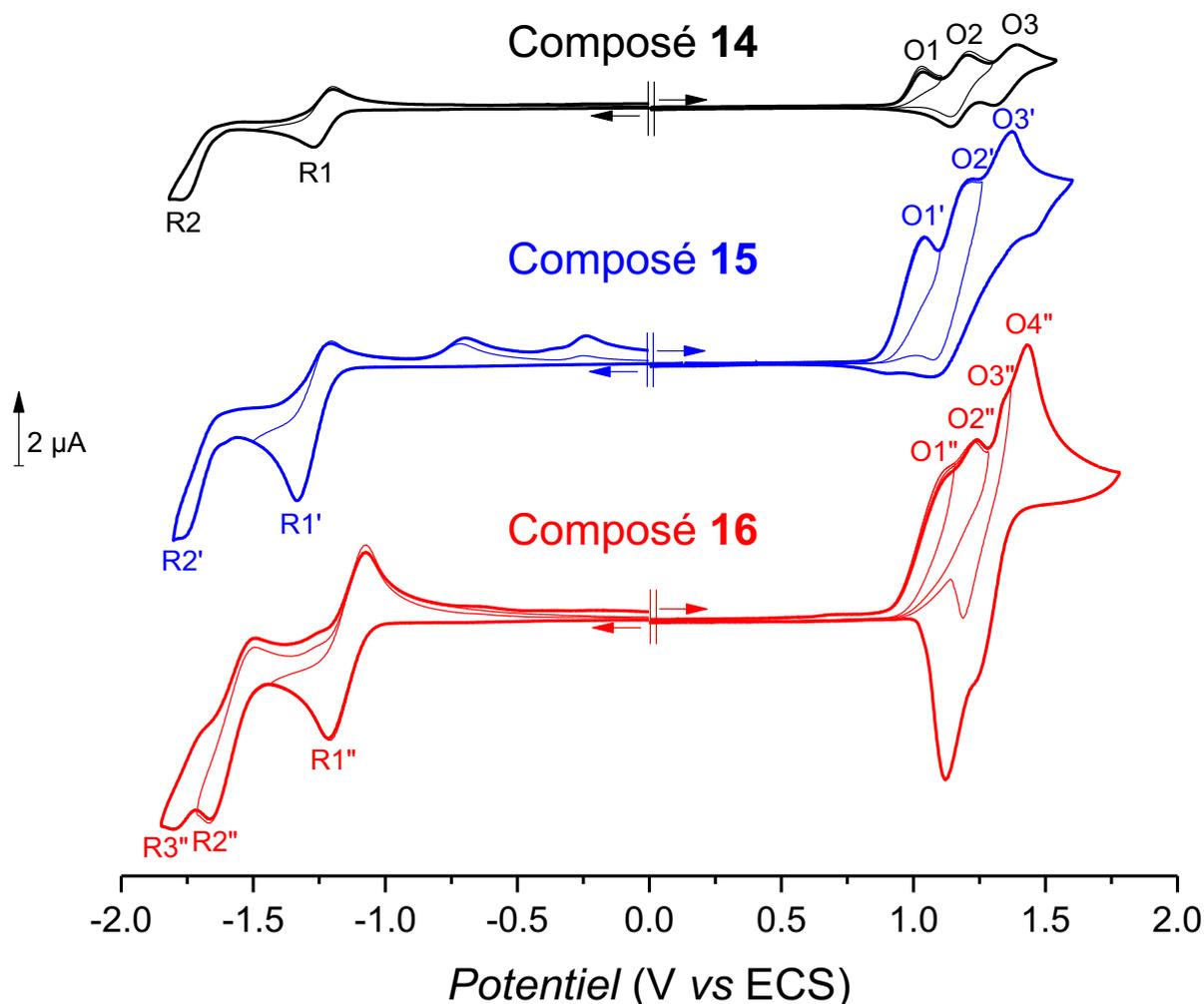


Figure 47. Voltamogrammes cycliques obtenus lors des analyses des 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14** (en noir), 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) **15** (en bleu) et 5,5-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) **16** (en rouge) ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt $\varnothing = 1$ (courbe noire) et 2 mm (courbes bleu et rouge), $v = 100$ mV.s⁻¹).

Les précurseurs à fusionner présentés dans ce manuscrit ont ensuite été engagés dans des réactions de fusion C-N. L'efficacité du couplage oxydant intramolécule C-N sera évaluée en fonction du / des nucléophile(s) périphérique(s) et de la nature du complexe porphyrinique.

CHAPITRE 3

FUSION DE PORPHYRINES PAR COUPLAGE OXYDANT C-N INTRAMOLÉCULAIRE

Dans ce chapitre seront présentées les études de fusions réalisées sur les dérivés de la DTP fonctionnalisée par les fragments 2-mercaptopyridine, 2-picoline et 8-hydroxyquinoline, par voies électrochimiques et chimiques (Schéma 77).

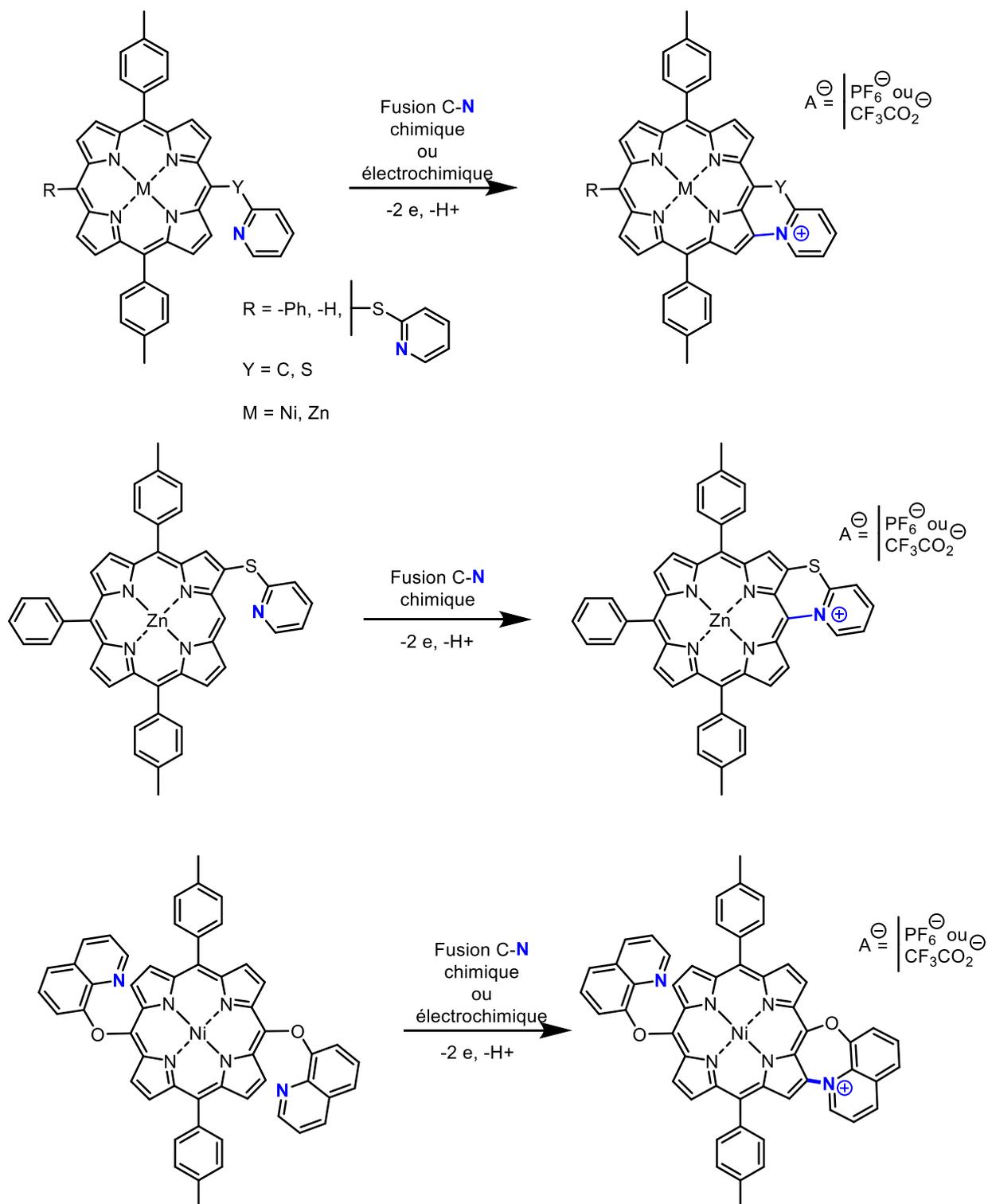


Schéma 77. Couplages oxydants C-N intramoléculaires envisagés.

1. Couplage de la 2-mercaptopyridine sur le noyau porphyrinique

1.1. Etudes préliminaires sur la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14**

1.1.3. Etudes électrochimiques

Les premières études de fusion ont été réalisées sur la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14**, pour trois raisons principales. D'une part, cette porphyrine ne présente aucune position *meso* libre. Ainsi, il ne sera pas possible de produire le dimère *meso-meso* par oxydation. Par ailleurs, la présence d'un unique fragment thiopyridine fusionnable facilite la mise au point des conditions expérimentales. Enfin, la présence du nickel(II) dans la cavité interne de la porphyrine permet d'exalter son électrophilie, ce qui devrait favoriser l'attaque nucléophile de la thiopyridine en position β -pyrrolique du radical cation généré par oxydation de la porphyrine.

L'analyse par voltamétrie cyclique de **14** est présentée dans la Figure 48. La première oxydation de ce composé à $E_{pa} = 1,03$ V (pic O1, Figure 49, CV du haut) est totalement irréversible, indiquant que le radical cation généré n'est pas stable à l'échelle de temps de l'analyse. Ce comportement suggère la formation rapide du produit de fusion C-N dans la couche de diffusion pendant l'analyse voltamétrique. Les deux oxydations réversibles subséquentes (pics O2 et O3) sont attribuées à l'oxydation du produit de fusion formé à l'électrode.

L'électrolyse du composé **14** a été réalisée dans une cellule à trois électrodes en compartiments séparés, dans le dichlorométhane à un potentiel de 0,96 V, en présence de deux équivalents de K_2CO_3 . Cette base inorganique permet d'éviter la protonation et donc l'inactivation de la thiopyridine lors de la libération des protons β -pyrroliques consécutive à la réaction de couplage C-N. Le dichlorométhane utilisé comme solvant peut être réduit à la cathode et générer des chlorures.^[89] Ceux-ci peuvent ensuite diffuser dans le compartiment anodique et mener, dans certains cas, à une chloration de la porphyrine. Afin d'éviter cette réaction parasite, les électrolyses ont alors été réalisées en ajoutant du TFA dans le compartiment cathodique, limitant ainsi la génération de chlorures par réduction préférentielle des protons. Par ailleurs, lors des électrosynthèses, le tétraéthylammonium hexafluorophosphate a été choisi comme électrolyte support car il est plus facile à éliminer que le TBAPF₆ communément utilisé pour les analyses de voltamétrie cyclique.

Après consommation de 2,5 équivalents d'électrons, une nouvelle analyse par voltamétrie cyclique montre la disparition du pic O1 initialement observé, au profit d'un nouveau pic de réduction R1' à $E_{pc} = -0,77$ V. Cette réduction irréversible, dont la valeur de potentiel est caractéristique de la

réduction des fragments pyridinium^[185], semble indiquer que le couplage est effectif. Il est intéressant de noter que les valeurs de potentiel des pics O1' et O2' (CV du bas, Figure 48) mesurées après électrolyse sont identiques à celles des pics O2 et O3 relevées sur le voltamogramme du précurseur **14** (CV du haut, Figure 48). Ces observations corroborent la formation par électrolyse du même produit que celui observé pendant l'analyse voltamétrique du dérivé non fusionné. Il est particulièrement remarquable que la première oxydation du produit de fusion formé a lieu à un potentiel supérieur ($E_{pa}(O1') = 1,24 \text{ V}$) à celui mesuré pour le précurseur **14** ($E_{pa}(O1) = 0,96 \text{ V}$). Ainsi, le produit de fusion **24⁺,PF₆⁻** est plus difficile à oxyder que son analogue non fusionné contrairement à ce qui est généralement rencontré dans le cas de couplages oxydants intramoléculaires C-C. Par conséquent, le produit de fusion généré ne risque pas d'être suroxydé au cours de sa formation.

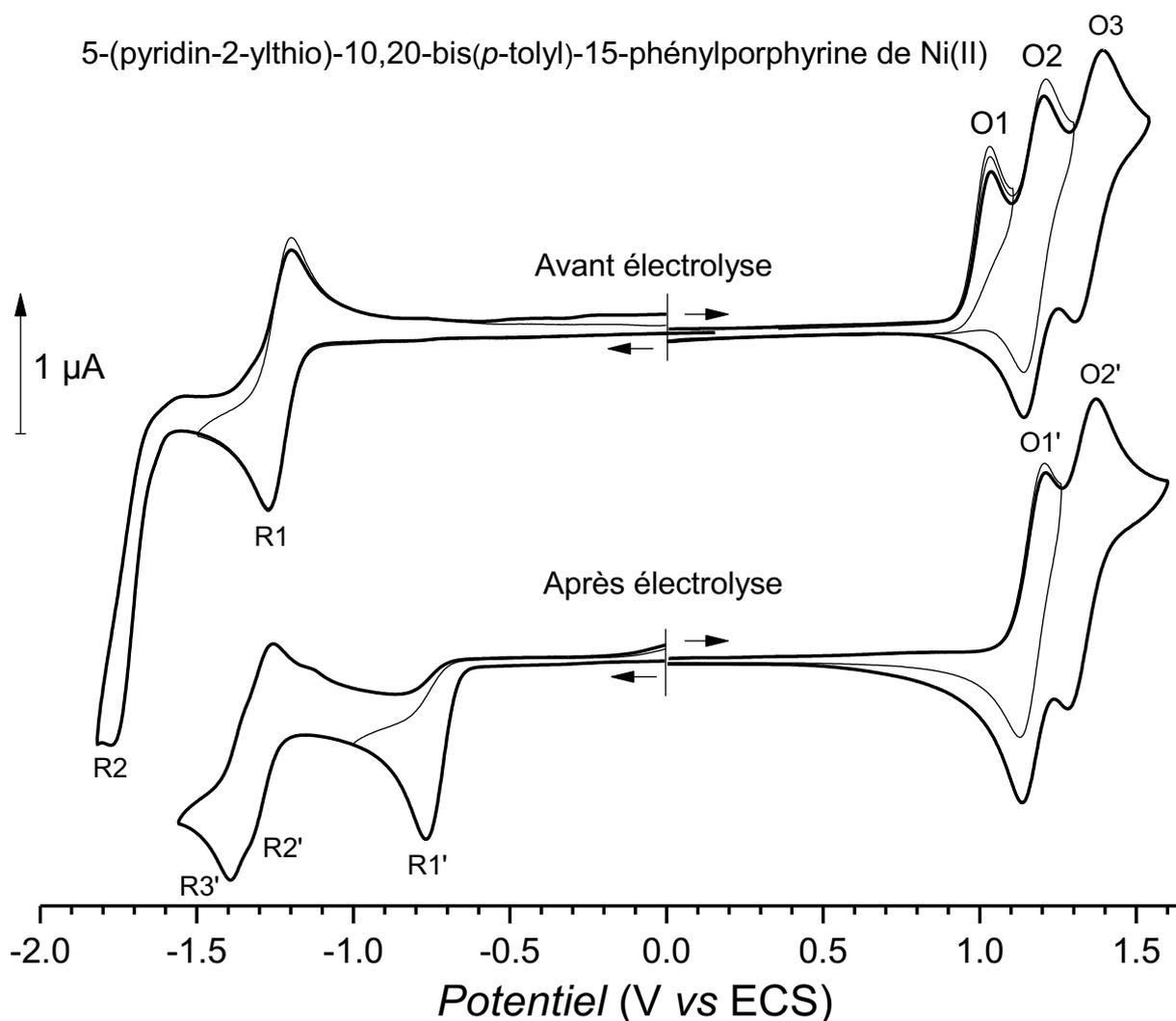


Figure 48. Voltammogrammes cycliques de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14** avant (en noir) et après électrolyse (en bleu) ($c = 10^{-3} \text{ M}$, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 1 mm, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La formation du produit de fusion C-N est également confirmée par une analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Le pic majoritaire à $m/z = 730,1559$ (attendu théoriquement à 730,1570) correspond à la perte d'une unité de masse (perte d'un proton), par

rapport au produit **14** qui est caractérisé par un pic à $m/z = 731,1679$ (pour un pic théorique attendu à $m/z = 731,1654$).

A la suite de cette électrolyse, le solvant est évaporé puis le brut réactionnel est dissous dans le 1,2-dichloroéthane qui présente un plus haut point d'ébullition ($T_{eb} = 80\text{ °C}$) que le dichlorométhane. L'électrolyte support est ensuite éliminé par des lavages à l'eau chauffée à 70 °C puis le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice à l'aide d'un mélange de dichlorométhane et de méthanol en proportions (97:3, v/v). La fraction majoritaire contient le produit de fusion de type pyridinium, accompagné par des anions PF_6^- qui proviennent de l'électrolyte support. $\mathbf{24^+,PF_6^-}$ est isolé avec un rendement de 71 %.

L'analyse RMN ^1H du produit de fusion $\mathbf{24^+,PF_6^-}$ rend compte de la dissymétrisation de la porphyrine (Figure 49). En effet, alors que le spectre RMN ^1H de **14** présente trois signaux (deux doublets et un pseudo-singulet) pour les protons β -pyrroliques, celui de $\mathbf{24^+,PF_6^-}$ en présente sept (six doublets et un singulet) intégrant chacun pour un proton. Le singulet situé à 8,88 ppm correspond au proton β -pyrrolique situé en α de la position où a lieu la formation de la liaison C-N. La rupture de symétrie est ressentie jusqu'aux fragments tolyle de la porphyrine puisque les groupements méthyle apparaissent sous la forme de deux singulets à 2,71 et 2,67 ppm intégrant chacun pour 3 protons contrairement à la porphyrine non fusisonnée qui présente un singulet intégrant pour 6 protons à 2,61 ppm. Les protons de la thiopyridine, initialement présents à 8,45 ; 6,93 ; 6,81 et 5,80 ppm pour **14** se retrouvent déblindés respectivement à 9,31 ; 8,12 ; 7,69 et 7,45 ppm (Figure 49).

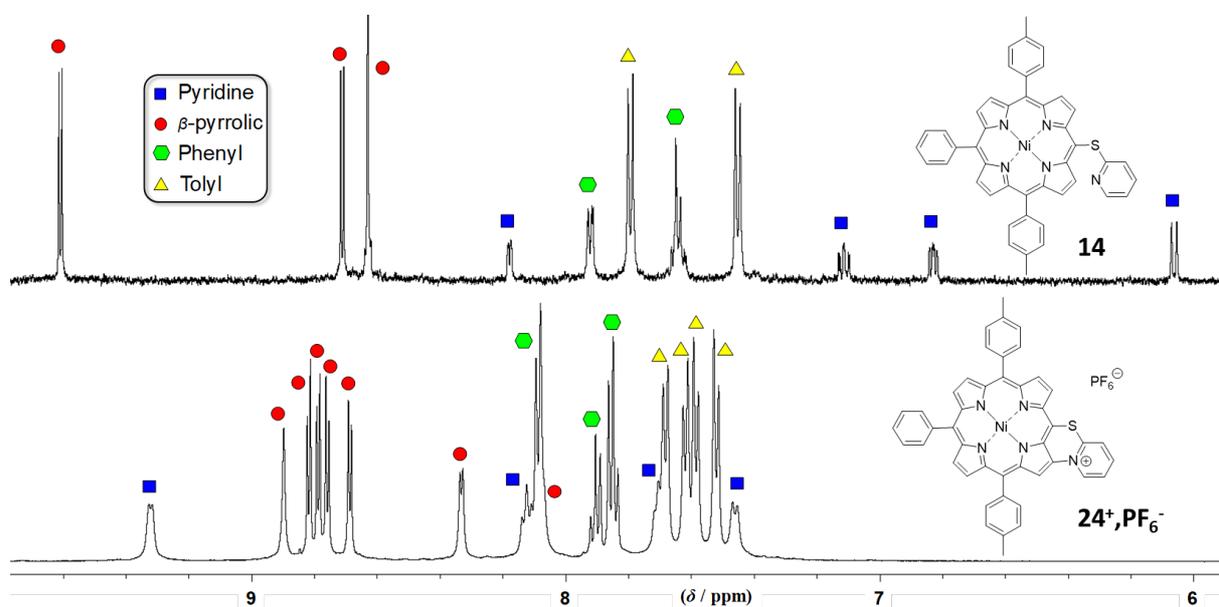


Figure 49. Spectres RMN ^1H partiels, focalisés sur la partie aromatique de **14** (en haut) et de $\mathbf{24^+,PF_6^-}$ (en bas) (acétone- d_6 , 500 MHz, 300 K).

L'effet de la concentration sur le spectre RMN ^1H de $\mathbf{24^+,PF_6^-}$ a été évalué (Figure 50). Un blindage progressif des signaux de la thiopyridine et β -pyrroliques est observé à mesure que la concentration

en porphyrine augmente. Ces signaux entrent donc dans le cône d'anisotropie d'une (ou plusieurs) porphyrines voisines ce qui pourrait traduire un phénomène d'agrégation en solution. Ceci pourrait être confirmé par une analyse RMN DOSY.

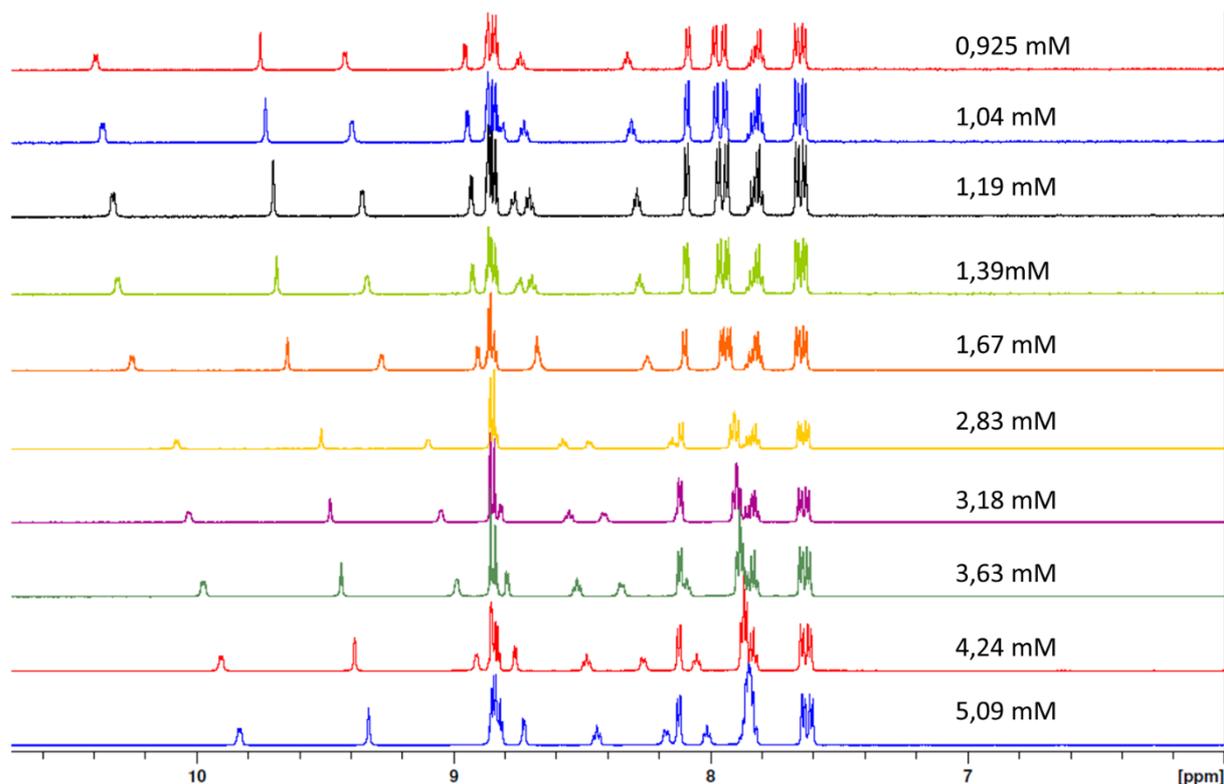


Figure 50. Etude de l'influence de la concentration en produit de fusion $24^+, PF_6^-$ en RMN 1H (acétone- d_6 , 600 MHz, 298 K).

Ce phénomène d'agrégation est illustré à l'état solide par la structure obtenue par diffraction des rayons X réalisée sur des monocristaux de $24^+, PF_6^-$ (Figure 51). La présence de l'anion PF_6^- dans la maille cristalline confirme que la porphyrine fusionnée est cationique. Par ailleurs, le groupement pyridinium réside parfaitement dans le prolongement du plan de la porphyrine ce qui devrait assurer un recouvrement orbitalaire optimal. La formation de la nouvelle liaison $C_\beta - N_{thiopyridine}$ conduit à une diminution de la longueur de la liaison liant l'atome de carbone *meso* porté en position 5 de la porphyrine et l'atome de soufre de la thiopyridine (1,744(5) Å) comparativement au précurseur **14** (1,772(2) Å). Par ailleurs, l'angle $C_{meso}-S-C_{thiopyridine}$ a augmenté (105,4(2)°) par rapport à celle mesurée dans le cas du composé **14** (103,02(13)°). Par comparaison à la littérature, la liaison $C_\beta - N_{thiopyridine}$ formée est légèrement plus courte (1,423(5) Å) que celle décrite pour l'OEP fonctionnalisée par un pyridinium sur ses quatre positions *meso* (1,463 Å).^[186] Chaque macrocycle $24^+, PF_6^-$ interagit avec deux autres porphyrines par π -stacking donnant naissance à un réseau 1D infini dont chaque plan est séparé par une distance moyenne de 3,71 Å (Figure 52).

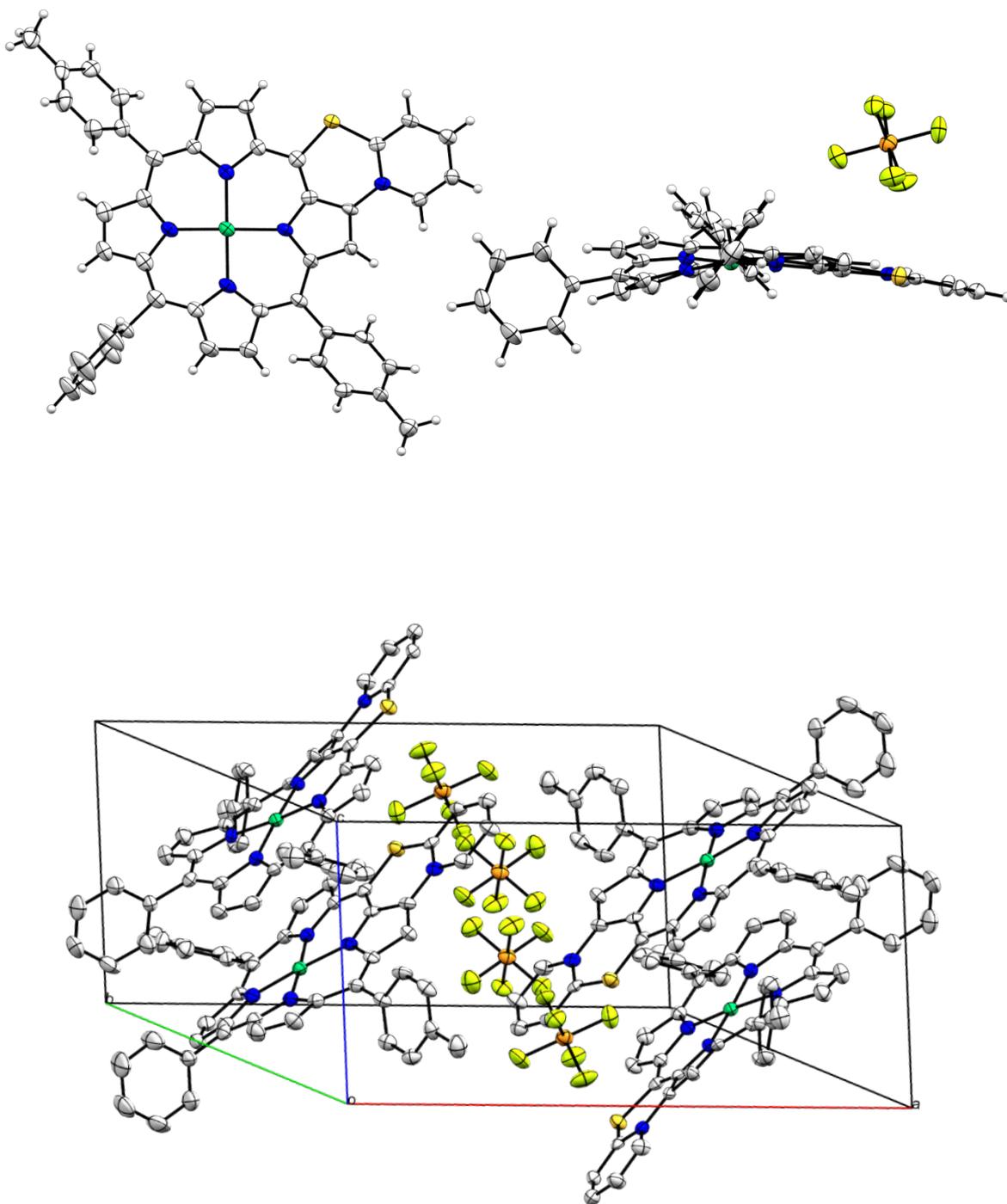


Figure 51. Structure cristallographique de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) fusionnée **24***, PF_6^- (en haut) et dans la maille élémentaire (en bas). Les ellipsoïdes sont représentées au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

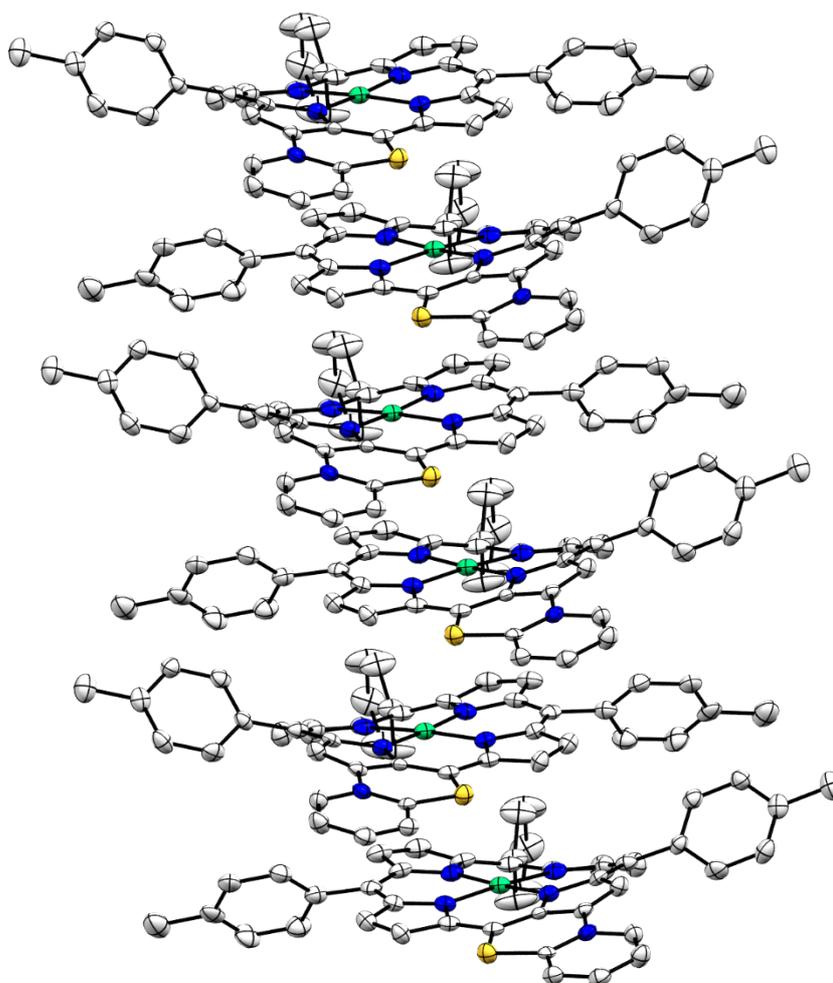


Figure 52. Vue du réseau infini 1D formé par π -stacking de molécules $24^+,PF_6^-$. Les atomes d'hydrogène ont été masqués pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont représentées au seuil de probabilité de 50 %. Ces images ont été générées par le logiciel Mercury 4.1.0.

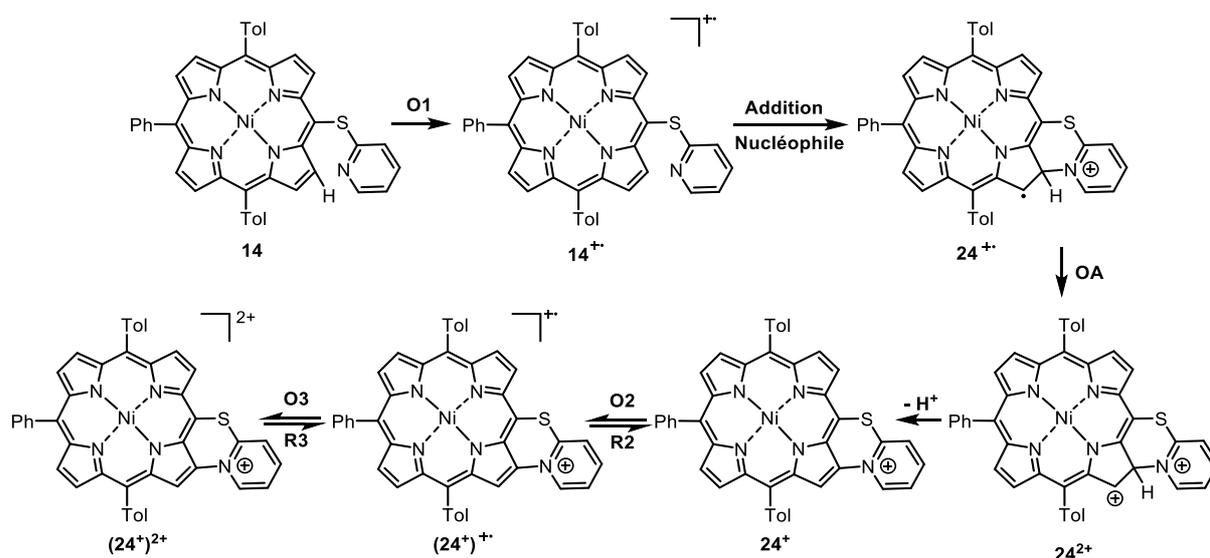
En spectroscopie d'absorption UV-visible, un déplacement bathochrome est observé pour la bande de Soret et les bandes Q du produit de fusion $24^+,PF_6^-$ par rapport aux bandes d'absorption de son précurseur **14**. Il est également observé une diminution du coefficient d'extinction molaire de la bande de Soret, avec un effet d'élargissement observé à la fois pour la bande de Soret et pour les bandes Q.

$24^+,PF_6^-$ présente un gap HOMO / LUMO de 2,00 V qui est inférieur de 300 mV à celui de son précurseur non fusionné **14**. Cette diminution est en accord avec ce qui a déjà été observé dans le cas des fusions carbone-carbone.^[139,140]

Le couplage oxydant intramoléculaire de la 2-mercaptopyridine sur le noyau porphyrinique a fait l'objet d'une étude théorique, basée sur des calculs de DFT, permettant de proposer un mécanisme réactionnel pour cette fusion (Schéma 78). Ces calculs ont permis de confirmer que la fusion C-N du composé **14** est possible à partir du radical cation, comme dans le cas de l'attaque intermoléculaire de la pyridine sur une porphyrine.^[87] Cette fusion a lieu avec une énergie d'activation

de 12,8 kcal.mol⁻¹, correspondant à un temps de demi-vie du radical cation de 0,3 ms. Le calcul de ce temps de demi-vie est en accord avec les prédictions faites par voltamétrie cyclique. En effet, sur l'échelle de temps de l'analyse, le pic de première oxydation du composé **14** est totalement irréversible pour une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. Cependant, le pic de réduction du radical cation commence à être observé à partir d'une vitesse de balayage de 100 V.s⁻¹, permettant de donner une estimation du temps de demi-vie du radical cation qui est inférieure à 5 ms.

Le radical cation ainsi généré (**14^{•+}**) subit une attaque nucléophile de la thiopyridine produisant un radical cation de type pyridinium (**24^{•+}**). Ce dernier est oxydé à un potentiel OA de 0,96 V (valeur calculée) qui est inférieur au potentiel d'oxydation O1 du composé **14**. C'est pourquoi il n'est pas visible lors des analyses par voltamétrie cyclique de **14**. Le dication formé (**24²⁺**) perd le proton porté par la position β-pyrrolique où a lieu la formation de la liaison C-N permettant à la porphyrine de recouvrer son aromaticité (**24⁺**). Le produit de fusion **24⁺** est susceptible de subir deux oxydations monoélectroniques successives produisant le radical cation (potentiel O2, (**24^{•+}**)^{•+}) et le dication (potentiel O3, (**24⁺**)²⁺)



	O1	O2	O3	OA
Potentiels mesurés (V vs ECS)	1,03	1,19	1,40	-
Potentiels calculés (V vs ECS)	1,04	1,17	1,41	0,96

Schéma 78. Mécanisme réactionnel proposé pour la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14**.

Des calculs de DFT ont également été effectués en prenant en compte un autre chemin réactionnel, par analogie au mécanisme proposé pour les fusions C-C.^[140,159] Dans ce cas, la porphyrine **14** serait oxydée à son stade radical cation puis l'oxydation de ce radical cation générerait une espèce dicationique sur laquelle aurait lieu l'attaque nucléophile de la thiopyridine. Cependant,

ce chemin réactionnel n'est pas favorable puisque la seconde oxydation est calculée pour un potentiel de 1,18 V, compris entre les potentiels O2 et O3 observés expérimentalement lors des analyses par voltamétrie cyclique du précurseur **14** à fusionner. Ceci valide ainsi le premier schéma proposé, en accord avec les expériences électrochimiques réalisées. Cependant, un autre mécanisme plausible pourrait être envisagé, dans lequel la perte du proton aurait lieu directement après l'attaque nucléophile de la thiopyridine sur la porphyrine. L'oxydation du produit de fusion **24'** interviendrait ensuite pour donner le produit de fusion **24⁺** (Schéma 79).

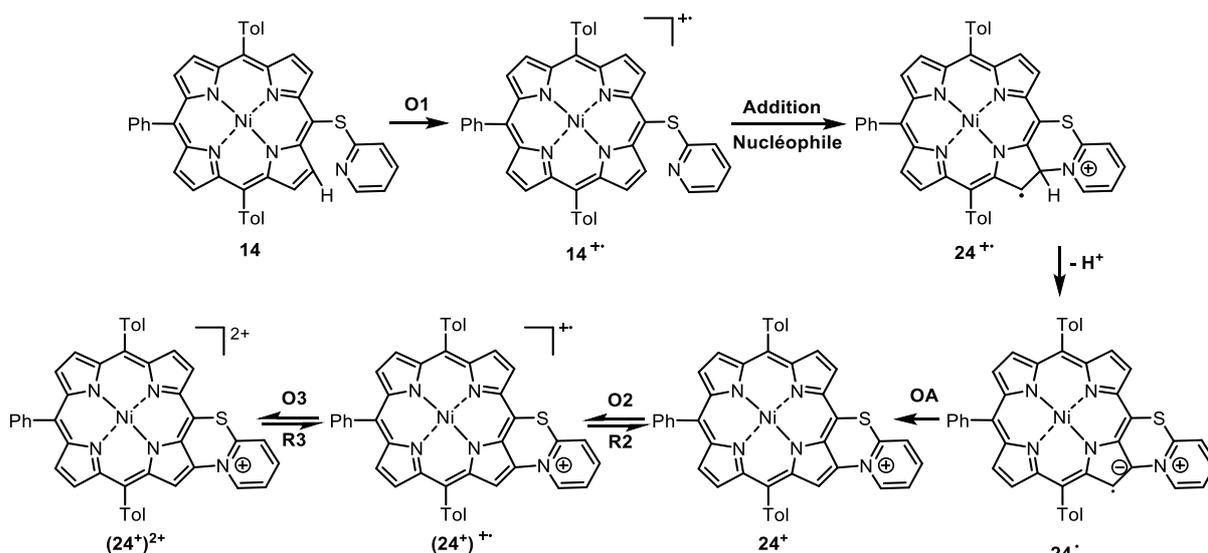


Schéma 79. Deuxième mécanisme réactionnel plausible pour la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14**.

Ce mécanisme n'a pas l'objet de calculs théoriques et aucune expérience n'a été réalisée pour valider cette possibilité.

Afin de comparer la méthode chimique à la méthode électrochimique mais également afin d'étendre l'accès aux produits de fusion C-N à un plus grand nombre de chimistes, les études de fusion ont également été réalisées en utilisant un oxydant chimique.

1.1.3. Etudes par voie chimique

Le dérivé **14** a été engagé dans des réactions de fusion C-N avec différents oxydants (Tableau 4)^[144,187]. Parmi les oxydants testés, seuls le PIFA et le perchlorate de fer(III) ont permis une conversion totale du composé **14** pour donner le produit **24⁺,PF₆⁻** fusionné. Cependant, parmi ces deux oxydants, le PIFA a été préféré car il permet d'obtenir le produit de fusion avec de (très) bons rendements, en l'utilisant en quantité quasi-stœchiométrique.

Oxydant	Solvant	Equivalents d'oxydant vs porphyrine	Conditions expérimentales	Résultats
PIFA	CH ₂ Cl ₂ sec	1.0 + 0.2	T.A., 1h + 1h	Conversion totale
AgPF ₆ J. Org. Chem., 2005, 70, 4054-4058	CHCl ₃ / CH ₃ CN	1.5 + 1.4	Sous argon, à l'abri de la lumière, à T.A. 2h + 2h	Pas de réaction
DDQ / Sc(OTf) ₃ J. Org. Chem., 2005, 70, 4054-4058	toluène	4.5 (DDQ) 4.5 (Sc(OTf) ₃)	Sous argon, 70 °C, 2h40min	Faible quantité de produit fusionné, non isolé
PIDA	CH ₂ Cl ₂ sec	1.1 + 0.98 + 2.3	Sous argon, à l'abri de la lumière, à T.A. 4h30 + 15h + 1h	Faible quantité de produit fusionné, non isolé
Fe(ClO ₄) ₃ ·10H ₂ O Org. Biomol. Chem., 2011, 9, 8178-8181	CH ₂ Cl ₂ sec / CH ₃ NO ₂	5.6	< 5 min	Conversion totale

Tableau 4. Optimisation des conditions de fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) 14.

Lorsque le PIFA est employé, 1,2 équivalents sont nécessaires pour consommer totalement le précurseur **14**. Cependant, si cette quantité est introduite en une fois, le produit de fusion est contaminé par des analogues fusionnés pour lesquels l'atome de soufre est oxydé en sulfoxyde ou en sulfone. Ainsi, il est important d'utiliser dans un premier temps un équivalent de PIFA puis d'ajouter 0,2 équivalent supplémentaire après un minimum d'une heure de réaction. En effet, lorsque l'excès de PIFA est ajouté après seulement 30 minutes de réaction, l'oxydation de l'atome de soufre en sulfoxyde et en sulfone est également observée.

Comme par voie électrochimique, la réaction de fusion du composé **14** en **24⁺**,PF₆⁻ libère des protons. Le carbonate de potassium ajouté initialement pour les neutraliser a pour effet d'inhiber la réaction de fusion, contrairement à ce qui a été observé lors des électrosynthèses. De façon surprenante, le produit de fusion est toujours produit efficacement en l'absence de base. La 2-mercaptopyridine possède un pKa de -1,07^[188] alors que les trifluoroacétates libérés lors de la réduction du PIFA ont un pKa de 0,23. Ainsi, les anions trifluoroacétate sont plus basiques que la thiopyridine et ce sont donc eux qui vont capter les protons libérés au cours de la réaction de fusion C-N.

La purification du produit de fusion obtenu par voie chimique est également réalisée par chromatographie sur colonne de silice. Dans le cas de la fusion au PIFA, le produit fusionné de type pyridinium est accompagné par des ions trifluoroacétates, ce qui est confirmé par RMN ¹⁹F du brut réactionnel (Figure 53, en haut). Du fait de leur forte polarité, la présence de ces anions rend impossible la purification du produit de fusion, probablement à cause d'interactions trop fortes avec la silice. Afin de faciliter la purification de **24⁺** tout en conservant un produit identique à celui obtenu

Chapitre 3 – Fusion de porphyrines par couplage oxydant C-N intramoléculaire

par voie électrochimique, les anions trifluoroacétate ont été remplacés par des anions hexafluorophosphate (PF_6^-) par élution du brut réactionnel à l'acétonitrile sur une résine échangeuse d'ions préalablement saturée en PF_6^- . L'efficacité de cet échange est confirmée par RMN ^{19}F où le singulet observé à $-76,35$ ppm pour l'anion trifluoroacétate est remplacé par un doublet ($^2J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 710$ Hz) centré à $-72,51$ ppm correspondant à l'anion PF_6^- (Figure 53). La présence de l'anion PF_6^- est également confirmée par spectroscopie RMN ^{31}P où un pentuplet ($^2J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 708$ Hz, ce signal devrait être un heptuplet) centré à $-144,25$ ppm est observé avec une constante de couplage identique à celle mesurée sur le spectre RMN ^{19}F . (Figure 54). Après échange d'anion, le produit de fusion $\mathbf{24}^+, \text{PF}_6^-$ est isolé par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol, 9:1, v/v) avec 98 % de rendement.

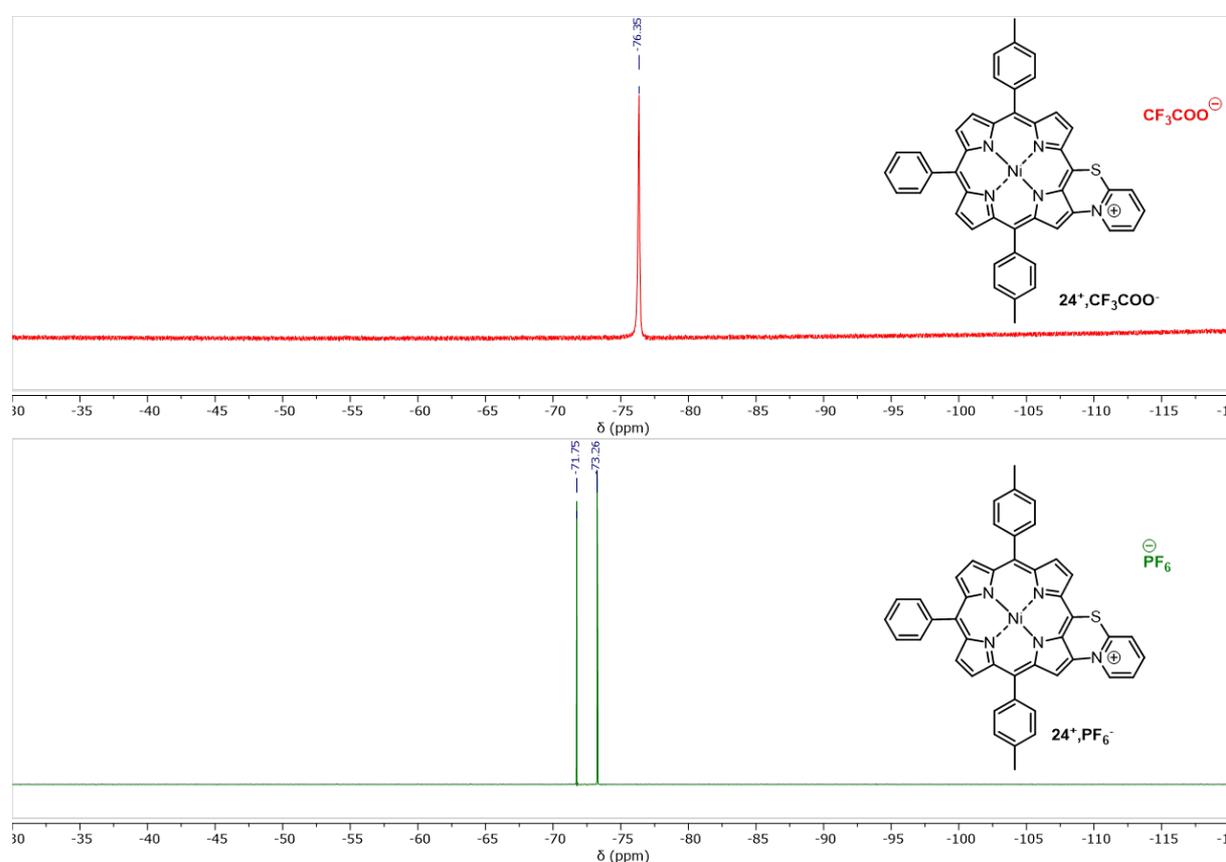


Figure 53. Spectre RMN ^{19}F de $\mathbf{24}^+, \text{CF}_3\text{COO}^-$ et $\mathbf{24}^+, \text{PF}_6^-$ (acétone- d_6 , 470 MHz, 298 K).

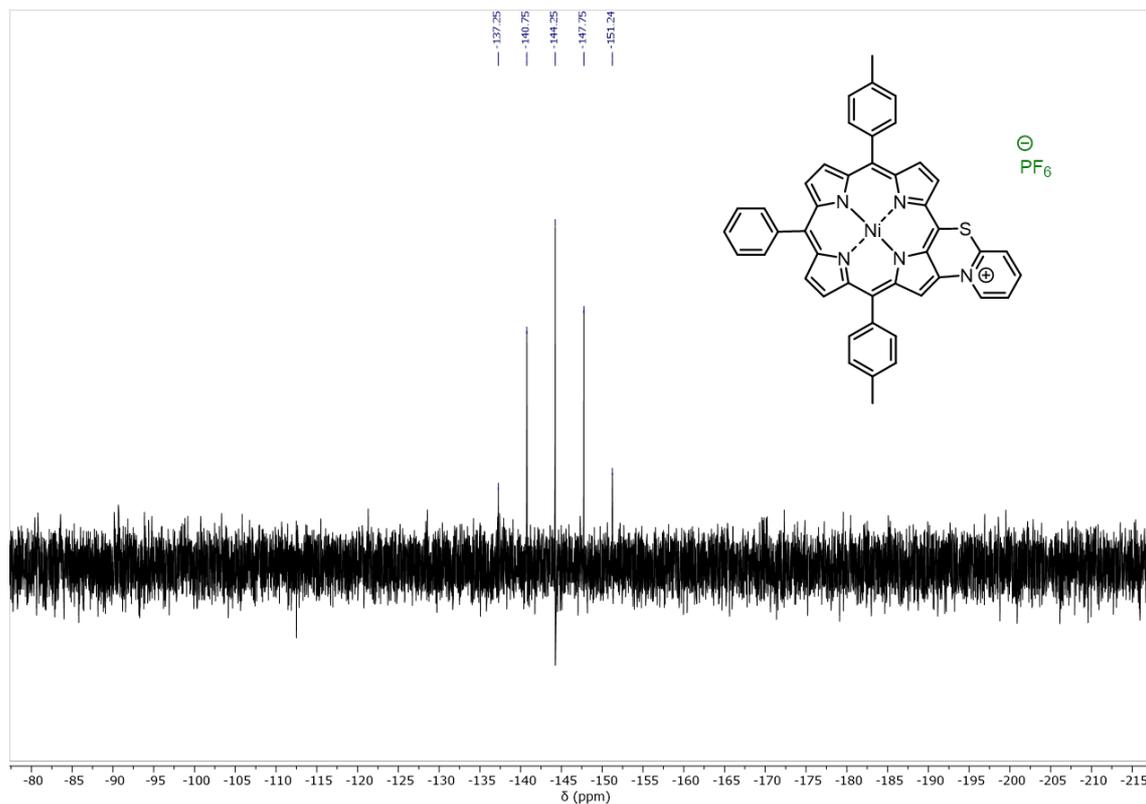


Figure 54. Spectre RMN ^{31}P de $24^+, \text{PF}_6^-$ (acétone- d_5 , 202 MHz, 298 K).

1.2. Variation sur la substitution de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine de nickel(II)

1.2.1 Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de nickel(II) **15**

L'oxydation de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **15** peut donner lieu à un couplage intermoléculaire $C_{\text{meso}}-C_{\text{meso}}$ pour former le dimère *meso-meso* correspondant^[117,189] ou à un couplage oxydant intramoléculaire $C_{\beta}-N_{\text{thiopyridine}}$ permettant d'obtenir le produit de fusion $25^+, \text{PF}_6^-$ (Schéma 80)

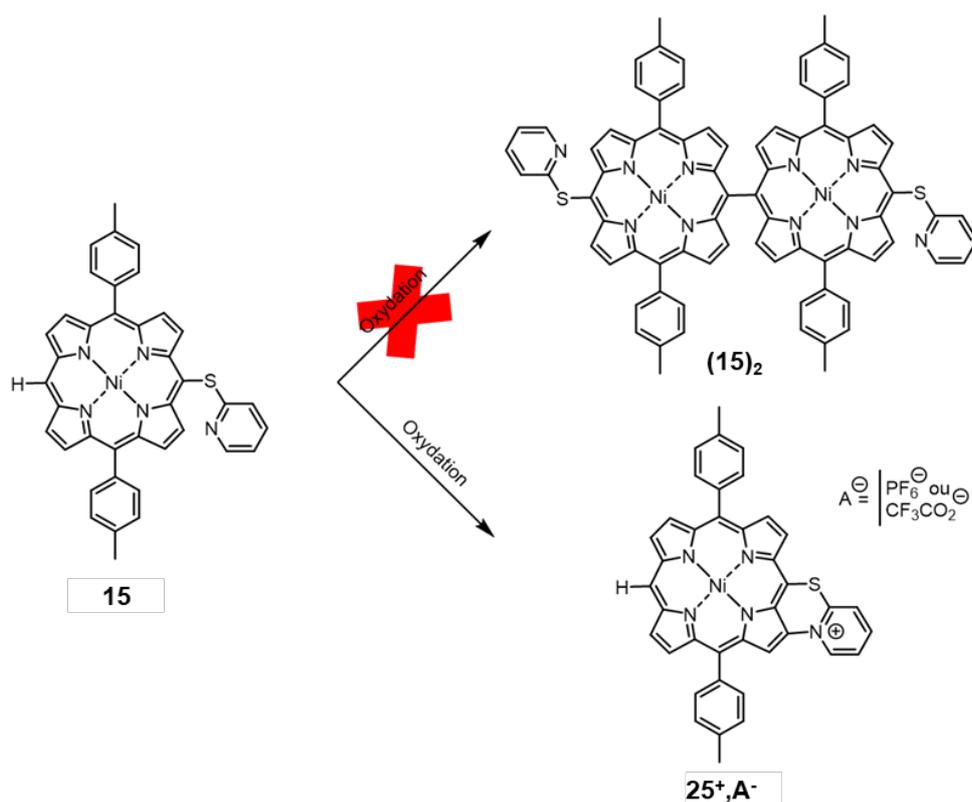


Schéma 80. Réactions envisagées par oxydation de la 5-(pyridin-2-ylthio-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) 15.

L'analyse par voltamétrie cyclique du précurseur **15** montre que le premier stade d'oxydation est à nouveau irréversible (Figure 55) indiquant que le radical cation généré n'est pas stable à l'échelle de temps de l'analyse. L'électrolyse du composé **15** à un potentiel correspondant à sa première oxydation ($E_{\text{app}} = 1,04 \text{ V}$), réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le composé **14**, donne le produit de couplage $C_{\beta}\text{-N}_{\text{thiopyridine}}$ isolé avec 52 % de rendement par simple précipitation du brut réactionnel au *n*-hexane. Aucune trace de dimère *meso-meso* n'a été observée par chromatographie sur couche mince de silice ni par analyse RMN ^1H du brut réactionnel, indiquant que seule la réaction de couplage oxydant intramoléculaire C-N a lieu lorsque la porphyrine **15** est oxydée à son premier stade.

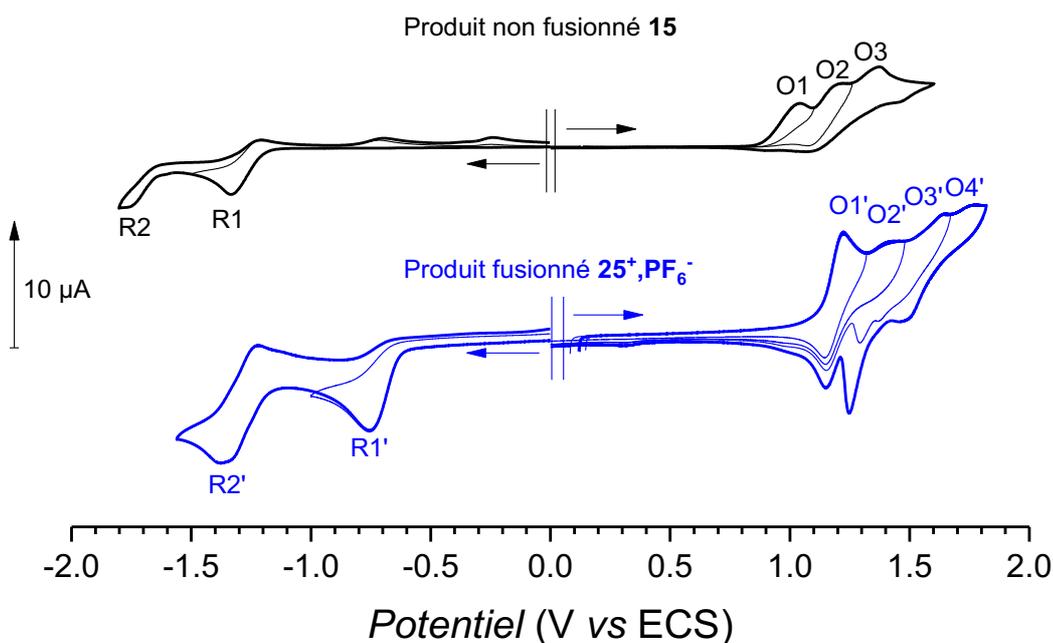
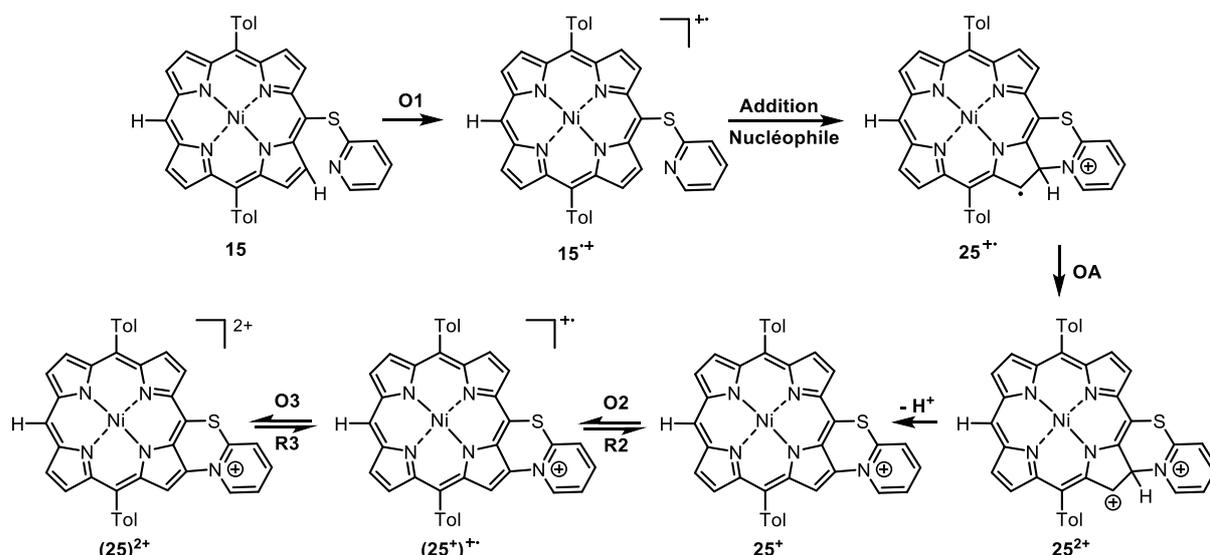


Figure 55. Voltammogrammes cycliques de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) non fusionnée **15** (en noir) et fusionnée **25⁺,PF₆⁻** (en bleu) ($c = 10^{-3}$ M, CH₂Cl₂ 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 1 mm (**15**) et 2 mm (**25⁺,PF₆⁻**), $v = 100$ mV.s⁻¹).

L'oxydation chimique du composé **15** en présence de PIFA a conduit au même résultat. Après élution du brut réactionnel sur résine échangeuse d'ions saturée en PF₆⁻ suivie d'une précipitation au *n*-hexane du brut réactionnel, le composé fusionné **25⁺,PF₆⁻** a été isolé avec 80 % de rendement. Lorsque 2,5 équivalents d'hexafluorophosphate d'argent(I) en solution à 0,12 M dans l'acétonitrile sont ajoutés à une solution de porphyrine dans le chloroforme, aucune réaction ne se produit, comme dans le cas du composé **14**, contrairement au perchlorate de fer(III) qui est utilisé en quantité dix fois supérieure à la porphyrine, pour lequel encore une fois, seul le produit de fusion a été observé. Il ressort de ces expériences que la cinétique de couplage oxydant intramoléculaire semble l'emporter sur celle de dimérisation.

L'étude théorique du mécanisme de formation de la liaison C_β-N_{thiopyridine} par oxydation du composé **15** (Schéma 81) montre qu'il est identique à celui proposé pour la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **14** (Schéma 78).



	O1	O2	O3	OA
Potentils mesurés (V vs ECS)	1,04	1,20	1,37	-
Potentils calculés (V vs ECS)	1,02	1,21	1,39	0,98

Schéma 81. Mécanisme réactionnel proposé sur la base des calculs théoriques pour la réaction de fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)phénylporphyrine de Ni(II).

En effet, le potentiel calculé pour l'oxydation de $25^{\bullet+}$ est de 0,98 V (potentiel OA sur la Schéma 77). Cette espèce est donc instantanément oxydée à l'électrode puisque le potentiel nécessaire à la génération de $15^{\bullet+}$ est légèrement supérieur (E_{pa} (O1) = 1,04 V mesuré et 1,02 V calculé). La différence de potentiel entre le potentiel de première oxydation et de première réduction correspond en première approximation au gap HOMO-LUMO. Dans le cas des composés **15** et $25^{\bullet+}, PF_6^-$, ce gap est de 2,38 V (**15**) et 1,97 V ($25^{\bullet+}, PF_6^-$) (Figure 55) tandis que, dans le cas de **14** et $24^{\bullet+}$, il correspond à 2,30 V (**14**) et 2,00 V ($24^{\bullet+}, PF_6^-$).

1.2.2. Etude de la fusion sur la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de nickel(II) **16**

L'oxydation de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **16** par utilisation de PIFA ou par oxydation électrochimique à un potentiel de 1,00 V (potentiel de première oxydation) conduit au produit de monofusion $26^{\bullet+}, PF_6^-$, selon le même mécanisme réactionnel que celui proposé pour la fusion des composés **14** et **15**. Par voie chimique, l'échange des anions trifluoroacétate par des anions hexafluorophosphate suivi d'une purification par chromatographie sur colonne de silice éluant avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol en proportions (9:1, v/v) ont permis d'isoler le produit de fusion $26^{\bullet+}, PF_6^-$ avec un rendement de 88 %. Par voie électrochimique, la

purification du produit, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la fusion par voie chimique, a été réalisée après avoir éliminé l'électrolyte support par des extractions à l'eau chauffée à 70 °C, permettant d'isoler $26^+,PF_6^-$ avec 72 % de rendement. Le gap HOMO / LUMO de $26^+,PF_6^-$ est de 2,32 V tandis qu'il est de 1,92 V pour son analogue non fusionné **16** (Figure 56).

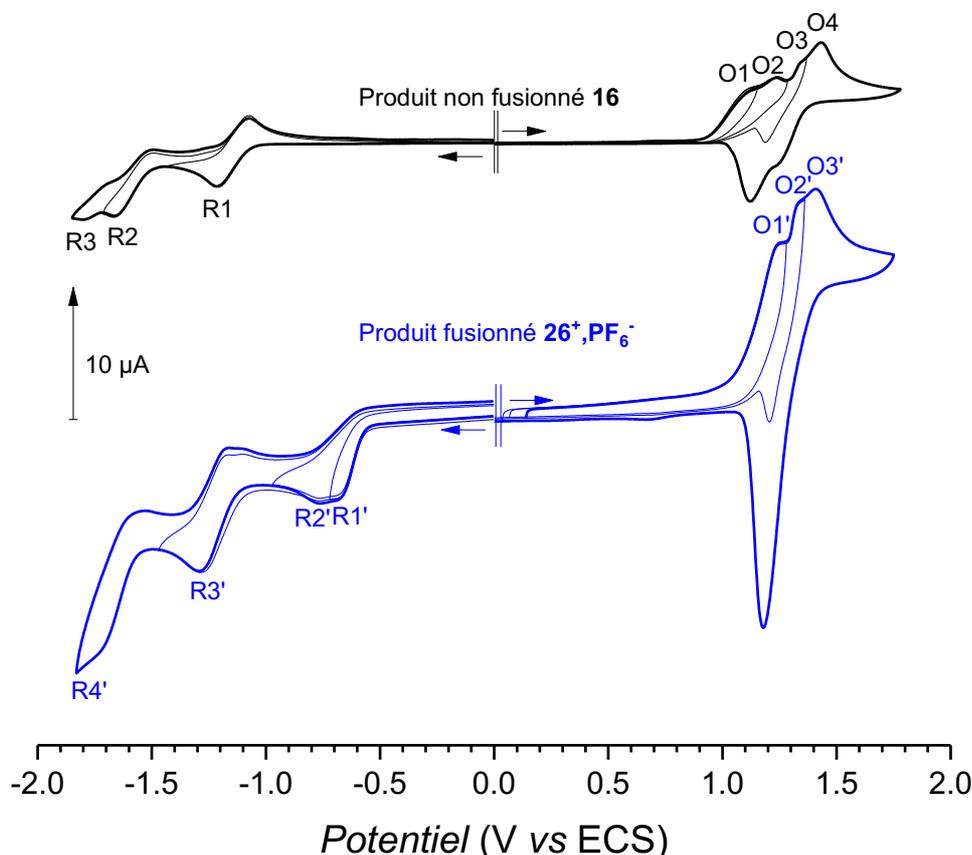


Figure 56. Voltammogrammes cycliques de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) non fusionnée **16** (en noir) et fusionnée $26^+,PF_6^-$ (en bleu) ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 1 mm (**16**) et 2 mm ($26^+,PF_6^-$), $v = 100$ mV.s⁻¹).

Lorsque le produit de monofusion $26^+,PF_6^-$ est oxydé à un potentiel correspondant à la formation de son radical cation, le produit de double fusion $26^{2+},2PF_6^-$ est formé (Schéma 82).

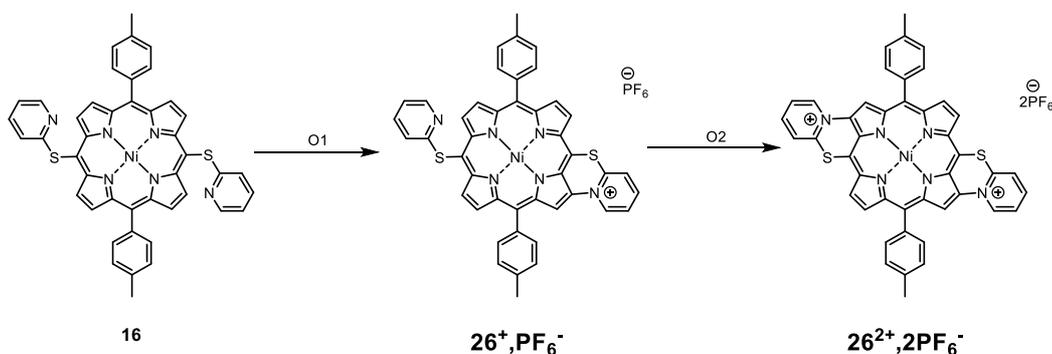


Schéma 82. Formation successive des produits de monofusion $26^+,PF_6^-$ et de double fusion $26^{2+},2PF_6^-$ par oxydation de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de nickel(II) **16** à ses premier et deuxième stades d'oxydation respectivement.

Contrairement aux produits de monofusion, le dérivé doublement fusionné présente une grande symétrie comme en atteste son analyse RMN ^1H (Figure 57). Ainsi, seuls trois singulets larges à 11,03, 10,52 et 10,26 ppm, intégrant chacun pour deux protons, sont observés pour les protons β -pyrroliques. Les protons méthyliques apparaissent sous la forme d'un unique singulet, situé à 2,79 ppm intégrant pour six protons. L'exploitation des analyses RMN COSY et NOESY ont permis d'attribuer chacun des signaux obtenus en RMN ^1H . Le spectre RMN NOESY, sur lequel les couplages observés en RMN COSY sont également visibles, est représenté Figure 58. La tache de corrélation entre le signal **a** (groupements méthyle des fragments tolyle) et **b** d'une part ainsi qu'entre **b** et **c** permettent d'attribuer les signaux correspondants aux fragments tolyle. Ensuite, les couplages observés entre les signaux **i** et **j**, **i** et **h**, **h** et **g** puis **g** et **f** ont rendu possible l'attribution de six des huit protons des thiopyridines fusionnées ainsi que des deux protons β -pyrroliques présents en α des deux liaisons C-N formées. Les couplages de **b** avec **c** et de **c** avec **d** précisent quant à eux la position de deux des quatre autres protons β -pyrroliques, plus précisément de ceux situés en positions 2 et 12 adjacentes aux fragments tolyle. Parmi tous les signaux observés en RMN ^1H (1D et 2D) de $\mathbf{26}^{2+}, \mathbf{2PF}_6^-$, seul un signal n'a pas encore été attribué. Il s'agit de **e**, ne pouvant correspondre qu'aux protons β -pyrroliques des positions 3 et 13. Un couplage entre ce signal et **d** devrait normalement être visible en RMN COSY. Malgré les différents solvants d'analyse utilisés (DMF- d_7 , CD_3OD , acétone- d_6 , CD_3CN (avec une goutte de pyridine- d_5) et DMSO- d_6) ainsi qu'une élévation de la température dans l'enceinte du spectromètre à 80 °C (en présence de DMSO- d_6), aucune des expériences RMN réalisées n'a permis de le distinguer. Cependant, tous les autres signaux ayant été attribués grâce aux spectres RMN COSY et NOESY, l'attribution du signal **e** semble évidente.

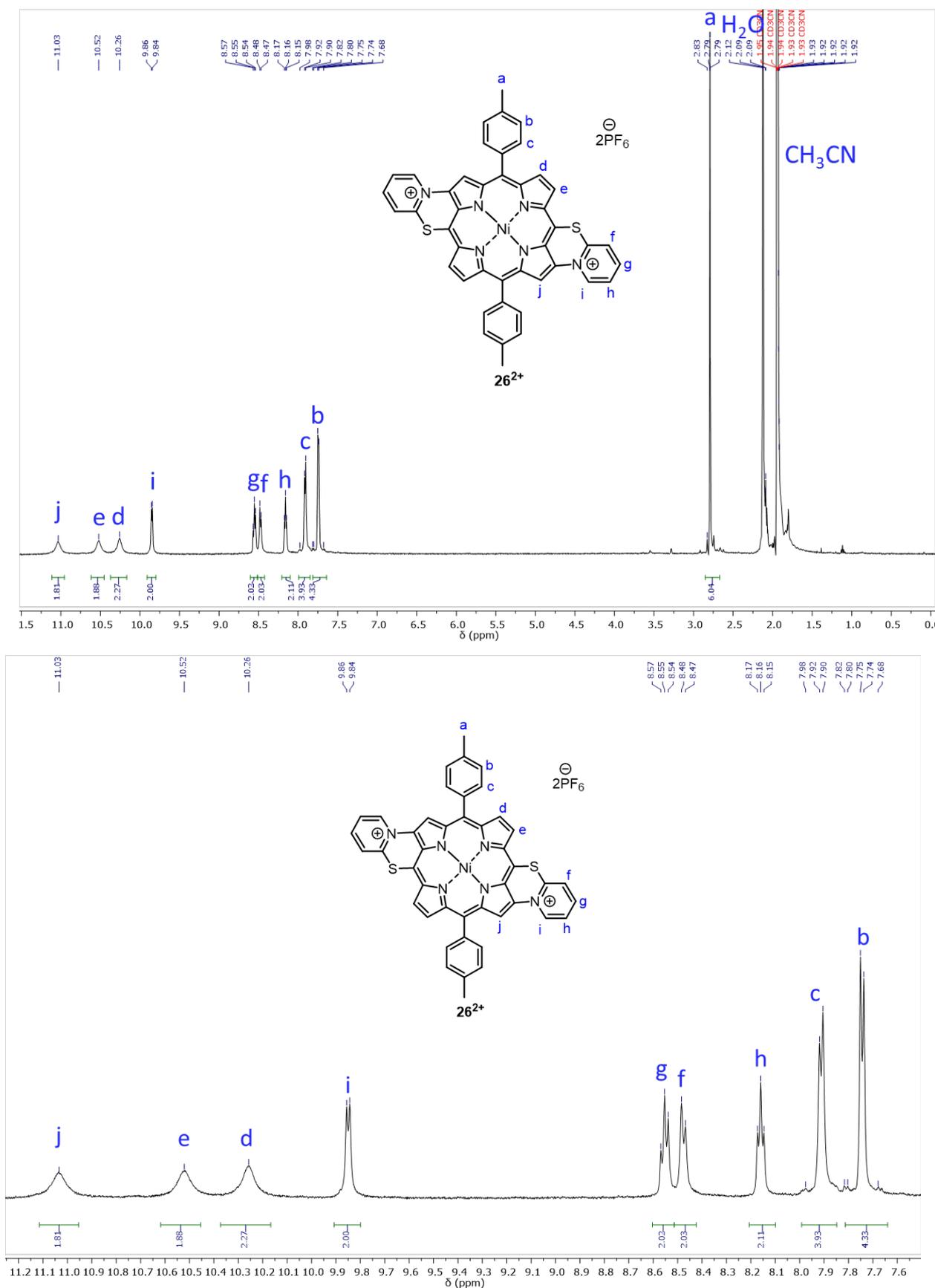


Figure 57. Vue globale (en haut) et centrée sur la partie aromatique (en bas) du spectre RMN ^1H de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) doublement fusionnée 26^{2+} , 2PF_6^- (CD_3CN , 500 MHz, 298 K).

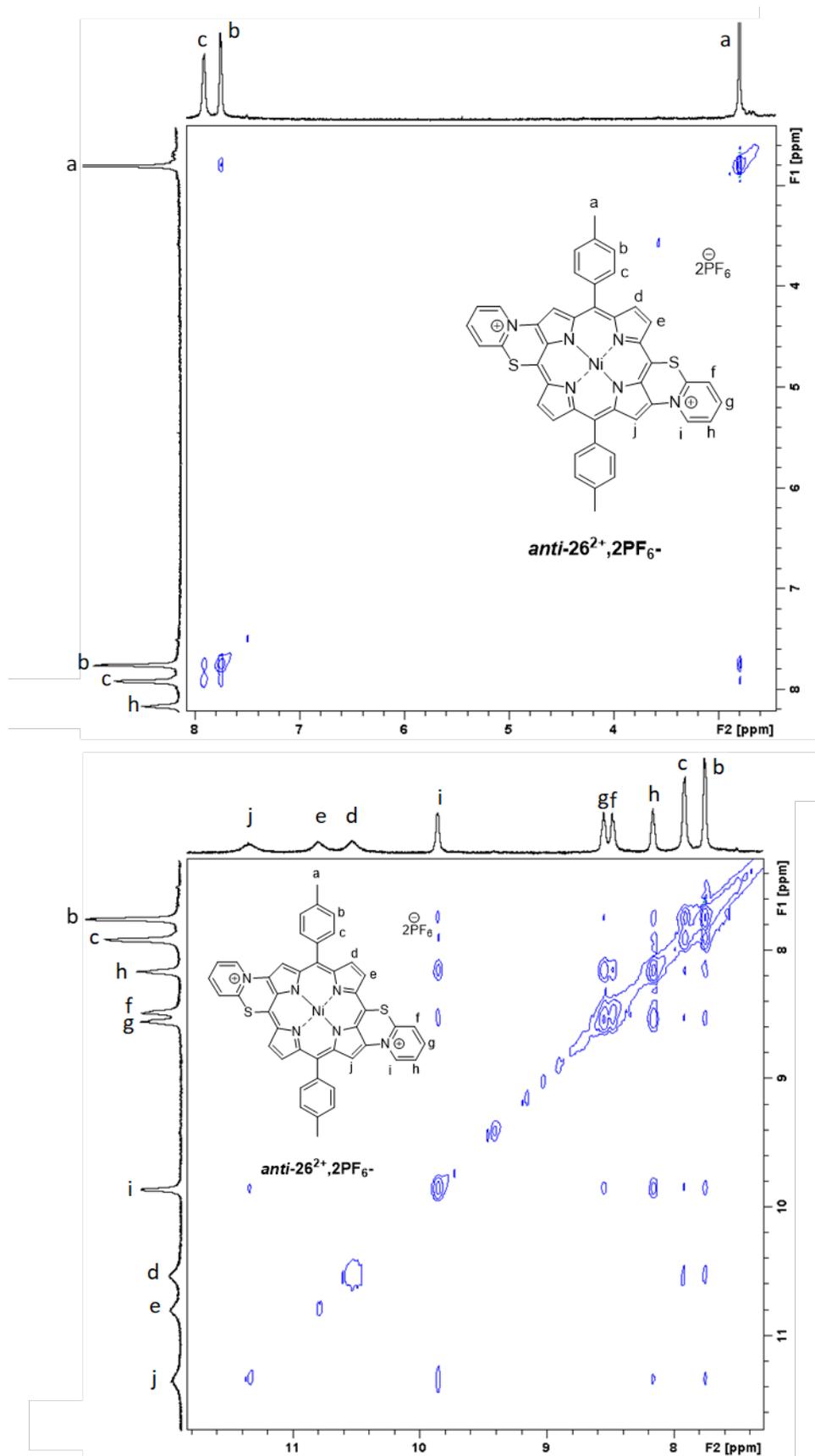


Figure 58. Spectres RMN NOESY partiels du produit de double fusion **26²⁺, 2PF₆⁻** (CD₃CN, 500 MHz, 298 K).

Cette régiosélectivité a été confirmée par des études théoriques. En effet, lorsque le dérivé monofusionné **26⁺**,PF₆⁻ est oxydé, la SOMO (singly occupied molecular orbital) du nouveau radical cation formé présente une densité électronique non nulle sur la position β-pyrrolique en *anti* de la première liaison C-N formée alors qu'elle est nulle pour la position β-pyrrolique située en *syn* de cette première liaison C-N (Figure 59).

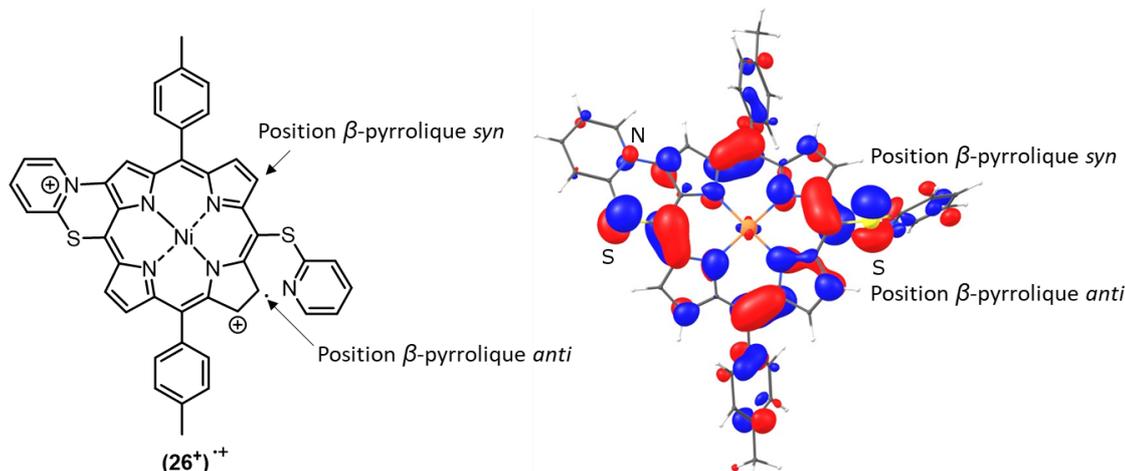


Figure 59. Représentation de la SOMO du radical cation généré par oxydation de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni^(II) monofusionnée **26⁺**,PF₆⁻.

Différents essais d'électrolyse et d'oxydation au PIFA ont été réalisés pour obtenir le produit de double fusion avec les meilleurs rendements possibles (Tableau 5). Lorsque la double fusion a été réalisée à partir du dérivé mono-fusionné **26⁺**,PF₆⁻ par voie électrochimique, en appliquant un potentiel de 1,15 V, une simple précipitation à l'eau du produit a permis d'isoler le dérivé **26²⁺**,2PF₆⁻ pur avec un rendement de 23 %. Par oxydation au PIFA, l'utilisation d'un équivalent d'oxydant sur le dérivé monofusionné **26⁺**,PF₆⁻ n'est pas suffisante pour consommer la totalité de ce dernier. Cependant, il s'avère que l'utilisation d'une plus grande quantité d'oxydant conduit à l'oxydation des atomes de soufre portés par la 2-mercaptopyridine, ne permettant pas d'améliorer les rendements en produit de double fusion. De la même façon, la synthèse du produit de double fusion n'est pas directement réalisable par oxydation de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) **16**. En effet, l'utilisation de deux équivalents de PIFA conduit à une oxydation aléatoire des atomes de soufre des fragments 2-mercaptopyridine. Il a alors été choisi de réaliser la deuxième fusion au départ de la porphyrine déjà monofusionnée en utilisant seulement un équivalent supplémentaire de PIFA. Le produit de double fusion **26²⁺**,2PF₆⁻, obtenu en mélange avec du produit de monofusion **26⁺**,PF₆⁻ n'ayant pas réagi, ne peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice classique. Du fait de sa forte polarité, celui-ci interagit avec la silice, l'empêchant de migrer. Il a été possible de purifier ce produit par HPLC en phase inverse et par chromatographie sur colonne de silice dont les terminaisons -OH sont remplacées par des chaînes alcane à 18 carbones, en éluant le produit avec un gradient d'acétonitrile en solution aqueuse allant de 5 à 100 %. De cette façon, le produit de double fusion **26²⁺**,2PF₆⁻ a pu être isolé avec 31 % de rendement.

Double fusion par oxydation au PIFA					
Précurseur à fusionner	Solvant (sec)	Quantité de PIFA	Quantité de 2,6-lutidine	Purification après échange d'anions	Résultats
16	CH ₂ Cl ₂	De 2 à 8 eq par ajouts de 0,2 eq/h	-	Colonne de silice Eluant : CHCl ₃ / CH ₃ OH (8:2, v/v)	Seul le produit de monofusion, obtenu en mélange avec le produit de double fusion, a pu être récupéré
16	CH ₂ Cl ₂	De 2 à 3,4 eq par ajouts de 0,2 eq/h	2,2 eq	Colonne de silice Eluant : CHCl ₃ / CH ₃ OH (8:2, v/v)	Seul le produit de monofusion, obtenu en mélange avec le produit de double fusion, a pu être récupéré
16	CH ₂ Cl ₂	De 2 à 3,4 eq par ajouts de 0,2 eq/h	2,2 eq	Purification par HPLC Solvants : CH ₃ CN (0.1% ac. formique) et H ₂ O (0.1% ac. formique) Gradient (% en CH ₃ CN) : 5%-5min ; montée à 30% en 12.5 min puis jusqu'à 100% par 1%/min	Obtention du produit de double fusion avec 16 % de rendement
16	CH ₂ Cl ₂	De 2 à 5 eq par ajouts de 0,2 eq/h	2,2 eq	Colonne de silice-C ₁₈ sans échange d'anion préalable	Produit de double fusion récupéré en très faible quantité
16	CH ₃ CN	2 eq	-	Colonne de silice-C ₁₈ Solvants : CH ₃ CN et H ₂ O (tous à 0.1 % en TFA) Gradient (% en CH ₃ CN à 0,1 % en TFA) : 5 ; 20 puis 100	Produit de double fusion isolé avec 10 % de rendement
26 ⁺	CH ₃ CN	1 eq	-	Colonne de silice-C ₁₈ Solvants : CH ₃ CN et H ₂ O (tous à 0.1 % en TFA) Gradient (% en CH ₃ CN à 0,1 % en TFA) : 5 ; 40 ; 90 puis 100	Produit isolé avec 31 % de rendement
Double fusion par électrolyse					
Précurseur à fusionner	Solvant	Sel de fond à 0,1 M	E _{App} (V vs ECS)	Purification	Résultats
16	CH ₃ CN	TEABF ₄	1,15	-	Fusion incomplète, malgré deux électrolyses supplémentaires à 1,15 et 1,20 V vs ECS
26 ⁺	CH ₃ CN	TBAPF ₆	1,10	-	2.9eq d'électrons passés Réduction du radical potentiellement formé avec 2.0eq de ferrocène Aucun moyen de séparer le sel de fond du brut réactionnel
26 ⁺	CH ₃ CN	TEABF ₄	1,15	2 précipitations à l'eau pour éliminer le sel de fond	3.2eq d'électrons passés Réduction du radical potentiellement formé avec 2.0eq de ferrocène Après la première précipitation il reste des traces de sel de fond Après la deuxième précipitation, produit de double fusion isolé avec 23 % de rendement

Tableau 5. Optimisation des conditions chimiques et électrochimiques pour former le produit de double fusion 26²⁺ de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) **16**.

La comparaison des spectres d'absorption UV-visibles obtenus pour des solutions à 7,5 µM de dérivés **16**, **26⁺**, **PF₆⁻** et **26²⁺**, **2PF₆⁻** dans le DMF montrent un déplacement bathochrome de la bande de Soret de 7 nm après chaque étape de fusion, accompagné par un élargissement de cette bande et une diminution de son coefficient d'absorption molaire. Chacune des deux fusions réalisées à partir du dérivé **16** entraîne également un effet bathochrome et d'élargissement sur les bandes Q (Figure 60).

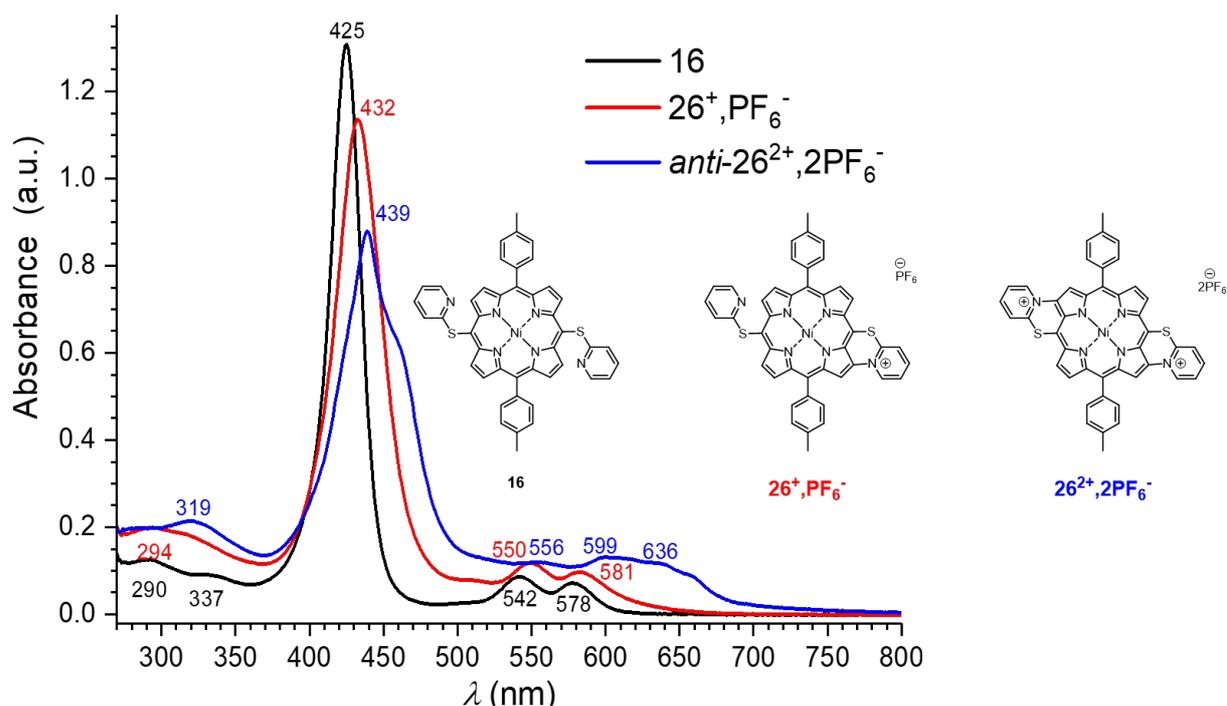


Figure 60. Superposition des spectres d'absorption UV-visibles pour les dérivés de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) non fusionnée **16**, monofusionnée **26⁺,PF₆⁻** et doublement fusionnée **26²⁺,2PF₆⁻** (C = 7,5 μM, l = 1 cm, DMF).

Les modifications des propriétés optiques de ces composés fusionnés sont également visibles à l'œil nu. Chacun des trois complexes de Ni(II) **14**, **15** et **16** engagés dans une réaction de couplage oxydant intramoléculaire avec une thiopyridine sont des poudres de couleur rouge. Lorsque la thiopyridine est fusionnée sur le noyau porphyrinique, les composés **24⁺,PF₆⁻**, **25⁺,PF₆⁻** et **26⁺,PF₆⁻** deviennent marrons. Enfin, lorsque la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) passe de son état monofusionné à son état doublement fusionné **26²⁺,2PF₆⁻**, le composé obtenu est de couleur verte (Figure 61).



Figure 61. Echantillons de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) sous ses formes non fusionnée **16** (A), monofusionnée **26⁺,PF₆⁻** (B) et doublement fusionnée **26²⁺,2PF₆⁻** (C) dans le DMF.

La 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) à l'état monofusionnée 26^+ , PF_6^- a été étudiée à des concentrations de 7,54 à 7,92 μ M dans différents solvants organiques (Figure 62, Tableau 6).

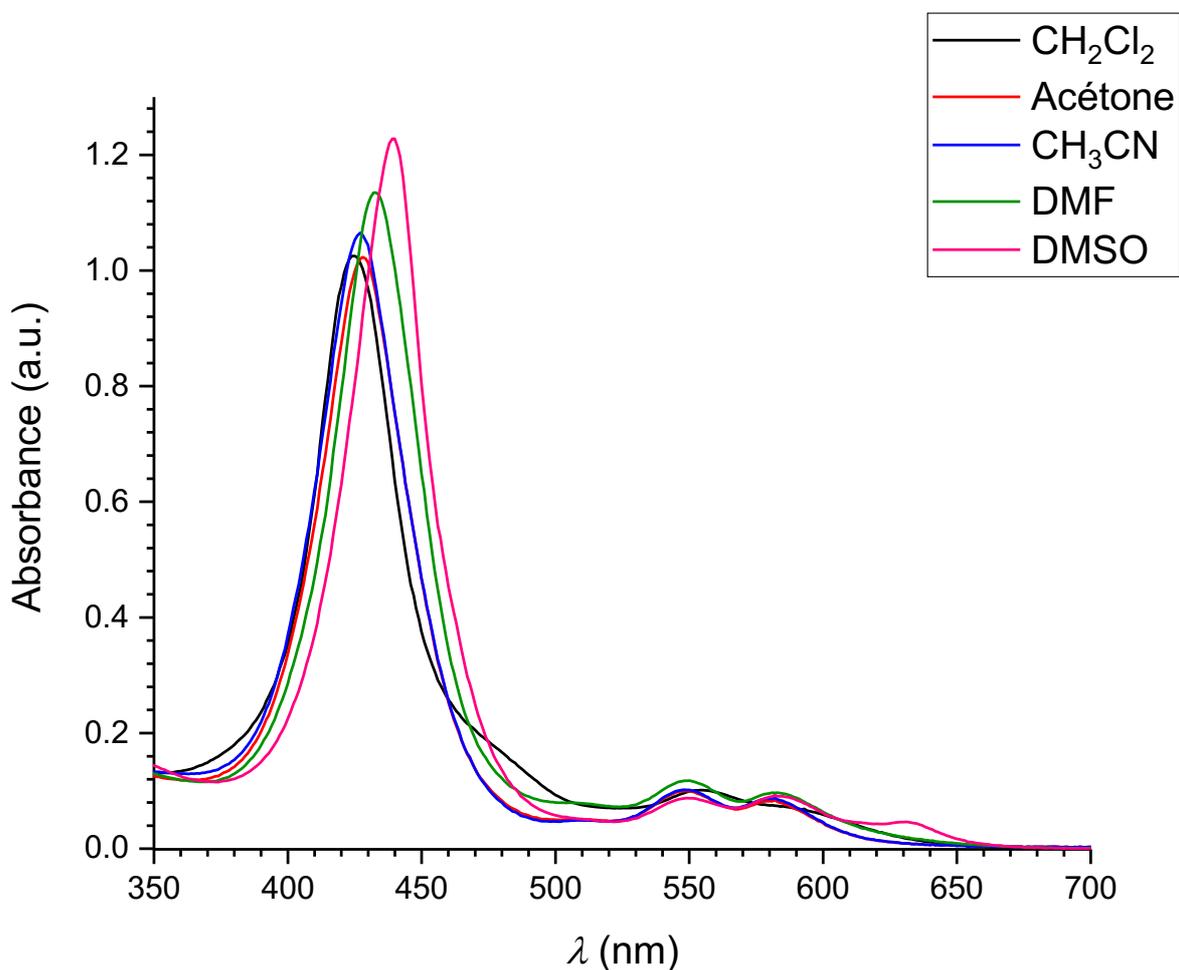


Figure 62. Spectres d'absorption UV-visible de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) à l'état monofusionné 26^+ , PF_6^- mesurés dans le dichlorométhane, l'acétone, l'acétonitrile, le DMF et le DMSO à des concentrations de 7,54 à 7,92 μ M ($l = 1$ cm).

Solvant	$C_{\text{porphyrine}}$ (μ M)	Constante diélectrique	λ_{Soret} (nm)	Log(ϵ)
Dichlorométhane	7,92	9,1	425	5,11
Acétone	7,59	21	426	5,13
Acétonitrile	7,61	37	427	5,15
DMF	7,54	38	432	5,18
Diméthylsulfoxyde	7,54	47	440	5,21

Tableau 6. Etude du solvatochromisme de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) à l'état monofusionnée 26^+ , PF_6^- par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Il ressort de cette étude un phénomène de solvatochromisme pour ce composé. Ce phénomène est souvent rencontré pour des composés présentant des chromophores donneurs et accepteurs,

séparés par des ponts aromatiques. Pendant le processus d'excitation, des changements dans la distribution des charges interviennent conduisant à une modification du moment dipolaire de l'état excité faisant varier les interactions entre la porphyrine et son environnement.^[190] Les déplacements bathochromes observés au cours de cette étude lorsque la polarité du solvant utilisé est plus forte montrent que le moment dipolaire de l'état excité de la porphyrine est supérieur à celui de l'état fondamental, indiquant qu'il s'agit d'un solvatochromisme positif.^[191]

1.3. Variation sur le métal central de la porphyrine

Le couplage oxydant intramoléculaire d'un dérivé de la pyridine sur le noyau porphyrinique a également été étudié sur les composés **18**, **19** et **20**, fonctionnalisés par une ou deux thiopyridines et métallés au Zn(II), qui a pour effet de rendre les porphyrines plus facilement oxydables.^[31]

1.3.1 Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de zinc(II) **18**

Comme attendu, la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **18** est oxydée à des potentiels inférieurs à son analogue **14** métallé au Ni(II). Ainsi la première oxydation à 0,70 V apparaît à un potentiel moins positif de 330 mV. (Figure 63).

Cette porphyrine de Zn(II) présente une mauvaise solubilité dans le dichlorométhane. Afin de l'améliorer, un équivalent de pyridine, préalablement séchée sur tamis moléculaire, est introduit en solution. Ainsi la pyridine se coordine sur l'atome de zinc(II) ce qui détruit les possibles oligomères/polymères de coordination qui pourraient se former par coordination d'une thiopyridine sur l'atome de zinc(II) d'une autre porphyrine. Ceci a pour effet de modifier les valeurs des potentiels redox de la porphyrine. Une augmentation de 40 mV et de 90 mV est observée pour les potentiels de première et de deuxième oxydation de **18** comparativement au voltamogramme du même produit, sans pyridine. Alors que le potentiel de troisième oxydation ne varie pas, un stade d'oxydation supplémentaire, situé à 1,71 V, est observé en présence de pyridine. Une déviation de 50 mV (1^{ère} réduction) et de 220 mV (2^{ème} réduction), vers des potentiels plus cathodiques sont également observés en réduction en présence de pyridine dans la solution analysée.

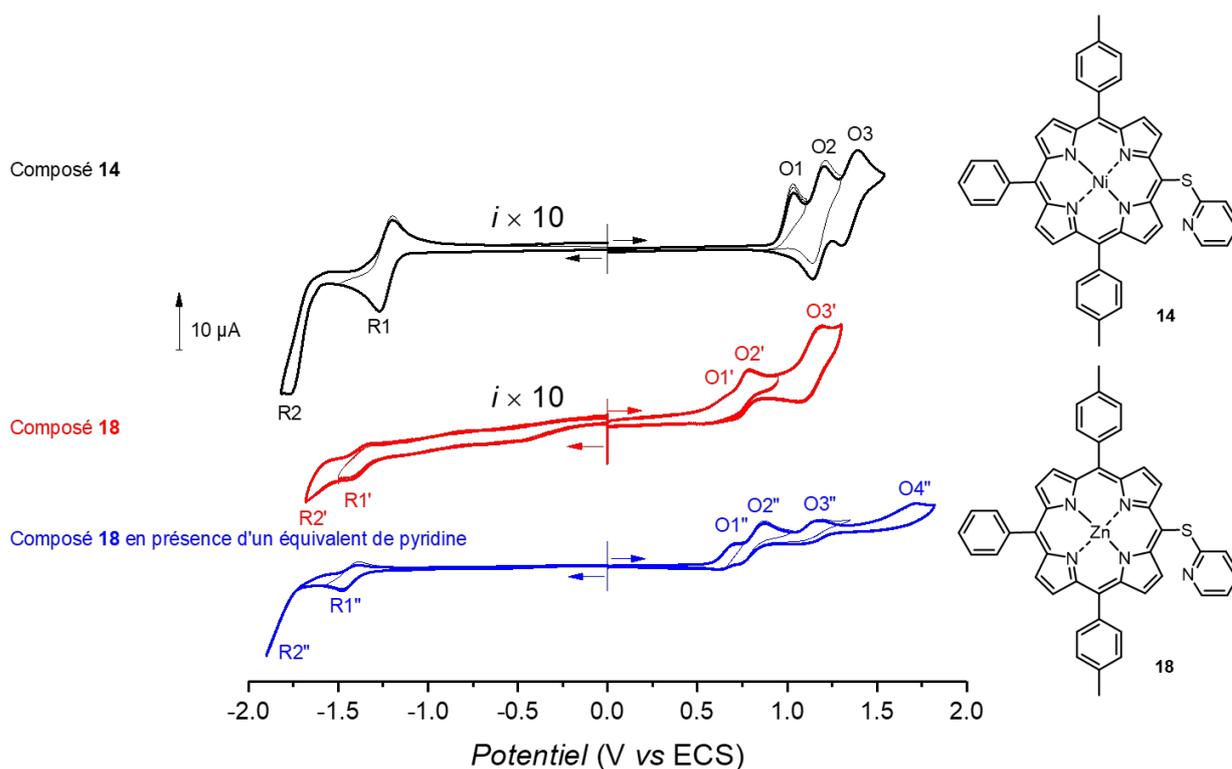


Figure 63. Voltammogrammes cycliques de **14** (en noir), **18** (en rouge) et **18** avec un équivalent de pyridine séchée sur tamis moléculaire (en bleu) ($c = 10^{-3} \text{ M}$, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt $\varnothing = 1 \text{ mm}$ (pour **14**) et 2 mm (pour **18**), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Afin d'améliorer la visibilité des pics redox de chaque produit, les intensités des voltammogrammes de **14** (en noir) et **18** sans pyridine dans le milieu (en rouge) ont été multipliées par un facteur 10.

Le comportement électrochimique du composé **18** diffère également de celui du composé **14** par le caractère pseudo-réversible de son premier stade d'oxydation. Des analyses à différentes vitesses de balayages dans le dichlorométhane 0,1 M TEABF₄ montrent que le radical cation généré par oxydation de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **18** a un temps de demi-vie de l'ordre de la dizaine de secondes.

Malgré un temps de demi-vie plus long pour le radical cation **18**^{•+}, une électrolyse du composé **18**, en solution dans le dichlorométhane en présence de pyridine (1 équivalent), a été réalisée à son premier stade d'oxydation ($E_{\text{app}} = 0,86 \text{ V}$) dans une cellule à trois compartiments, en présence de deux équivalents de K₂CO₃ dans le compartiment anodique et de deux équivalents de TFA dans le compartiment cathodique. Après abstraction de deux équivalents d'électrons, le voltammogramme cyclique ne présente plus que quatre oxydations et trois réductions qui ont lieu à des potentiels inférieurs à ceux observés pour **18** (Figure 64). Le nouveau pic de réduction situé à -0,94 V témoigne de la formation d'un fragment pyridinium. Etant donné la pseudo-réversibilité du premier stade d'oxydation du composé **18**, il est possible que les systèmes redox observés sur le voltammogramme cyclique de **18** après la formation du radical cation **18**^{•+} ne correspondent pas, contrairement au cas des analyses du dérivé **14** métallé au Ni(II), à l'oxydation du produit de fusion qui serait généré à l'électrode pendant l'analyse. Ceci est confirmé par la superposition des voltammogrammes de **18** et de **27**⁺,PF₆⁻ après purification (Figure 65).

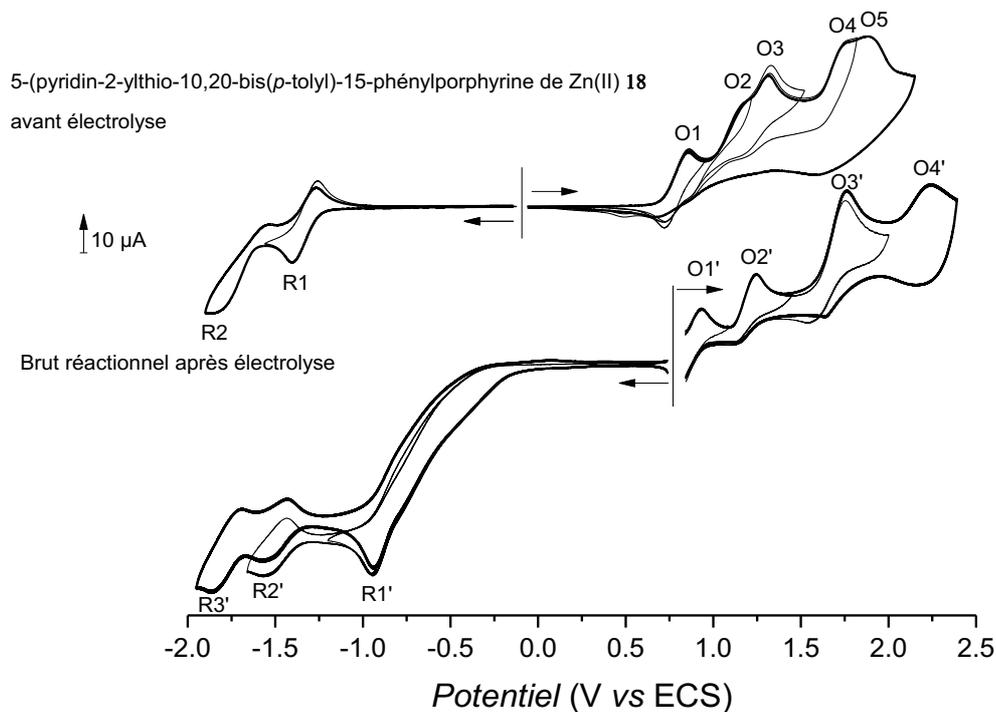


Figure 64. Voltamogrammes cycliques de **18** avant (en haut) et après (en bas) électrolyse à $E_{app} = 0,86$ V (-2,0 F/mol) ($c = 3,4 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TEABF₄, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $\nu = 100$ mV.s⁻¹).

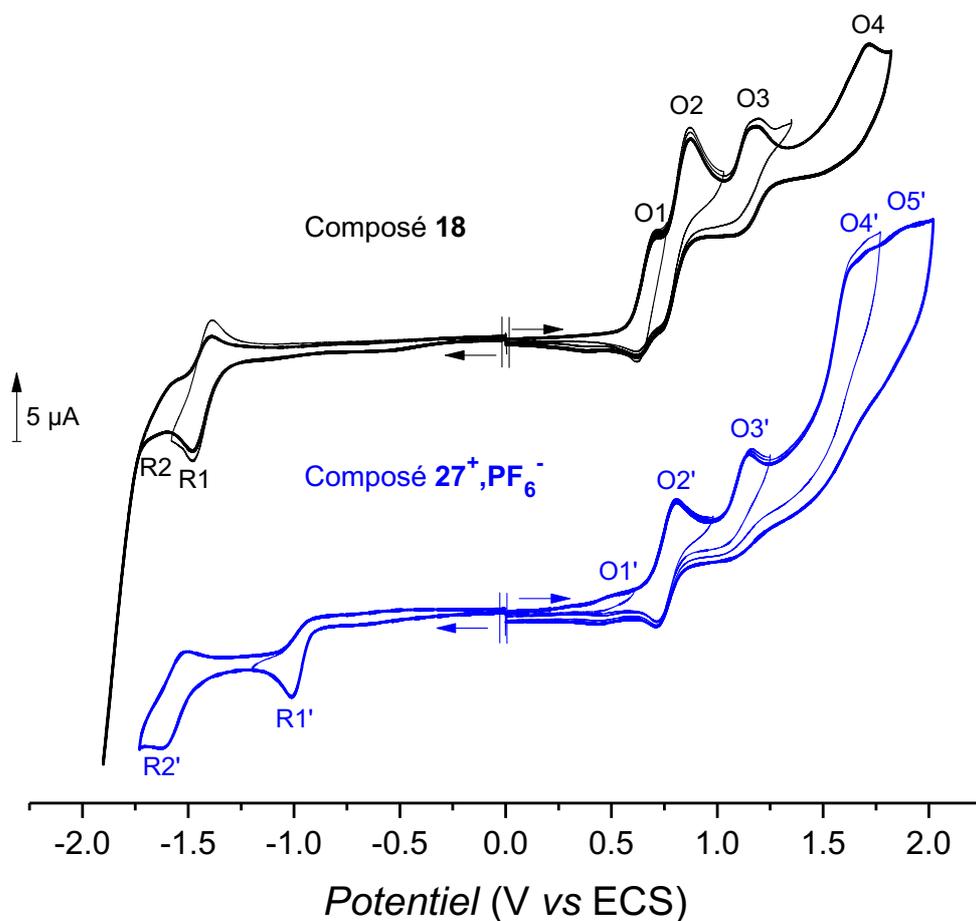


Figure 65. Voltamogrammes cycliques de **18** (en noir) et de **27⁺, PF₆⁻** (en bleu) ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $\nu = 100$ mV.s⁻¹).

La formation du produit de fusion 27^+ , PF_6^- est confirmée par une analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF du brut réactionnel. Ainsi, le spectre ne présente qu'un pic à une valeur de m/z de 735,7512, en conformité avec la valeur calculée pour ce produit ($m/z_{\text{théorique}} = 736,1508$), qui correspond à la perte d'une unité de masse par rapport à son précurseur **18** (Figure 66).

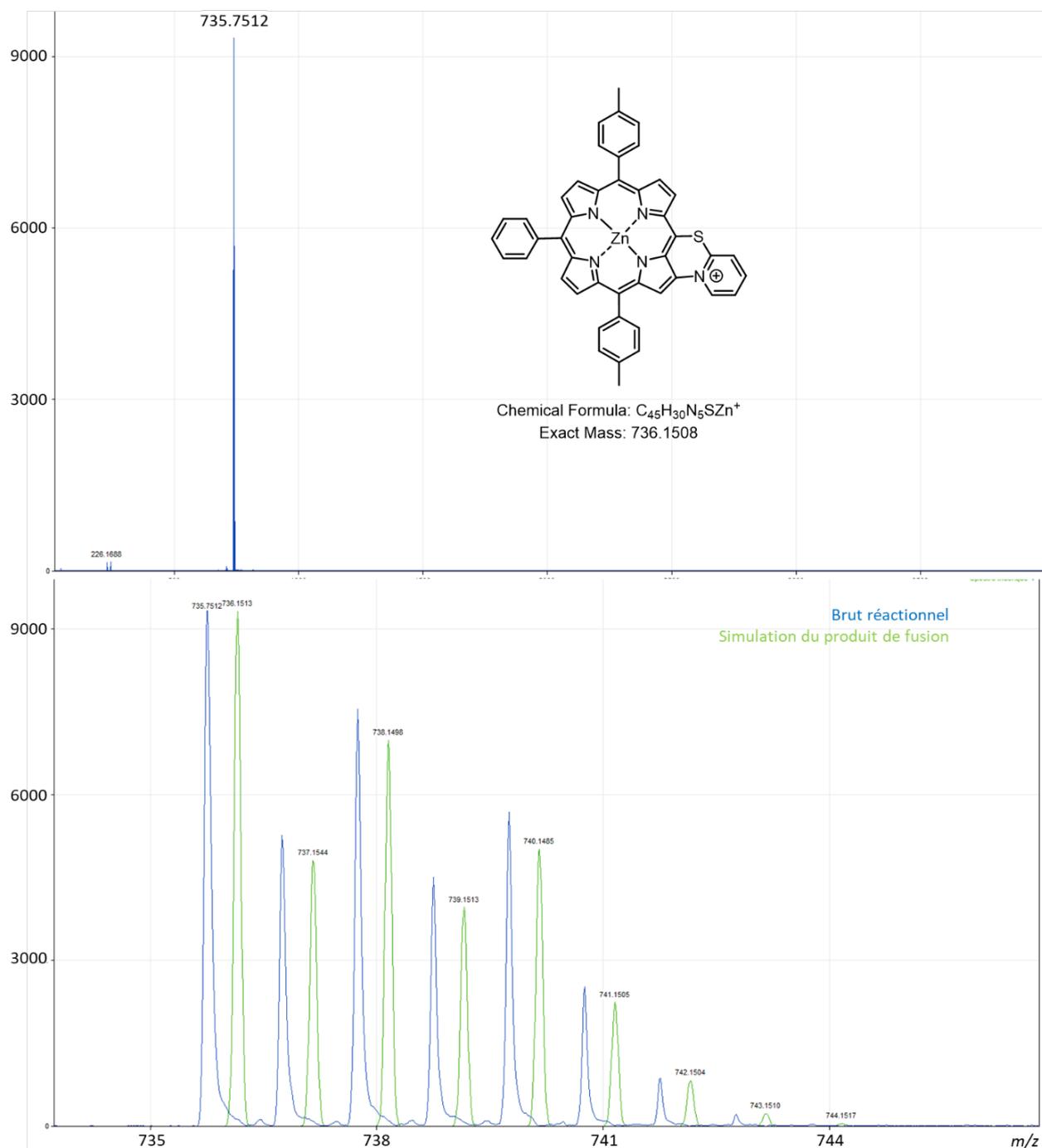


Figure 66. Spectre de masse MALDI-TOF du brut réactionnel obtenu après électrolyse de la 5-pyridin(2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **18** à son premier stade d'oxydation ($E_{\text{app}} = 0,86 \text{ V}$, $-2,0 \text{ F/mol}$) réalisée dans le dichlorométhane en présence de TEABF_4 à $0,1 \text{ M}$ (en haut). Spectres de masse expérimental (en bleu, en bas) et théorique (en vert, en bas).

Après élimination de l'électrolyte support, échange d'anion ($\text{BF}_4^- \rightarrow \text{PF}_6^-$) et précipitation au *n*-hexane, le produit de fusion **27⁺**, **PF₆⁻** est isolé avec 83 % de rendement. Pour cette électrolyse, le sel de fond n'est plus le TEAPF₆ mais le TEABF₄, plus facile à éliminer par des lavages à l'eau à température ambiante. Il est néanmoins nécessaire de procéder à un échange des anions BF₄⁻ issus de l'électrolyte support par des anions PF₆⁻ à l'aide d'une résine échangeuse d'ions pour garder l'homogénéité de l'anion dans les produits de type pyridinium formés. Cet échange d'anions est suivi par RMN ¹⁹F dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅. Cette méthode spectroscopique confirme la disparition du signal du fluor des BF₄⁻, situé initialement à 151,88 ppm, au profit du doublet attribué au PF₆⁻ à 71,79 et 73,30 ppm ($^2J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 710 \text{ Hz}$).

L'analyse RMN ¹H réalisée dans le (CD₃)₂SO (Figure 67) révèle de nouveau une dissymétrisation de la porphyrine, notamment par la présence de deux singulets à 2,71 ppm et 2,76 ppm intégrant chacun pour trois protons correspondant aux substituants méthyle portés par les fragments tolyle. Par ailleurs, la substitution en position β-pyrrolique est confirmée par la présence de sept protons β-pyrroliques (six doublets et un singulet intégrant chacun pour un proton). En particulier, le singulet à 9,71 ppm correspond au proton β-pyrrolique situé en position α de l'atome de carbone substitué par l'atome d'azote du groupement pyridinium nouvellement formé. Comme dans le cas de la fusion avec les porphyrines de Ni(II), le proton de la thiopyridine situé en α de l'azote est fortement déblindé, se situant à 10,38 ppm alors qu'il apparaissait à 8,34 ppm dans le cas du précurseur non fusionné (spectre enregistré dans l'acétone-*d*₆ pour ce composé).

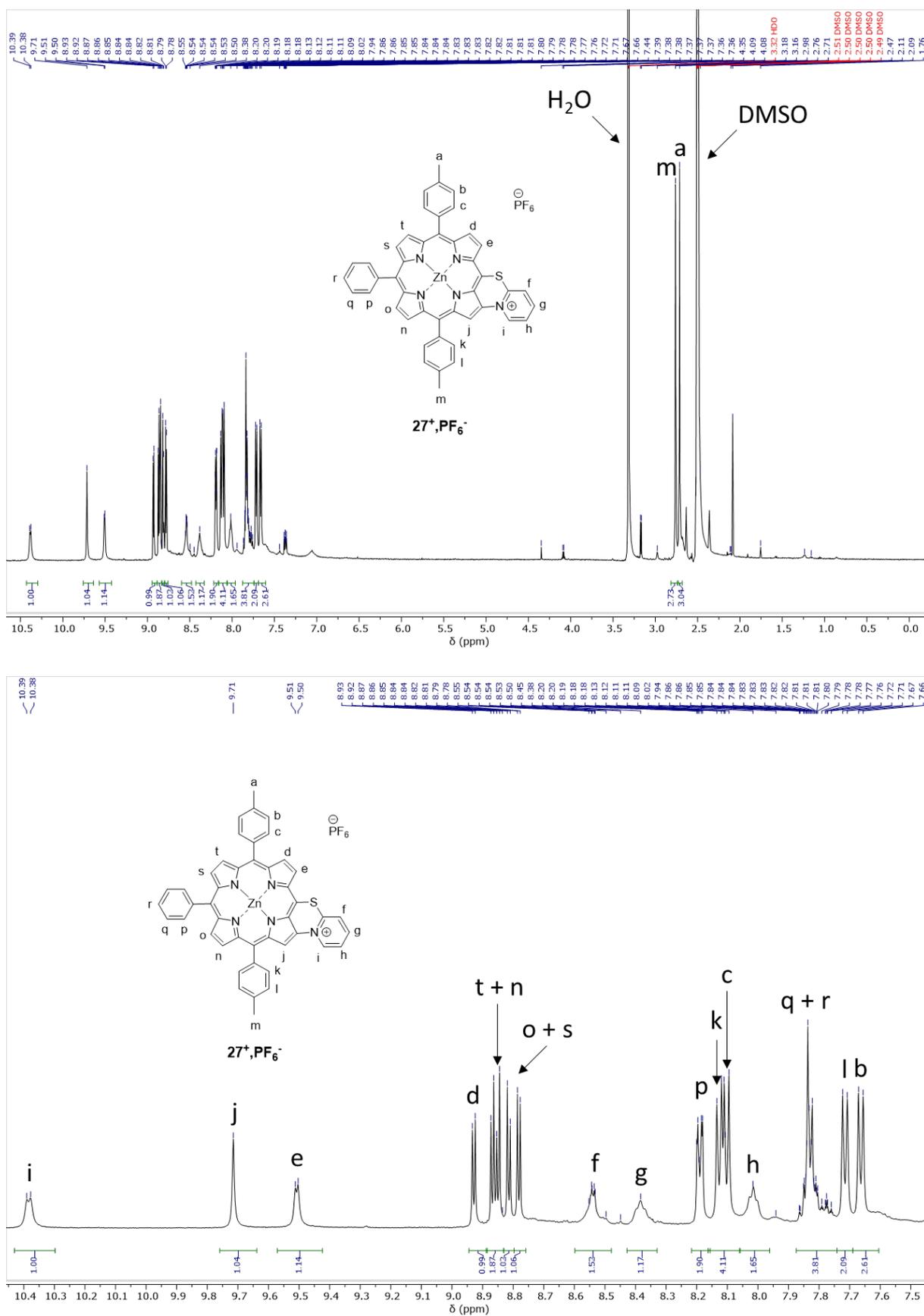


Figure 67. Spectre RMN ^1H intégral (en haut) du produit fusionné $27^+, \text{PF}_6^-$ avec un zoom sur la partie aromatique (en bas) ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 500 MHz, 298 K).

Lorsque la réaction de couplage C-N est réalisée par voie chimique par oxydation au PIFA les conditions optimisées pour la fusion C-N des porphyrines de Ni(II) n'ont pas donné les mêmes résultats. D'une part, le rendement en produit de fusion diminue d'environ 30 % dans ces conditions, et d'autre part, une démétallation partielle est observée. Une optimisation des conditions de fusion a alors été effectuée sur 5 mg de porphyrine (Tableau 7).

Essai	Conditions	Résultats
1	1 eq de PIFA dans le CH ₂ Cl ₂ , sans base Agitation 1h à T.A.	Produit de fusion isolé avec 61 % Démétallation du produit de fusion visible en MALDI-TOF
2	1 eq de PIFA dans le CH ₂ Cl ₂ , avec 1 eq. de pyridine séchée sur tamis moléculaire Agitation 1h à T.A.	Très peu de produit de fusion formé
3	2 eq de PIFA au total (1+1) dans le CH ₂ Cl ₂ , avec 1 eq. de triéthylamine séchée sur tamis moléculaire Agitation 1h à T.A.	Produit de départ non soluble, pas de réaction
4	1 eq de PIFA dans le CH ₂ Cl ₂ , avec 2 eq. de K ₂ CO ₃ Agitation 1h à T.A.	Formation du produit de fusion sans démétallation, mais il reste des traces de produit non fusionné
5	1 eq de PIFA dans le DMF, avec 2 eq. de triéthylamine Agitation 1h à T.A.	Produit de départ soluble mais aucune réaction n'a lieu
6	1,2 eq de PIFA au total (1 + 0,2) dans le CH ₂ Cl ₂ , avec 2 eq. de K ₂ CO ₃ Agitation 1h + 1h à T.A.	Consommation totale de la porphyrine de départ, sans démétallation, avec formation exclusive du produit de fusion

*Tableau 7. Optimisation des conditions de fusion au PIFA de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **18**.*

Les conditions offrant le meilleur résultat d'après cette étude sont l'utilisation de 1,2 équivalents de PIFA dans le dichlorométhane en présence de 2 équivalents de carbonate de potassium, à température ambiante. Ces conditions appliquées à 50 mg de composé **18** ont permis d'isoler, après échange des anions trifluoroacétates libérés lors de la réduction du PIFA par des anions hexafluorophosphate, suivie par une précipitation à l'hexane, le produit de fusion **27⁺,PF₆⁻** avec 91 % de rendement.

Il s'avère ainsi que la fusion par voie chimique nécessite dans le cas d'une porphyrine de Zn(II) l'utilisation d'une base pour être efficace. Dans le cas du composé **18**, l'atome de zinc(II) présent dans la cavité interne de la porphyrine augmente la densité électronique de cette dernière. Ainsi, l'attaque nucléophile de la thiopyridine sur le radical cation **18⁺** est moins favorable que dans le cas de **14⁺**. Par ailleurs, la coordination sur le Zn(II) d'une base telle que la pyridine augmente davantage la densité électronique de la porphyrine, défavorisant d'autant plus l'attaque nucléophile de la thiopyridine sur le radical cation généré. Ainsi, l'utilisation de bases organiques coordinantes mais également de solvants coordinants tels que le DMF est défavorable pour la réaction de fusion chimique C-N. Cependant, lorsque cette réaction est réalisée par voie électrochimique, l'ajout de

pyridine permet tout de même de former le produit de fusion C-N. Ainsi, le manque de réactivité observé par voie chimique en présence de base/solvant coordinant pourrait provenir d'une interaction défavorable entre ces espèces et l'oxydant qui induirait une diminution du pouvoir oxydant du PIFA.

1.3.2. Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de zinc(II) **19**

Contrairement à la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **15**, l'électrolyse du composé **19** à un potentiel de 0,91 V (1^{ère} oxydation) dans des conditions similaires à celles reportées pour **18** (CH₂Cl₂ 0,1 M de TEABF₄, cellule à 3 compartiments, 1 éq. de pyridine, 2 éq. de K₂CO₃, -1,5 F/mol) a conduit à la formation non pas du produit de couplage oxydant intramoléculaire C-N mais au dimère *meso-meso* **28** (Figure 68). En théorie, la formation du dimère nécessite le transfert d'un équivalent d'électrons par rapport au monomère. Cependant, le dimère est légèrement plus facilement oxydable que le monomère ce qui conduit, au potentiel imposé, à la formation du dimère dont l'une des porphyrines sera oxydée en son radical cation.^[189] Il est donc probable qu'après abstraction de 1,5 équivalents d'électrons, le dimère monofusionné soit produit en faible quantité (25% maximum) et dont la trace pourrait correspondre au pic R3' (zone de potentiels de réduction des pyridinium fusionnés, courbe après électrolyse Figure 68).

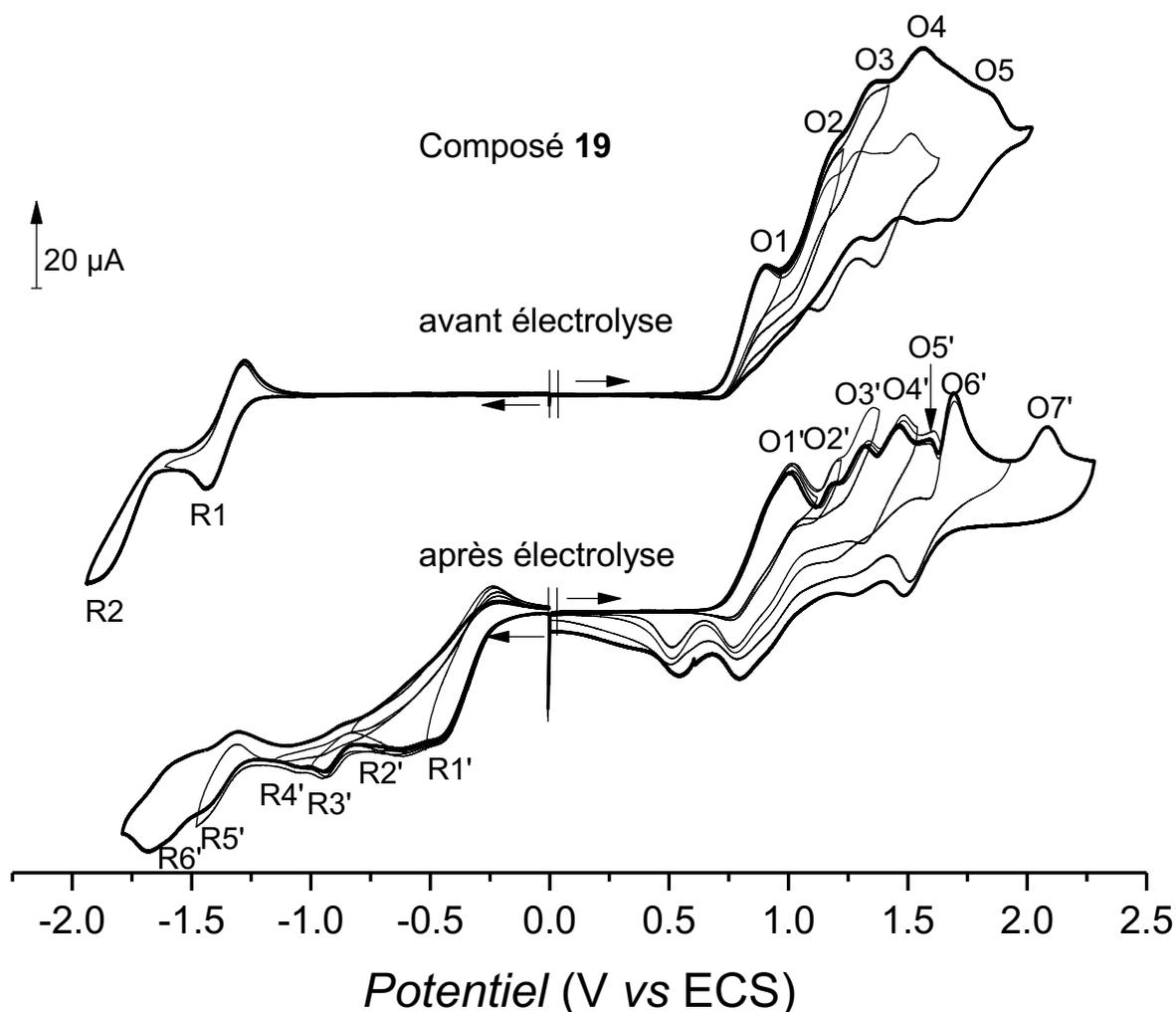


Figure 68. Voltammogrammes cycliques de **19** avant (en haut) et après (en bas) électrolyse à $E_{app} = 0,91$ V (-1,5 F/mol) ($c = 3,8 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M $TEABF_4$, électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ mV.s $^{-1}$).

Après avoir éliminé l'électrolyte support par des lavages à l'eau, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane). Afin d'éviter une éventuelle démétallation du dimère par l'acidité de la silice et/ou du dichlorométhane, la purification a été effectuée en présence de 1 % de triéthylamine dans l'éluant. Ceci a permis d'isoler le dimère *meso-meso* **28** avec un rendement de 46 %. Alors que le monomère se présente sous la forme d'une poudre verte, le dimère quant à lui est une poudre de couleur marron. Ce produit est caractérisé en RMN 1H par la perte du proton *meso* porté par la position 15 du précurseur **19** (Figure 69).

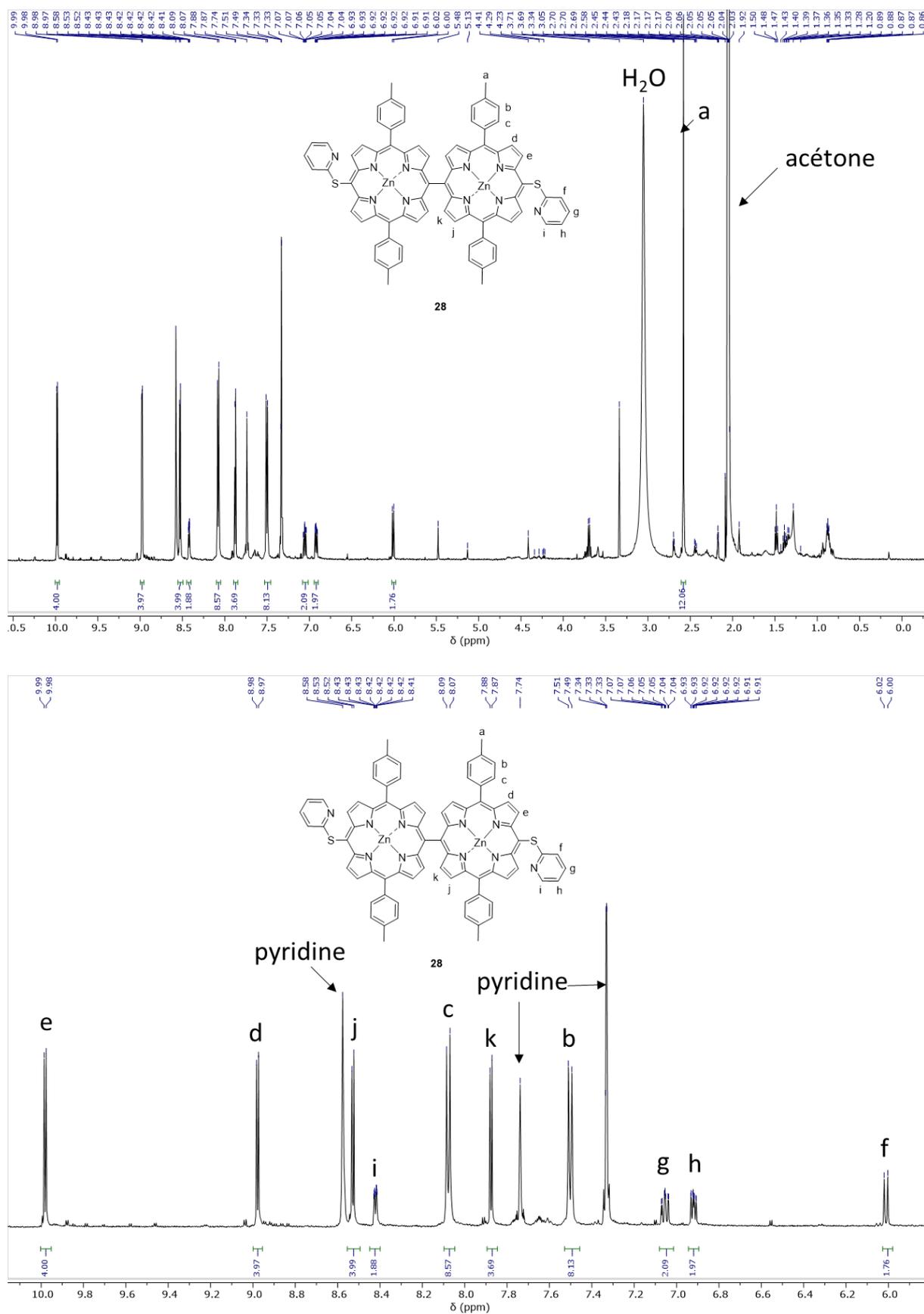


Figure 69. Spectre RMN ^1H du dimère meso-meso **28** obtenu par oxydation chimique de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Zn(II) **19** ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 500 MHz, 298 K).

Sur le spectre d'absorption UV-visible enregistré dans le DMF deux bandes de Soret séparées de 36 nm sont observées (Figure 70). Cet écart de 36 nm est caractéristique des dimères *meso-meso*.^[189]

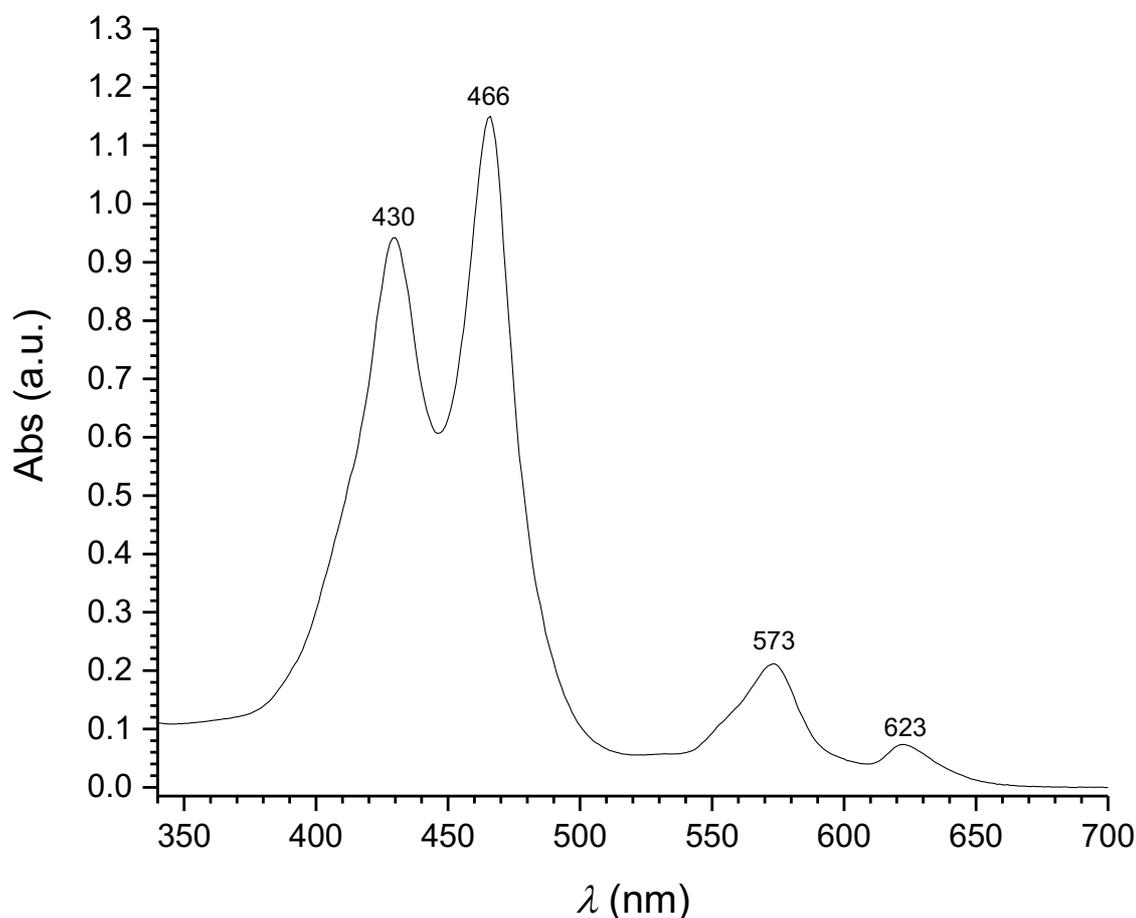


Figure 70. Spectre d'absorption UV-visible du dimère *meso-meso* **28** (C = 4,65 μM, DMF, l = 1 cm).

L'oxydation chimique de **19** au PIFA a également conduit à la formation du dimère *meso-meso* **28**. Des variations sur la quantité d'oxydant ont été réalisées (Tableau 8). L'utilisation de PIFA en défaut par rapport à la porphyrine de Zn(II) conduit, après une heure de réaction dans le chloroforme, à un mélange de dimère **28** et de monomère **19** n'ayant pas réagi. Lorsque le PIFA est utilisé en quantité stœchiométrique par rapport au composé **19**, le dimère **28** se forme en mélange avec une nouvelle porphyrine. En effet, le spectre RMN ¹H du brut réactionnel correspondant au dernier essai chimique réalisé (Tableau 8, essai 5), enregistré dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅, présente un signal bruité à 10,63 ppm, déblindé par rapport aux signaux attendus pour le monomère **19** (Figure 71) et le dimère **28** (Figure 69). Il semblerait de plus sur ce spectre RMN ¹H que chacun des signaux β-pyrroliques du dimère **28** couvre d'autres signaux β-pyrroliques, plus faibles en terme d'intégration, de même que l'un deux signaux attribués aux protons des fragments tolyle, aux alentours de 8,08 ppm. Ceci suggère que l'impureté se présente sous la forme d'un dimère (Figure 71). La présence de signaux supplémentaires dans la partie aromatique du spectre du brut réactionnel semble indiquer que les deux unités porphyriniques de ce dimère ne

sont pas identiques. Une analyse de masse MALDI-TOF révèle un amas isotopique centré à $m/z = 1323,1263$ et démarrant avec un pic à $m/z = 1319,1324$, correspondant à la perte d'une unité de masse par rapport au dimère ($m/z_{\text{théorique}} = 1320,2240$). Le deuxième produit formé lors de la dimérisation de **19** avec une quantité stœchiométrique de PIFA pourrait alors être un dimère dont l'un des deux motifs thiopyridine a été fusionné sur la porphyrine qu'il substitue.

Essai	Conditions d'oxydation*	Proportions relatives en produits présents dans le milieu estimés par RMN ^1H (%)
1	PIFA (1 eq), pyridine séchée sur tamis moléculaire (1 eq) 1h à T.A.	79 % de dimère et 21 % de monomère
2	PIFA (0,5 eq), pyridine séchée sur tamis moléculaire (1 eq) 1h à T.A.	50 % de dimère et 50 % de monomère
3	PIFA (0,6 eq) 1h à T.A.	79 % de dimère et 21 % de monomère
4	PIFA (0,6 eq), K_2CO_3 (1,85 eq) 1h à T.A.	81 % de dimère et 19 % de monomère
5	PIFA (1 eq), K_2CO_3 (2 eq) 1h à T.A.	Dimérisation avec formation probable de dimère monofusionné, proportions difficiles à estimer

* Toutes les réactions ont été réalisées dans du chloroforme séché sur tamis moléculaire

*Tableau 8. Optimisation des conditions de synthèse du dimère meso-meso **28**.*

Par conséquent, les conditions chimiques permettant de convertir un maximum de monomère **19** en dimère **28** correspondent à l'oxydation de **19** à 1,26 mM dans le chloroforme, préalablement séché sur tamis moléculaire, par 0,6 équivalents de PIFA en présence de 2 équivalents de carbonate de potassium à température ambiante. Ainsi, la purification du brut réactionnel, composé de 86 % de dimère et de 14 % de monomère **19** (selon l'analyse RMN ^1H du brut réactionnel), par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane, 1 % de triéthylamine), a permis d'isoler le dimère **28** avec 63 % de rendement.

Lors de l'oxydation chimique de **19**, la formation systématique d'un mélange de dimère **28** et de monomère **19** ou d'un produit pouvant correspondre à la fusion de la thiopyridine sur le noyau porphyrinique de l'une des deux unités du dimère **28** formé indique que la cinétique de dimérisation *meso-meso* l'emporte sur celle du couplage oxydant C-N intramoléculaire (Tableau 8).

Il ressort de cette étude par voie chimique, combinée au résultat obtenu par voie électrochimique et en complément des études réalisées sur **18**, une différence de réactivité importante selon la nature du métal inséré au cœur des pyridinylthioporphyries.

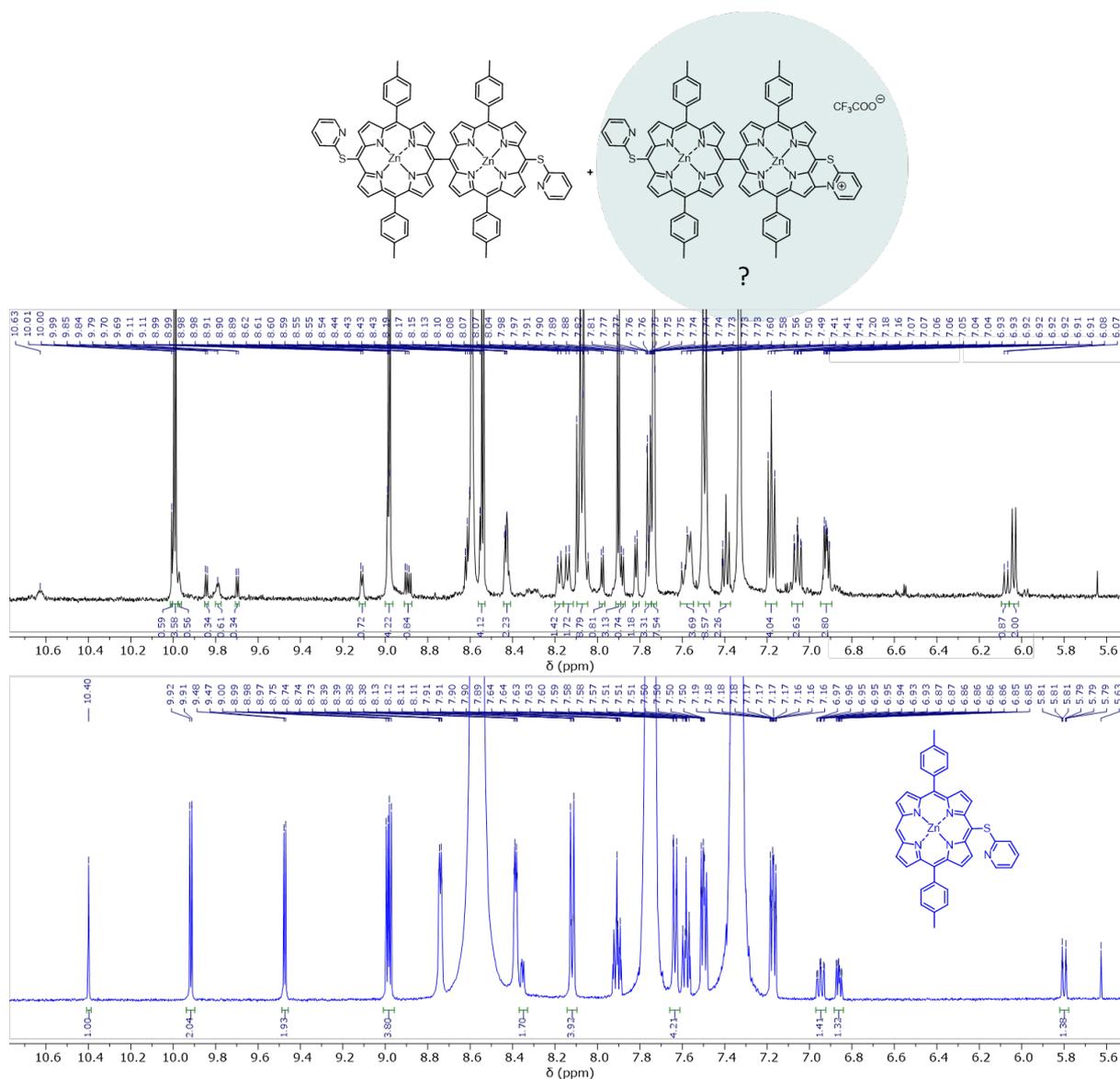


Figure 71. Spectres RMN ¹H partiels du brut réactionnel correspondant à l'essai 5 d'oxydation au PIFA de **19** (en haut) et **19** (en bas) (acétone-*d*₆ + une goutte de pyridine-*d*₅, 500 MHz, 298 K).

Un essai de fusion du dimère *meso-meso* **28** a été réalisé dans le dichlorométhane, en présence de 2 équivalents de K₂CO₃. 1,48 équivalents de PIFA sont nécessaires pour consommer la totalité de **28**. L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel (Figure 72), réalisée dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅, montre une augmentation du nombre de signaux aromatiques avec la présence de deux singulets à 2,62 ppm et 2,63 ppm pour les substituants méthyle portés par les groupements tolyle, laissant penser à une dissymétrisation du dimère par couplage d'au moins une thiopyridine sur une unité porphyrinique. Dans la partie aromatique du spectre, les signaux de type thiopyridinium sont tous fortement déblindés, au-delà de 7,19 ppm, alors que les signaux de type thiopyridine les plus blindés se situent entre 5,80 ppm et 7,00 ppm dans le cas du monomère **19** et entre 6,00 ppm et 7,00 ppm dans le cas du dimère **28**. La différence des déplacements chimiques observés en RMN ¹H conduit à l'hypothèse d'une fusion des deux motifs thiopyridine sur le dimère **28**. Cependant, les analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF du

brut réactionnel présentent trois amas isotopiques majoritaires à $m/z = 1302, 1386, 1319, 1160$ et $1336, 1451$ ne permettant pas de déterminer avec certitude la perte d'une ou de deux unités de masse par rapport au dimère **28**. Pour confirmer le couplage des deux thiopyridines sur les noyaux porphyriniques, des analyses par spectrométrie de masse électro-spray (ESI) ont été réalisées mais elles n'ont pas permis d'obtenir plus d'information. Cet essai ayant été réalisé sur 5,0 mg de dimère, une nouvelle oxydation au PIFA du composé **28** a été réalisée sur 30 mg afin d'avoir une plus grande quantité de produit disponible à isoler et à analyser. L'analyse RMN ^1H du brut réactionnel n'étant pas bien résolue, ce dernier est passé sur une résine échangeuse d'ions saturée en PF_6^- afin de faciliter sa purification sur colonne de silice. Afin de solubiliser le produit dans l'acétonitrile pour réaliser l'échange d'anion, de la pyridine (10 %) a dû être utilisée. La purification par chromatographie sur colonne de silice du brut réactionnel (dichlorométhane/méthanol en proportions 1:0 jusqu'à 9:1 (v/v), 1 % de triéthylamine) a permis d'isoler une fraction marron très polaire. Le produit obtenu se présente sous une forme pâteuse après évaporation de l'éluant à l'évaporateur rotatif, donnant lieu uniquement à l'observation de pics de pyridine à 7,35 ; 7,78 et 8,54 ppm en RMN ^1H . Ceci indique que de la pyridine est encore présente dans le produit. Malgré un séchage à 150 °C sous vide pendant plusieurs heures, le produit présente toujours le même aspect et les mêmes observations sont faites en RMN ^1H , ne permettant ni de confirmer la fusion réalisée sur le dimère, ni de déterminer un rendement pour cet éventuel couplage.

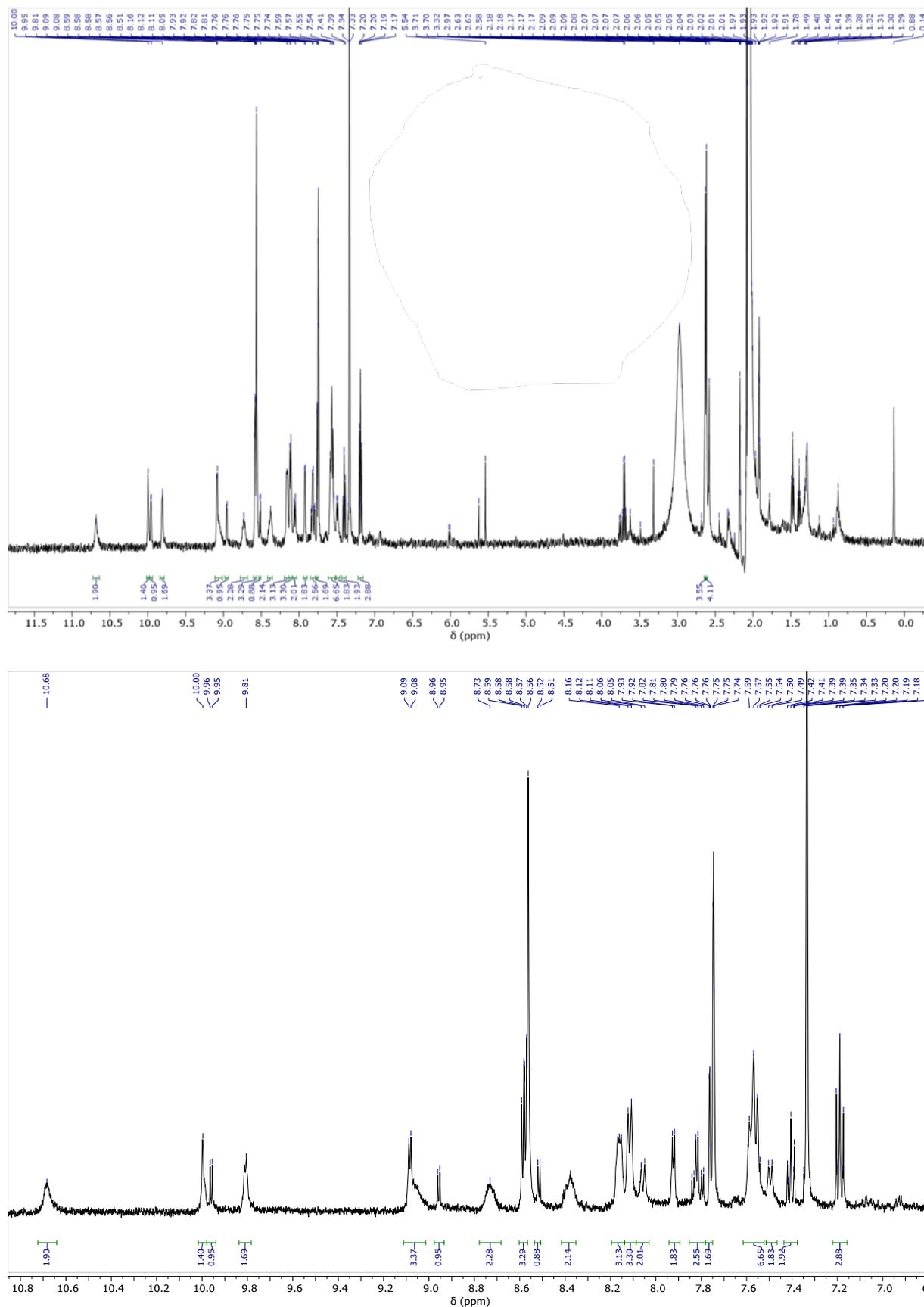


Figure 72. RMN ^1H du brut réactionnel obtenu par oxydation du dimère **28** au PIFA avec un zoom sur la partie aromatique (en bas) (acétone- d_6 + une goutte de pyridine- d_5 , 500 MHz, 298 K).

1.3.3. Etude de la fusion de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de zinc(II) **20**

Une électrolyse de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** à un potentiel de 1,00 V (premier stade d'oxydation) a été réalisée dans les mêmes conditions que pour **18**. Après abstraction de 2,0 F/mol, l'analyse RMN ¹H du brut réactionnel, réalisée dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅, confirme la formation du produit de monofusion **29⁺,BF₄⁻**. En effet sept signaux β-pyrroliques, 6 doublets et un singulet, intégrant chacun pour un proton, sont observés. Par ailleurs, la présence de deux singulets intégrant chacun pour 3 H attribués aux substituants méthyle des fragments tolyle est caractéristique de la dissymétrisation induite par le couplage C-N. La formation du produit de monofusion est également confirmée par spectrométrie de masse MALDI-TOF qui révèle un pic à *m/z* à 768,8 (*m/z*_{théorique} = 769,1181) correspondant à la perte d'une unité de masse par rapport au précurseur **20**. L'électrolyte support est éliminé par lavage à l'eau, puis le brut réactionnel contenant **29⁺,BF₄⁻** est passé sur résine échangeuse d'ions saturée en PF₆⁻. La purification du brut réactionnel par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol 95:5 à 9:1, v/v) a permis d'isoler la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) mono-fusionnée **29⁺,PF₆⁻** avec 56 % de rendement. Lors de cette réaction, un produit plus polaire, de couleur verte, est également visible sur plaque CCM de SiO₂. Une électrolyse effectuée au premier potentiel d'oxydation du composé **20** a été réalisée non plus en imposant l'arrêt de l'électrolyse une fois la charge théorique passée (-2 eq. d'électrons), mais jusqu'à consommation totale du produit de départ. Ainsi, après avoir échangé 2,99 équivalents d'électrons, seuls les produits de mono-fusion et un second produit plus polaire, migrant sur CCM de SiO₂ de la même façon que celui observé lors de l'électrolyse décrite précédemment, sont présents dans le brut réactionnel. Après élimination du sel de fond par des lavages à l'eau, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de silice, éluant avec un mélange de dichlorométhane et de méthanol en proportions (95:5, v/v) en vue d'identifier le produit polaire formé avec **29⁺,PF₆⁻**. Cette purification a permis d'isoler le produit de mono-fusion, avec un rendement bien inférieur à celui obtenu lors de l'électrolyse précédente (21 %). Bien qu'il reste accroché sur le haut de la colonne, une petite quantité du second produit d'électrolyse a pu être récupéré en augmentant la polarité de l'éluant à 10 % de méthanol. Une analyse par spectrométrie de masse ESI de cette fraction révèle la présence de pics aux alentours de à *m/z* = 384, correspondant au rapport *m/z* attendu pour le produit de double fusion (*m/z*_{théorique} = 384,55905). Ainsi, dans ces conditions, les produits de mono- et de double fusion sont tous les deux formés. Bien qu'initialement la formation du produit de double fusion ne soit pas attendue lors de l'oxydation de **20** à son premier stade, ceci n'est pas pour autant surprenant dans la mesure où le potentiel de première oxydation du produit de fusion est seulement très légèrement supérieur à celui de son précurseur non fusionné. En effet au potentiel correspondant à la première oxydation du précurseur **20**, il est possible de voir sur le

voltamogramme cyclique du produit de monofusion $29^+, PF_6^-$ que l'oxydation de ce composé a débuté (Figure 73). Ainsi, lorsque le produit de monofusion est formé en solution, le potentiel appliqué pour l'électrolyse est suffisant pour l'oxyder ce qui peut conduire au couplage C-N de la seconde thiopyridine.

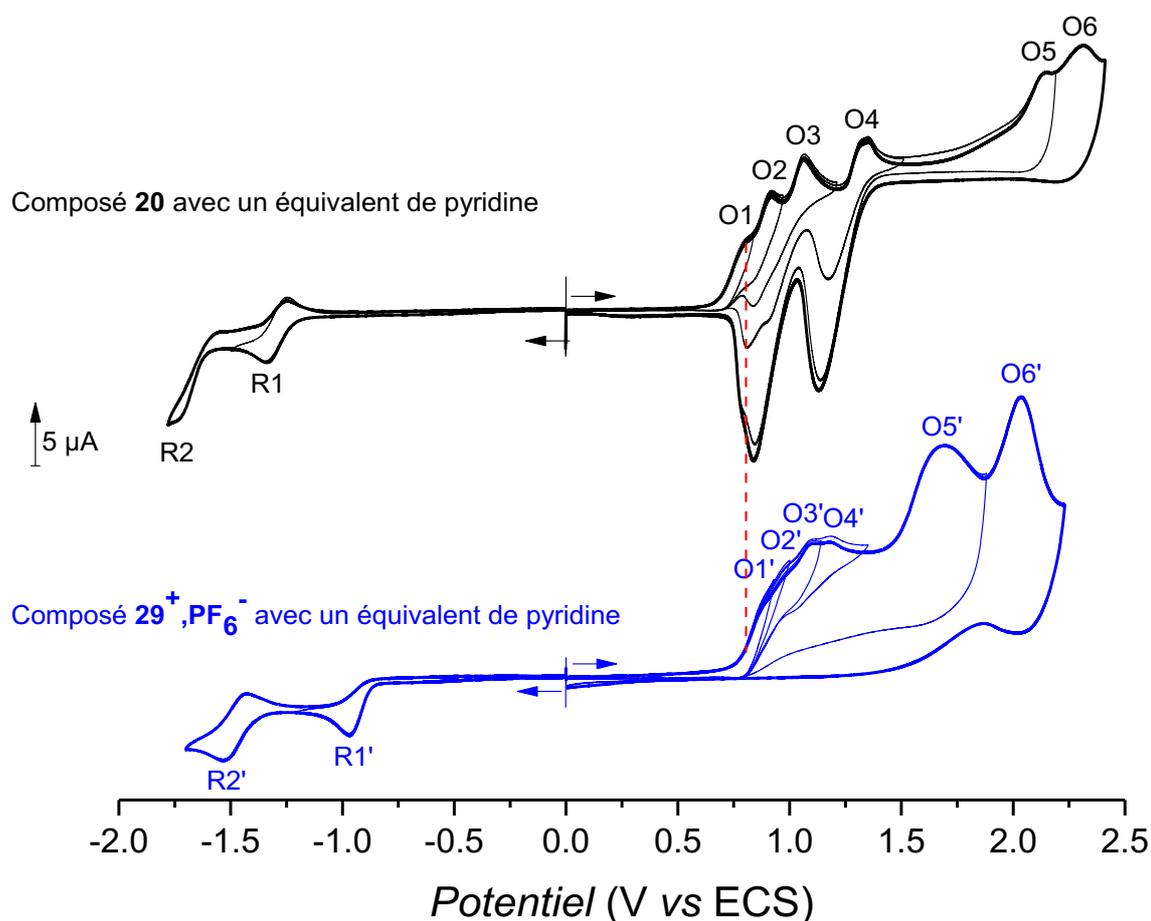


Figure 73. Voltammogrammes cycliques de **20** et $29^+, PF_6^-$ en présence de 1 éq. de pyridine ($c = 10^{-3} M$, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100 mV.s^{-1}$).

Ce manque de sélectivité a également été observé lors des oxydations chimiques du composé **20** par le PIFA. L'analyse du brut réactionnel au cours de la réaction par CCM de SiO₂ montre qu'un produit très polaire, de couleur verte également, ne migrant pas sur la plaque CCM dans les conditions utilisées, se forme systématiquement avec le produit de monofusion. Ainsi, dès lors que le composé **20** est oxydé, la solution contient le produit de monofusion, le précurseur **20** n'ayant pas encore totalement réagi et le produit fortement polaire. La consommation totale de **20** nécessite l'ajout d'un équivalent de PIFA, suivi après une heure d'agitation par cinq ajouts espacés d'une heure d'environ 0,2 équivalents. Dans ces conditions, les produits de mono-fusion et de double fusion sont formés mais ils sont contaminés par le produit monofusionné pour lequel un atome de

soufre est oxydé en sulfone et sulfoxyde comme en atteste le spectre de masse (+16 et +32 unités de masse par rapport à **29⁺**).

Différentes conditions d'oxydation chimique ont été explorées en vue de former majoritairement et le plus sélectivement possible le produit de monofusion (Tableau 9).

Solvant (sec)	Conditions d'oxydation	Résultats
CH ₂ Cl ₂	2,13 eq PIFA au total, à T.A.	Produit de monofusion observé dans le brut réactionnel en RMN ¹ H mais il y a plusieurs taches en CCM. L'analyse de masse MALDI-TOF montre l'oxydation des S. Après purification sur colonne de SiO ₂ , l'une des fractions récupérées (en très faible quantité) montre par analyse de masse ESI la présence du produit de double fusion.
CH ₂ Cl ₂ sous argon	1 eq PIFA, 31h30 à T.A. = 30 °C	Peu de produit de fusion formé
CH ₂ Cl ₂	1 eq PIFA, 1h55 à T.A.	Pas de fusion
CH ₂ Cl ₂	10,9 eq Fe(ClO ₄) ₃ ·10H ₂ O, 10 min à T.A.	Consommation du produit de départ mais pas de fusion → produits non identifiés
CH ₂ Cl ₂ + 1eq pyridine	2,38 eq PIFA, 28h15 à T.A.	Peu de produit de fusion formé
DMSO	1 eq PIFA à T.A.	Aucune réaction
DMF	2,38 eq PIFA, 34h30 à T.A.	Aucune réaction
CH ₂ Cl ₂	2,0 eq de K ₂ CO ₃ 1,2 eq de PIFA (1 + 0,2) 1h + 1h à T.A.	Après échange d'anion et purification sur colonne de SiO ₂ en éluant avec un mélange CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (98:2, v/v) en présence de 1 % de NEt ₃ , produit de monofusion isolé avec 60 % de rendement.

Tableau 9. Recherche des conditions opératoires optimales pour réaliser la mono-fusion de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** par oxydation chimique.

D'après les conditions testées, le protocole le plus efficace dans le cas de la monofusion consiste à oxyder le composé **20** dans le dichlorométhane en présence de deux équivalents de carbonate de potassium avec un total de 1,2 équivalents de PIFA. L'échange des anions trifluoroacétate par les anions PF₆⁻ suivi par une purification par chromatographie sur colonne de silice préalablement neutralisée par élution de dichlorométhane contenant de la triéthylamine (dichlorométhane/méthanol 98:2 → 95:5, v/v, 1 % triéthylamine) a permis d'isoler le produit de monofusion **29⁺,PF₆⁻** avec 60 % de rendement.

Des essais de formation exclusive du produit de double fusion **29²⁺,2PF₆⁻** ont été réalisés par électrolyse et par oxydation au PIFA. Les électrolyses effectuées en oxydant **20** à un potentiel de 1,07 V, correspondant à son potentiel de deuxième oxydation, en présence de 4 équivalents de carbonate de potassium dans le compartiment anodique et de 4 équivalents de TFA dans le compartiment cathodique ont permis d'obtenir le produit de double fusion après abstraction de deux équivalents d'électrons. Cependant, l'intermédiaire **29⁺,PF₆⁻** n'est pas consommé de manière exhaustive. Les analyses RMN ¹H du brut réactionnel, réalisées dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅, montrent que le produit de double fusion obtenu est, comme dans le cas du dérivé métallé au Ni(II), symétrique, indiquant encore une fois une régiosélectivité *anti* (Figure 74).

Chapitre 3 – Fusion de porphyrines par couplage oxydant C-N intramoléculaire

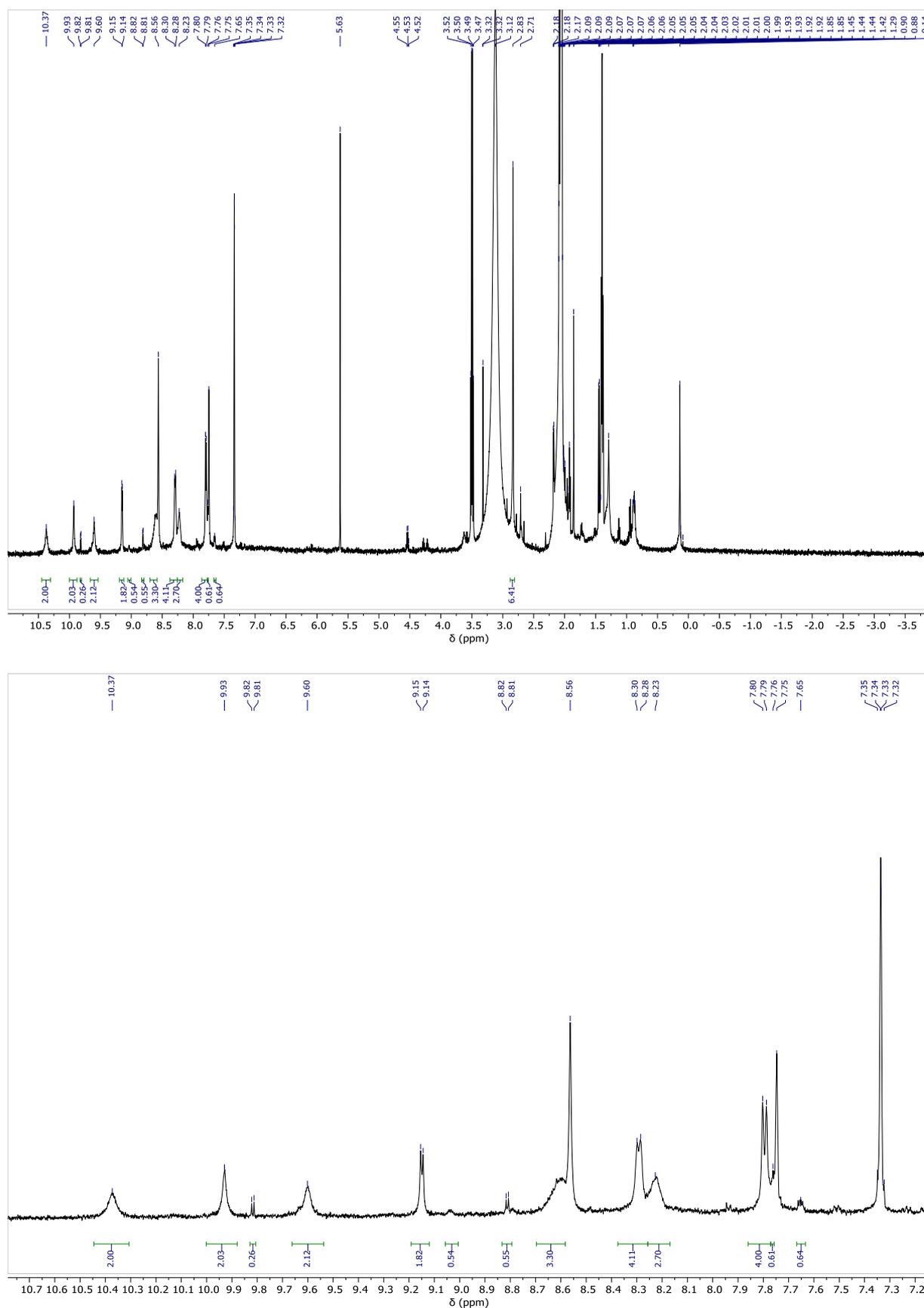


Figure 74. En haut : spectre RMN ^1H du brut réactionnel après électrolyse de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** à son deuxième stade d'oxydation ; en bas : zoom sur la partie aromatique (acétone- d_6 + une goutte de pyridine- d_5 , 500 MHz, 298 K).

Cependant, la purification de ce composé dicationique par chromatographie sur colonne de silice-C₁₈ n'a pas permis de récupérer le produit de double fusion, celui-ci ne migrant pas quel que soit le mélange de solvants utilisé. L'ajout de TFA dans l'éluant a permis de décrocher le produit de la silice mais cela s'est accompagné d'une démétallation de la porphyrine. Lors des premiers essais de fusion réalisés sur des porphyrines de Ni(II), il a été constaté que le produit de monofusion était trop polaire pour être purifié par chromatographie sur colonne de silice lorsque l'anion associé au pyridinium était un trifluoroacétate. De plus, la purification de la porphyrine de Ni(II) doublement fusionnée **26**²⁺,**2PF**₆⁻ a été réalisée sur colonne de silice en phase inverse (C₁₈). Lors de cette purification, 0,1 % de TFA avaient été utilisés dans l'éluant. Il s'avère finalement que la présence de TFA pour cette purification n'était pas nécessaire étant donné que le produit concerné ne présente aucun site protonable. Il a été constaté lors de l'analyse par RMN ¹⁹F de **26**²⁺ en sortie de colonne que les anions PF₆⁻ accompagnant les pyridiniums formés avaient été en partie remplacés par des anions trifluoroacétate. Le fait que le dérivé au Zn(II) doublement fusionné ait commencé à migrer sur la colonne de silice-C₁₈ lorsque du TFA a été ajouté dans l'éluant suggère que, dans le cas des produits de double fusion, il est préférable d'utiliser des anions trifluoroacétate plutôt que des anions hexafluorophosphate pour faciliter l'étape de purification.

Lors des essais de double fusion du composé **20** au PIFA (Tableau 10), il s'avère que quelle que soit la quantité d'oxydant utilisée, entre 2 et 5 équivalents, le produit de double fusion ne peut être obtenu de façon quantitative. Parmi les conditions testées, l'utilisation de deux équivalents de PIFA, ajoutés en une fois, conduit à un mélange de produits de mono et de double fusion, la spectrométrie de masse ne révélant pas l'oxydation des atomes de soufre. En revanche, quatre équivalents de PIFA conduisent à un mélange de produits de double fusion et de monofusion dont les atomes de soufre ont été partiellement ou totalement oxydés (obtention de pics à *m/z* correspondant à la masse du produit de monofusion à laquelle s'ajoutent 16 et 32 unités de masse). Deux réactions, utilisant un total de deux et de quatre équivalents de PIFA (Tableau 10, essais 8 et 9), ont été réalisées à plus grande échelle (100 et 50 mg respectivement) afin de comparer les rendements en produit de double fusion. En s'inspirant des premiers essais de purification réalisés lors de la double fusion électrochimique du composé **20**, les bruts réactionnels de ces deux réactions ont été déposés sur colonne de silice, l'un sur colonne de silice-C₁₈ et l'autre sur colonne de silice-C₂, sans échange préalable des anions trifluoroacétate. Dans les deux cas, le produit de double fusion n'a pas pu être récupéré de la colonne. Sur silice-C₁₈, les trois fractions obtenues en faible quantité ne contiennent pas **29**²⁺,**2PF**₆⁻, laissant penser à une dégradation du composé doublement fusionné sur la colonne. Sur silice-C₂, seul le produit de mono-fusion **29**⁺,**PF**₆⁻ a été récupéré, la silice n'étant pas suffisamment apolaire pour permettre au produit de double fusion de migrer. Dans l'attente de nouvelles conditions de purification efficaces, aucune autre synthèse de produit de double fusion de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** n'a été réalisée.

Essai	Conditions opératoires – Réactions menées à T.A.	Résultats observés par analyses de masse MALDI-TOF et ESI
1	2eq puis 1 eq/h (4 eq au total) PIFA 1 eq de pyridine 15h	Consommation totale du produit de départ après 3 eq et de monofusion après 4 eq et 17h de réaction
2	1 eq puis 1 eq/h (4 eq au total) de PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃	Consommation totale du produit de départ mais mélange de mono et double fusion
3	2 eq de PIFA puis 1 eq /h (5 eq au total) avec 2 eq de K ₂ CO ₃	Consommation totale du produit de départ mais mélange de mono et double fusion
4	2 eq de PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 15 h	Consommation totale du produit de départ mais mélange de mono et double fusion
5	1 eq puis 1 eq/h (4 eq au total) PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 18h	Formation de produit de mono-fusion avec oxydation des atomes de soufre majoritairement observée par spectroscopie de masse
6	2 eq puis 1 eq/h (4 eq au total) PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 18h	Obtention de produits de double fusion et de monofusion dont les sulfures sont oxydés
7	2 eq de PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 18h	Obtention d'un mélange de produits de mono et de double fusion
8	2 eq puis 1 eq/h (4 eq au total) PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 18,5h	Purification sur colonne de silice-C ₁₈ sans échange des anions trifluoroacétate → Récupération de 3 fractions en faible quantité, dont les produits ne sont ni celui de monofusion ni celui de double fusion : dégradation du produit pendant la purification ?
9	2 eq de PIFA 2 eq de K ₂ CO ₃ 13,75 h	Purification du brut réactionnel sur colonne de silice modifiée (terminaisons –OH remplacées par une chaîne carbonée à 2 C), sans échange des anions trifluoroacétate : seul le produit de monofusion a pu être récupéré du mélange de mono et de double fusion

Tableau 10. Essais d'optimisation de la double fusion au PIFA de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** dans le dichlorométhane, sous argon, à température ambiante.

1.4. Etude de la fusion intramoléculaire C-N en position *meso* de la 2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de zinc(II) **17**

Afin de comparer l'influence de la position (*meso* ou β) du couplage intramoléculaire C-N sur les propriétés physico-chimiques des produits fusionnés, des essais de fusion C-N ont été réalisés sur la 2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II) **17**. Le choix s'est porté sur le dérivé **17** métallé au zinc car, en cas de succès de la réaction de couplage, il permet d'obtenir des dérivés fusionnés pouvant contenir différents métaux par démétallation/remétallation. De plus, les positions *meso* des porphyrines de Zn(II) étant plus réactives que les positions β -pyrroliques vis-à-vis des réactions de substitution nucléophile anodique, il est attendu que le couplage de la thiopyridine sur la position *meso* 5 du composé **17** soit facilement réalisé.

Le voltamogramme cyclique de **17** ($c = 10^{-3}$ M) réalisé dans le dichlorométhane (0,1 M TBAPF₆) présente quatre étapes d'oxydation, dont la première étape est quasiment irréversible, ainsi que deux étapes de réduction, la deuxième n'étant plus visible en présence d'un équivalent de pyridine. Par ailleurs, le potentiel de première oxydation de la porphyrine diminue ($0,70 \rightarrow 0,64$ V en présence de 1 éq. de pyridine) lorsque la position de substitution par la mercaptopyridine évolue de la position *meso* à la position β -pyrrolique (Figure 75 et Tableau 11).

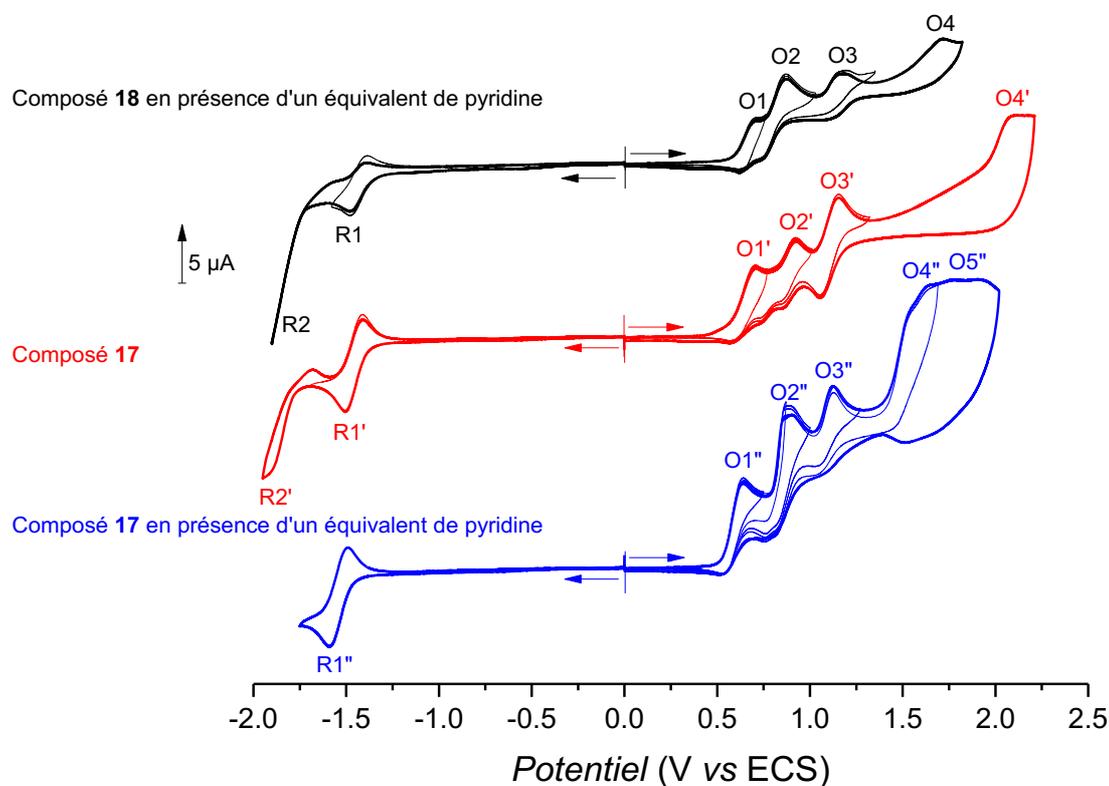


Figure 75. Voltamogrammes cycliques de **18** + 1 éq. de pyridine (en haut), **17** (au milieu) et **17** + 1 éq. de pyridine (en bas) ($c = 10^{-3}$ M, CH₂Cl₂ 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Composé	Potentiel de première oxydation sans pyridine dans le milieu (E_{pa} (V vs ECS))	Potentiel de première oxydation en présence d'un équivalent de pyridine dans le milieu (E_{pa} (V vs ECS))
18	0,79	0,70
17	0,70	0,64

Tableau 11. Valeurs des potentiels de première oxydation de **18** et **17** ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100$ mV.s⁻¹)

Seule une oxydation au PIFA a été réalisée sur ce composé. L'oxydation du composé **17** à température ambiante dans le dichlorométhane avec un total de 1,2 équivalents de PIFA, en présence de 2 équivalents de carbonate de potassium conduit à la formation d'un produit caractérisé par spectroscopie de masse MALDI-TOF par un pic à $m/z = 735,9144$ correspondant à la perte d'une unité de masse par rapport à la masse du précurseur **17** ($m/z_{théorique} = 737,1592$). En RMN ¹H, réalisée dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅, les signaux ne sont pas suffisamment bien résolus pour confirmer la formation du produit de fusion **30⁺,PF₆⁻**. Après échange des anions trifluoroacétate par les anions hexafluorophosphate, bien que des précautions aient été prises quant à l'acidité éventuelle de la silice et du dichlorométhane, la purification par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol, 9:1, v/v) conduit à la démétallation du produit de fusion obtenu. Pour l'instant, la résolution des spectres RMN ¹H réalisés dans l'acétone-*d*₆ (en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅) n'est pas suffisante pour déterminer la structure des produits isolés.

2. Couplage de la 2-picoline sur le noyau porphyrinique

2.1. Etude de la fusion C-N de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de nickel(II) **22**

Afin d'étendre la réaction de couplage oxydant intramoléculaire à d'autres dérivés de la pyridine, des études ont été réalisées sur une porphyrine fonctionnalisée en position *meso* par un motif 2-picoline. La voltamétrie cyclique de **22** présente cinq étapes d'oxydations et une étape de réduction. La première oxydation du composé **22** a lieu à un potentiel de 0,85 V qui est inférieur aux potentiels de première oxydation des porphyrines fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine. Ce comportement traduit l'effet électrodonneur du groupement pyridin-2-méthyle, comparativement au fragment 2-mercaptopyridine. Cette oxydation irréversible ($E_{pa} = 0,85$ V) est accompagnée au balayage retour d'un pic de réduction situé à $E_{pc} = 0,64$ V qui pourrait correspondre à la formation d'une espèce intermédiaire non identifiée (Figure 76).

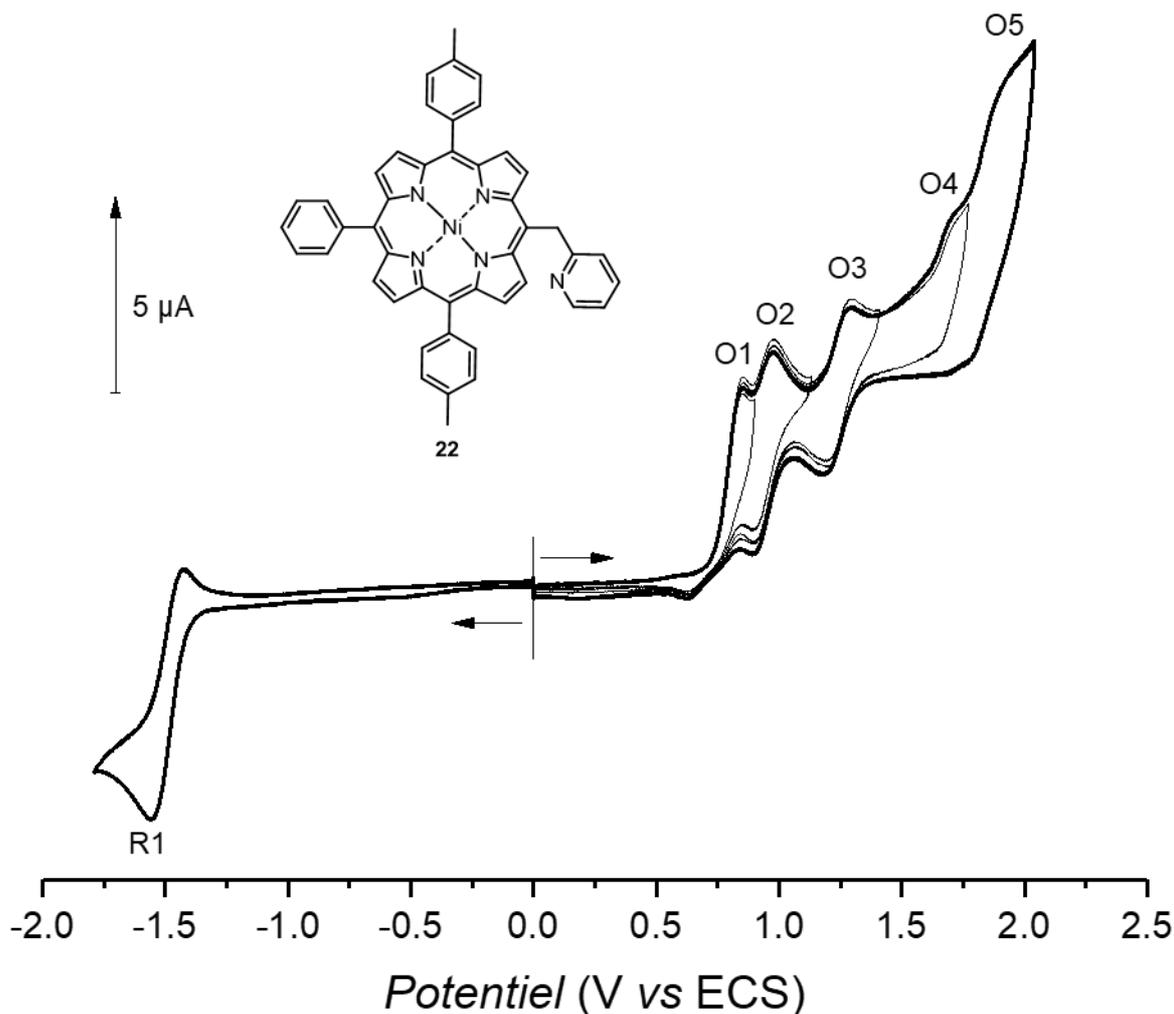


Figure 76. Voltamogramme cyclique de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **22** ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Seuls des essais de fusion au PIFA ont été réalisés sur ce composé. En principe, si la réaction de fusion chimique C-N de la 2-picoline sur le noyau porphyrinique se produit, l'utilisation d'une base pour neutraliser les protons libérés par la réaction de couplage est nécessaire. En effet, contrairement à la 2-mercaptopyridine, dont le pKa est de -1,07^[188], la 2-picoline a un pKa de 5,96^[188] qui est supérieur à celui des ions trifluoroacétate (pKa = 0,23). Ainsi, les trifluoroacétates libérés lors de la réduction du PIFA ne sont plus suffisamment basiques pour capter les protons libérés lors de la formation de la liaison C-N.

Un premier essai de réaction entre **22** et le PIFA a été réalisé en présence de carbonate de potassium comme base. Après une heure de réaction avec un équivalent de PIFA, un produit marron, plus polaire que le composé **22**, est visible sur plaque CCM de silice. Deux excès de PIFA de 0,2 et 0,8 équivalents ont été ajoutés avec des intervalles d'une heure. Une heure après le dernier ajout d'oxydant, l'agitation est arrêtée car il n'est plus observé d'évolution.

La 2,6-lutidine, dont le pKa est de 6,72^[188], est parfaitement miscible dans nos conditions expérimentales contrairement au carbonate de potassium qui reste majoritairement sous la forme d'un précipité. Cette base organique a donc été choisie pour un nouvel essai de fusion de la 2-picoline sur le noyau porphyrinique. Ainsi, la réaction entre **22** et le PIFA, en présence de deux équivalents de 2,6-lutidine, dans le dichlorométhane, a été suivie par CCM de silice (CH₂Cl₂), afin de déterminer la quantité d'oxydant nécessaire à la consommation du produit de départ. Après 23 heures de réaction à température ambiante et ajout de 2,02 équivalents de PIFA au total, le brut réactionnel ne semble plus évoluer. Ce dernier contient **22** et un produit plus polaire de couleur marron ne migrant pas sur la plaque CCM.

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de ce brut réactionnel présente un pic à $m/z = 712,0963$, attribué au produit de fusion C-N ($m/z = 712,2026$), un pic à $m/z = 713,0882$ correspondant à **22** et un pic plus intense à $m/z = 726,0781$ correspondant à la masse exacte du composé **22** à laquelle sont ajoutés 13 unités de masse qui pourrait être associé à la fusion de la 2-picoline sur la porphyrine avec formation d'un carbonyle (Figures 77-79).

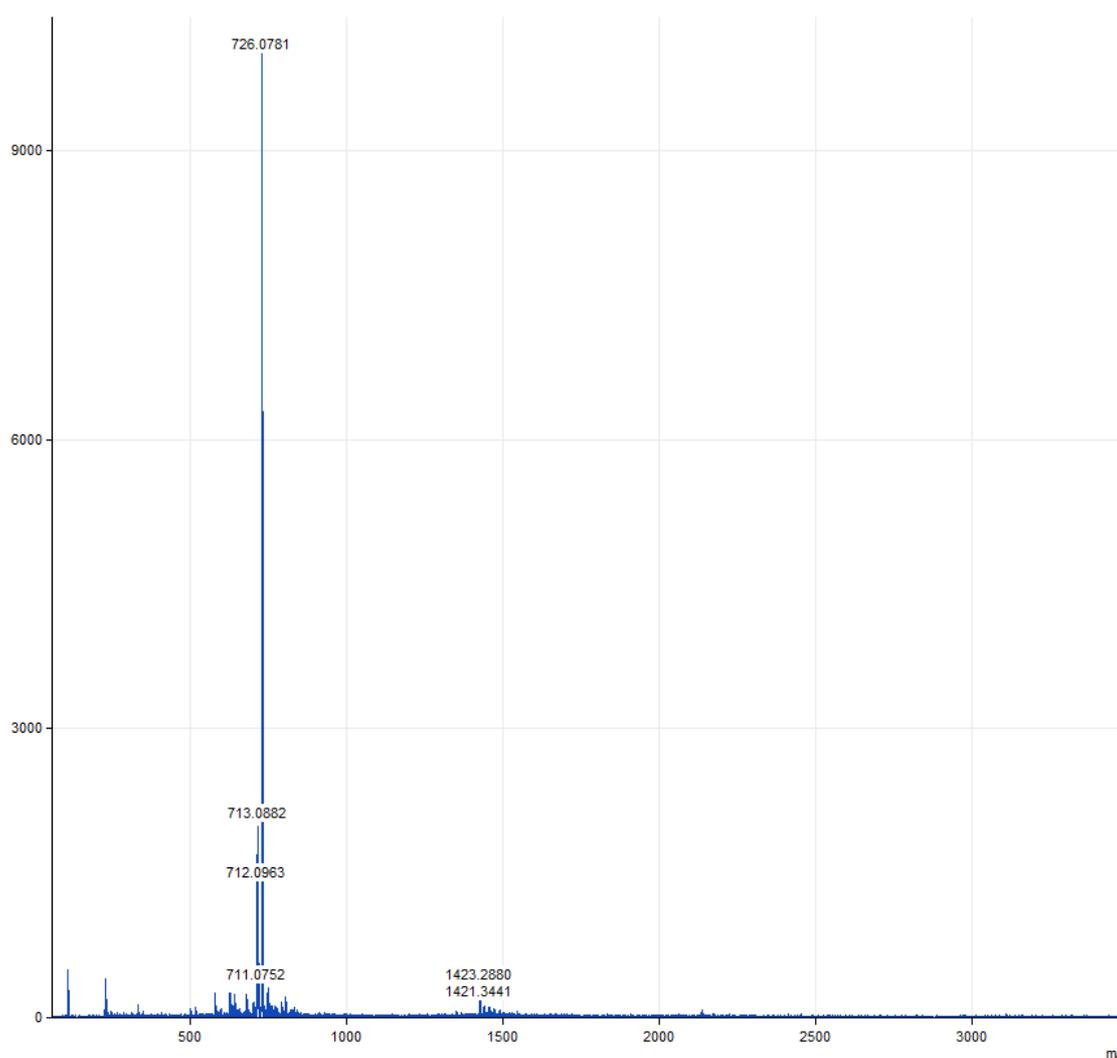


Figure 77. Spectre de masse du brut réactionnel obtenu après oxydation de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **22**.

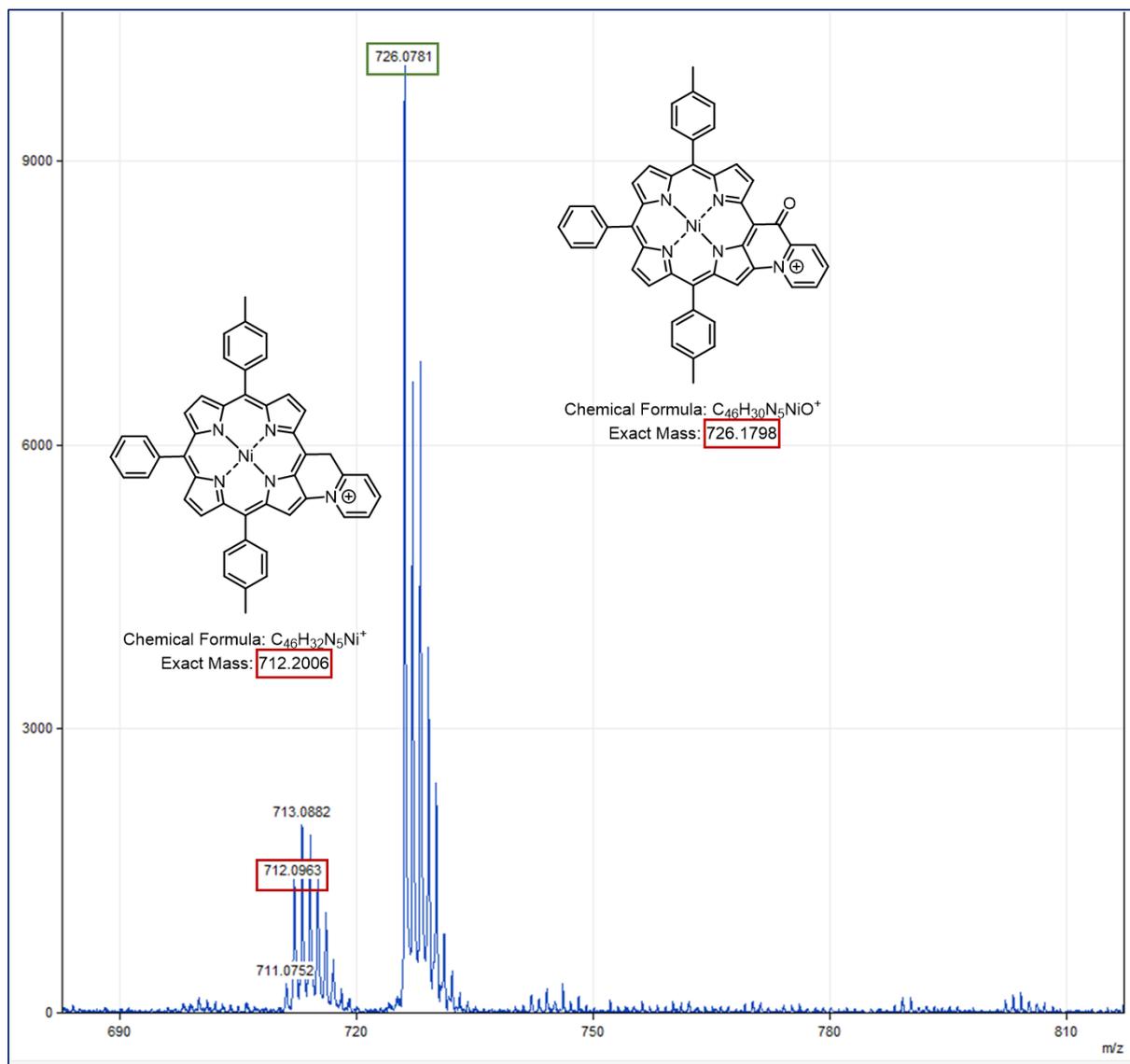


Figure 78. Spectre de masse du brut réactionnel obtenu après oxydation de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **22** zoomé sur les deux amas isotopiques majoritaires.

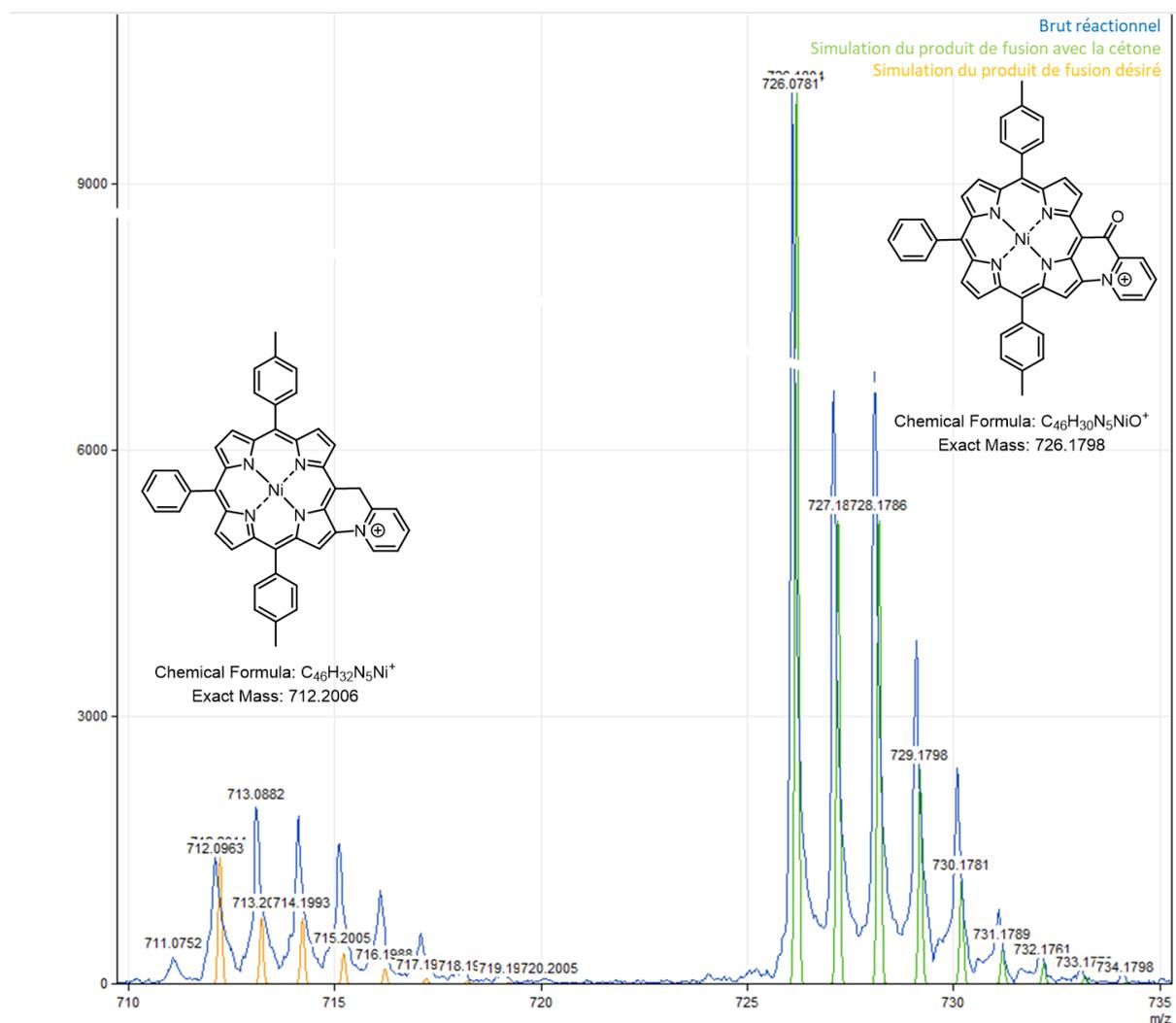


Figure 79. Spectre de masse du brut réactionnel obtenu après oxydation de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) **22** zoomé sur les deux amas isotopiques majoritaires avec les simulations correspondantes aux structures proposées.

Les protons benzyliques portés par la 2-picoline présentent un caractère acide. Lorsque le composé **22** est oxydé en radical cation, l'acidité de ces deux protons sera exaltée. La présence d'une base dans le milieu permettrait donc leur déprotonation, générant un carbanion au niveau de la 2-picoline. L'oxydation éventuelle de la picoline en carbonyle, observée en spectroscopie de masse MALDI-TOF, pourrait alors avoir lieu, avec l'intervention de l'oxygène présent dans l'air ou de traces d'eau dans le milieu.

2.2. Etude de la fusion de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de zinc(II) **23**

Le dérivé de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **23** a été étudiée en parallèle du composé **22**. La première oxydation de ce dérivé métallé au Zn(II) présente, comme dans le cas des complexes porphyriniques de Zn(II) fonctionnalisés par la 2-mercaptopyridine, un caractère réversible avec une diminution de son premier potentiel d'oxydation comparé à celui correspondant à la première oxydation du composé **22** métallé au Ni(II) (Figure 80 et Tableau 12).

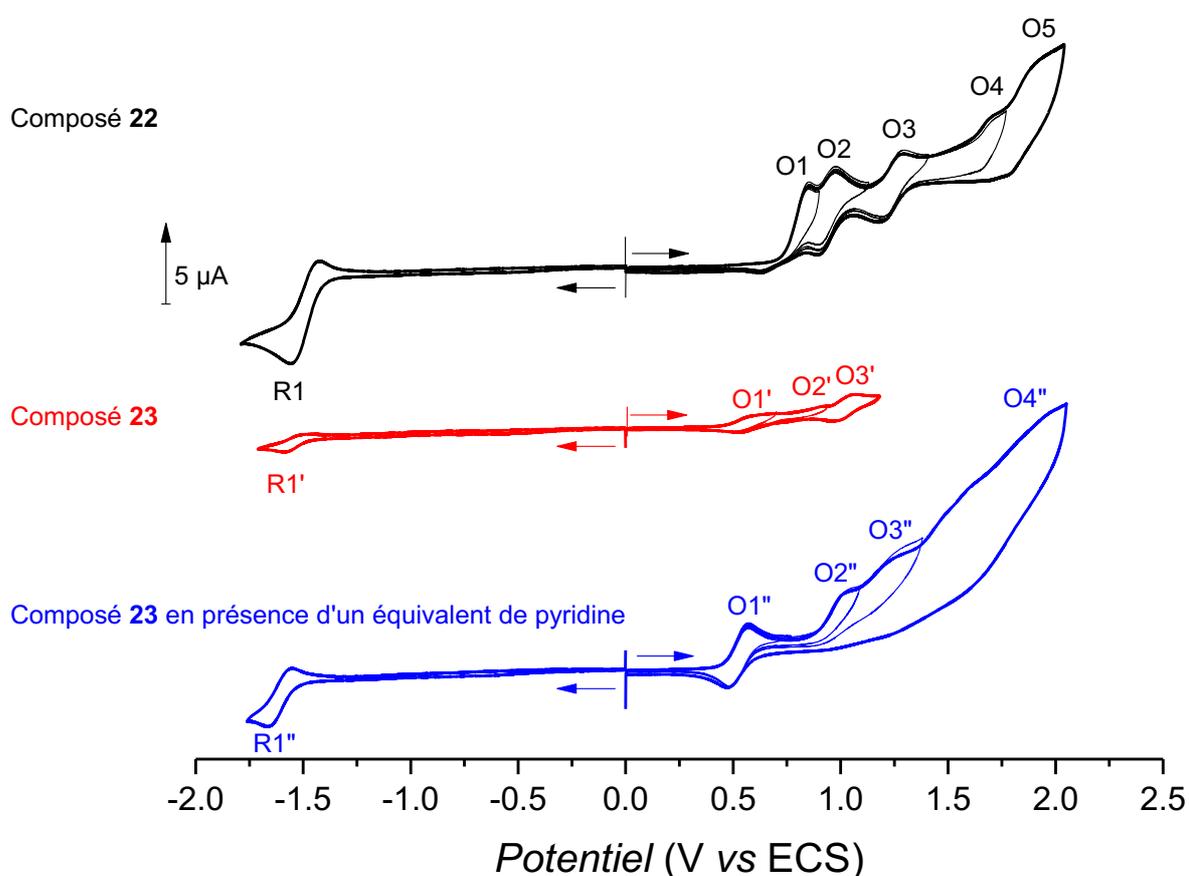


Figure 80. Voltammogrammes cycliques de **22** (en haut), de **23** (au milieu) et de **23** + 1 éq. de pyridine (en bas) ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $\nu = 100$ mV.s⁻¹).

Composé	Potentiel de première oxydation sans pyridine dans le milieu (E_{pa} (V vs ECS))	Potentiel de première oxydation en présence d'un équivalent de pyridine dans le milieu (E_{pa} (V vs ECS))
22	0,85	-
23	0,63	0,57

Tableau 12. Valeurs des potentiels de première oxydation de **22** et de **23** ($c = 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Deux essais de fusion chimique ont été réalisés au PIFA à température ambiante dans le dichlorométhane, l'un en présence de deux équivalents de carbonate de potassium, l'autre en présence de deux équivalents de 2,6-lutidine. Lorsque la réaction est réalisée en présence de carbonate de potassium comme base, 1,8 équivalents (1 équivalent, 1,5 h d'agitation puis 0,8 équivalent supplémentaire, ajouté en 4 fois à une heure d'intervalle) de PIFA sont nécessaires pour consommer tout le précurseur. Dans ces conditions, deux produits sont formés, l'un étant plus polaire (violet/rose) et l'autre moins polaire (violet foncé) que le produit **23** à fusionner (violet). L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel réalisée dans l'acétone-*d*₆ en présence d'une goutte de pyridine-*d*₅ n'a pas donné d'information quant à la réactivité de la porphyrine de Zn(II) étudiée car les signaux y sont trop bruités. Une analyse de masse ESI a été réalisée en vue d'obtenir plus d'informations, mais aucun des pics observés n'a pu être attribué.

L'oxydation du composé **23** en présence de 2,6-lutidine quant à elle ne conduit à la formation que d'un seul produit violet foncé, plus polaire, que le précurseur à fusionner. Dans ce cas, l'utilisation d'un total de 2,2 équivalents de PIFA n'a pas permis de consommer tout le produit de départ, même après 23 heures de réactions. L'analyse par MALDI-TOF du brut réactionnel (Figure 81-82) présente un pic à une valeur m/z de 719,0998 correspondant au produit initial ($m/z_{théorique} = 719,0998$) mais aussi à $m/z = 718,1008$ (produit de couplage C-N, $m/z_{théorique} = 718,1944$) et 717,0941 (perte d'un proton supplémentaire), tous les trois minoritaires en terme d'intensité devant un pic à 732,1494, dont le rapport m/z correspond à la masse de **23** à laquelle 13 unités de masse sont ajoutées. Ce dernier peut, comme dans le cas de l'oxydation du dérivé **22**, correspondre au produit de fusion avec formation d'un carbonyle (Figures 81-82). Enfin, un amas isotopique compris entre $m/z = 1435$ et $m/z = 1445$ est également observé mais n'a pas pu être attribué.

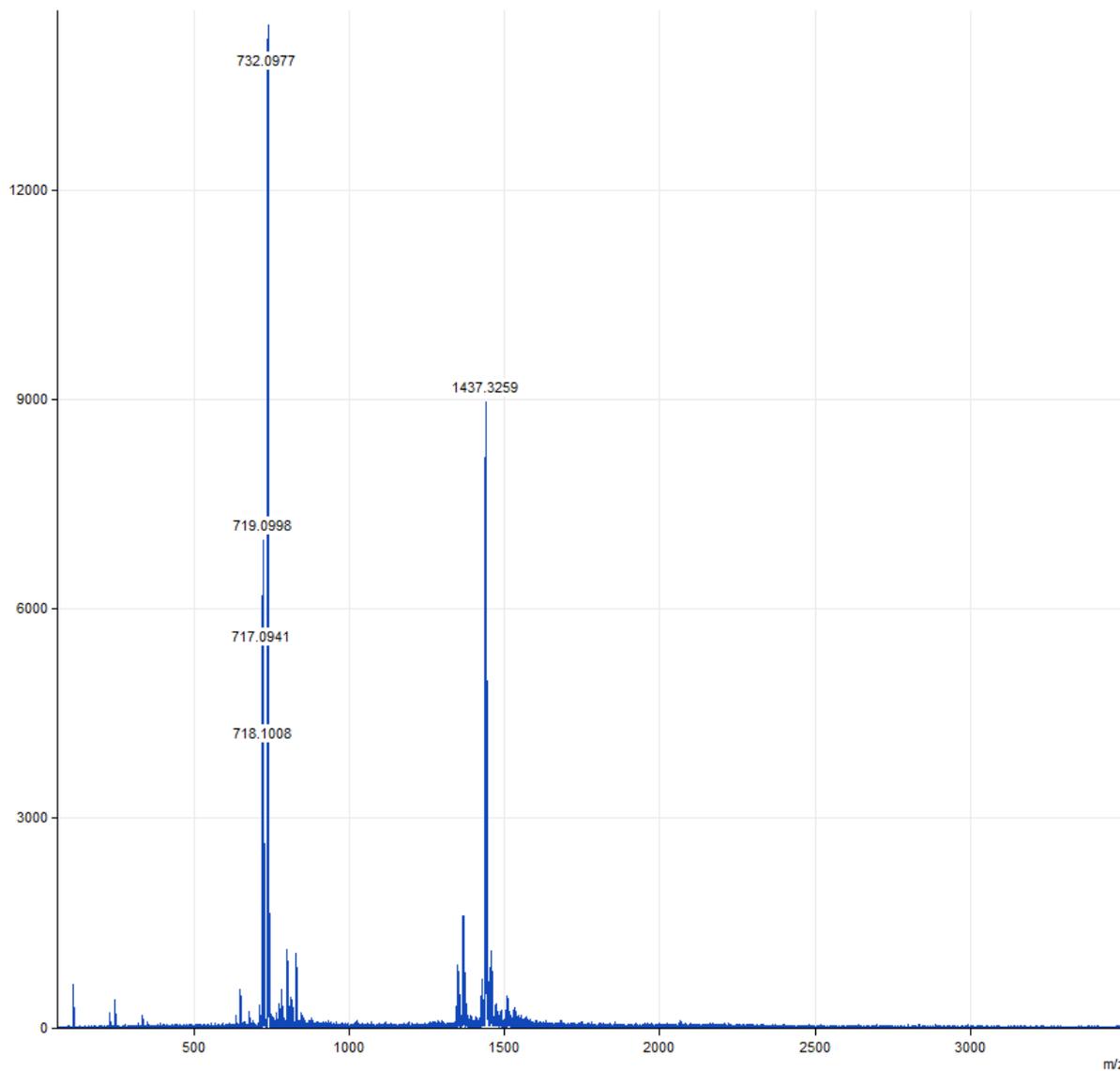


Figure 81. Spectre de masse MALDI-TOF du brut réactionnel correspondant à l'oxydation de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **23** au PIFA en présence de 2,6-lutidine.

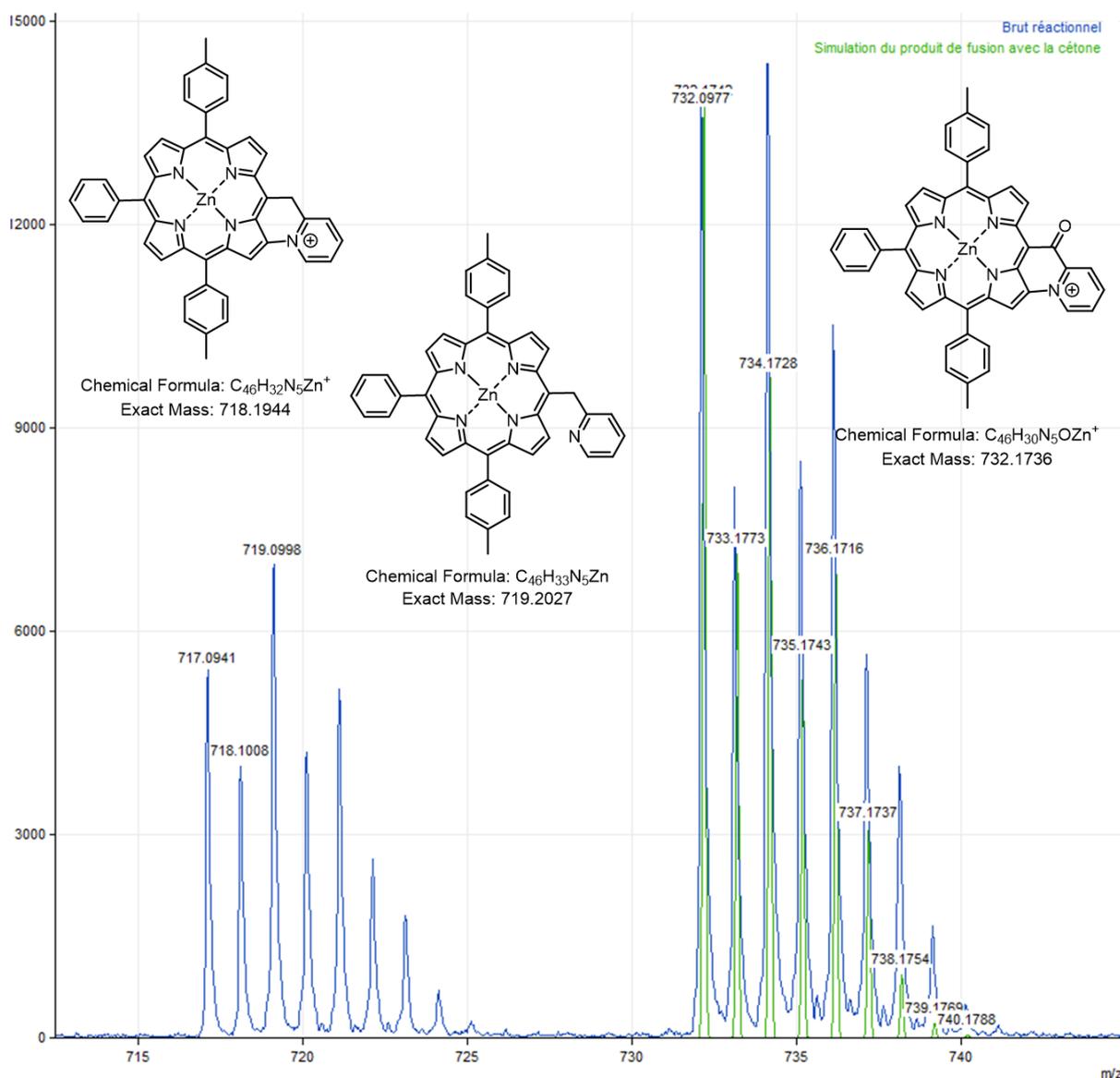


Figure 82. Spectre de masse MALDI-TOF du brut réactionnel correspondant à l'oxydation de la 5-(pyridin-2-méthyl)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **23** au PIFA en présence de 2,6-lutidine avec un zoom entre $m/z = 700$ et $m/z = 745$.

3. Couplage de la 8-hydroxyquinoline sur le noyau porphyrinique

L'étude de fusion C-N par couplage oxydant intramoléculaire a également été étendue à la porphyrine **12** qui est substituée par deux groupements hydroxyquinoline potentiellement fusionnables (Schéma 83). Les produits de fusion C-N attendus seraient constitués d'un (ou deux) nouveau(x) cycle(s) à sept chaînons. Cependant, les différents essais réalisés par voies électrochimique et chimique n'ont pas permis d'isoler un produit de fusion.

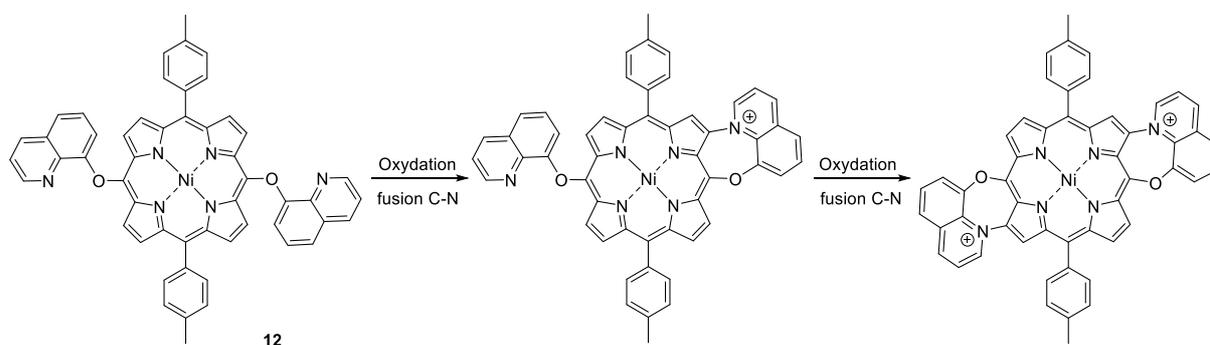


Schéma 83. Couplages oxydants C-N intramoléculaires envisagés à partir de la porphyrine 12.

L'analyse par voltamétrie cyclique du composé **12** à 10^{-3} M dans le dichlorométhane (0,1 M TBAPF₆) montre qu'il est oxydé en quatre étapes dont la première étape d'oxydation ($E_{pa} = 0,84$ V) est irréversible (Figure 83).

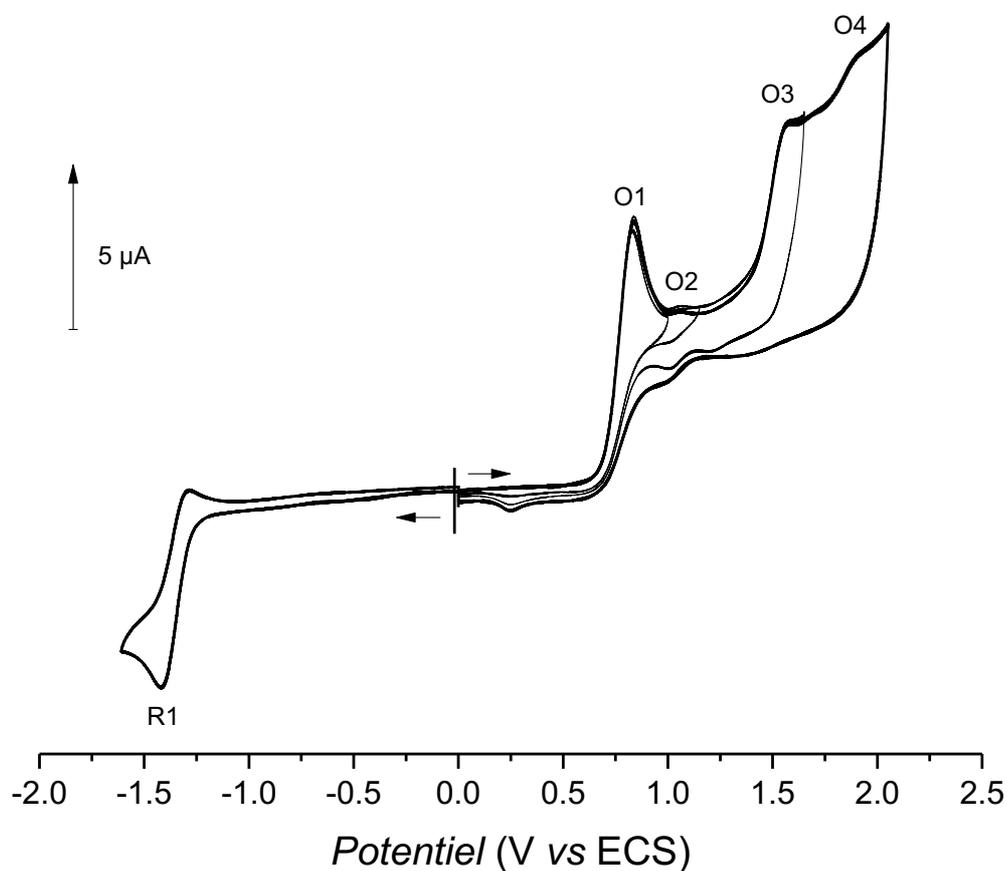


Figure 83. Voltamogramme cyclique de **12** ($c = 10^{-3}$ M, CH₂Cl₂ 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Une première électrolyse de ce composé a été réalisée dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (75:25, v/v) en présence de TEABF₄ en appliquant un potentiel de 0,91 V correspondant au potentiel de première oxydation de la porphyrine dans ces conditions. Bien que les pics d'oxydation soient assez larges, le voltamogramme cyclique du brut réactionnel après

électrolyse montre la disparition du pic d'oxydation initialement présent à 0,91 V indiquant qu'une transformation du composé **12** a eu lieu (Figure 84).

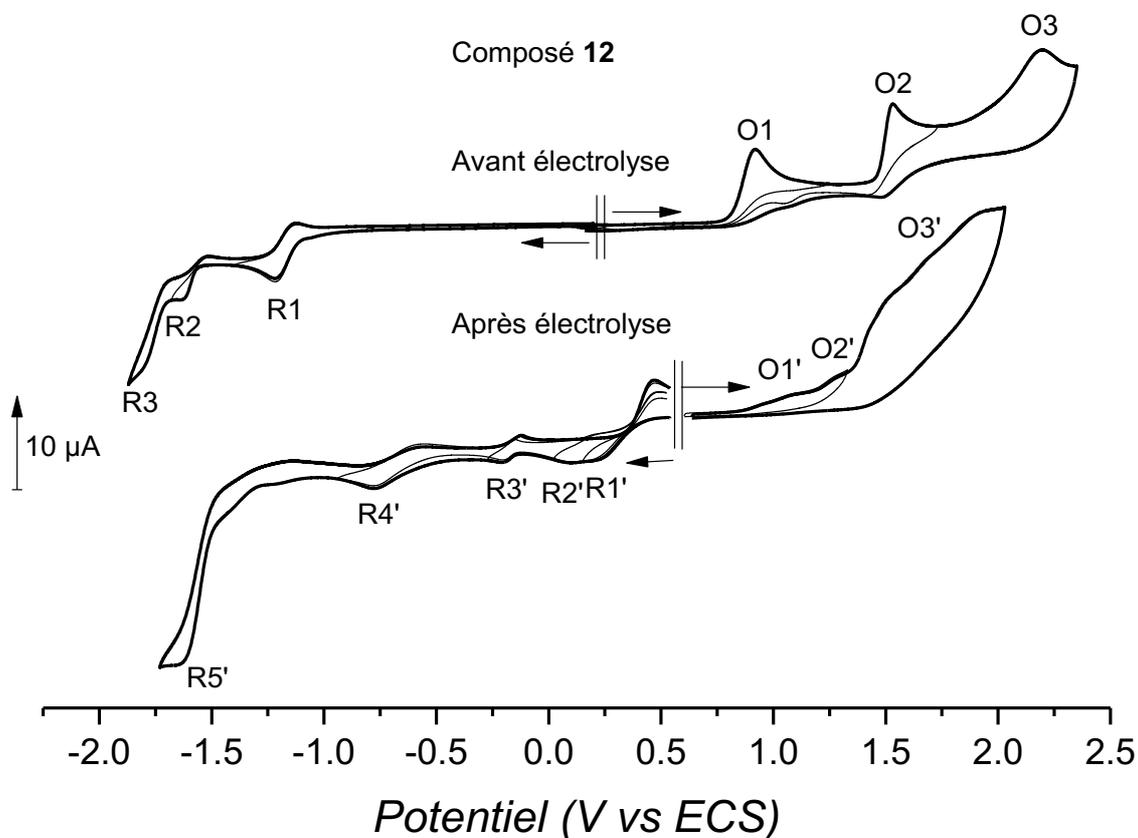


Figure 84. Voltammogrammes cycliques de **12** avant (en haut) et après (en bas) électrolyse à $E_{app} = 0,91$ V (-2,0 F/mol) ($c = 10^{-3}$ M, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (75:25, v/v) 0,1 M TEABF₄, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Ceci est également visible sur plaque CCM de silice sur laquelle seul un produit vert ($R_f = 0,06$, CH_2Cl_2), plus polaire que le composé **12** de couleur rouge, est visible. L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF du brut réactionnel montre un pic à $m/z = 831,9224$ correspondant au produit **12** de départ, ainsi que les pics correspondant à la perte successive de ses motifs 8-hydroxyquinoline. L'analyse RMN ¹H réalisée dans l'acétone-*d*₆ ne permet pas de déterminer la structure du ou des produit(s) formé(s). En effet, bien que des signaux appartenant a priori à une porphyrine soient visibles dans la partie aromatique du spectre, six signaux, dont les allures et les intégrations pourraient correspondre à ceux du motif 8-hydroxyquinoline à 7,13 ; 7,42 ; 7,49 ; 7,56 ; 8,33 et 8,83 ppm sont présents de façon très majoritaire. Ces observations suggèrent une rupture de la liaison $C_{\text{mésO}}\text{-O}$ liant la 8-hydroxyquinoline à la porphyrine. L'électrolyse ayant été réalisée sur 16,67 mg de produit, la purification par chromatographie sur colonne de silice du brut réactionnel (dichlorométhane/méthanol 98:2 → 9:1, v/v) a permis d'isoler 3 fractions, de couleur marron, mais en trop faible quantité pour pouvoir les analyser.

Une seconde électrolyse réalisée dans les mêmes conditions a donné les mêmes résultats, à la différence près qu'aucun pic pouvant correspondre à un produit de fusion n'est observé par spectroscopie de masse MALDI-TOF (Figure 85).

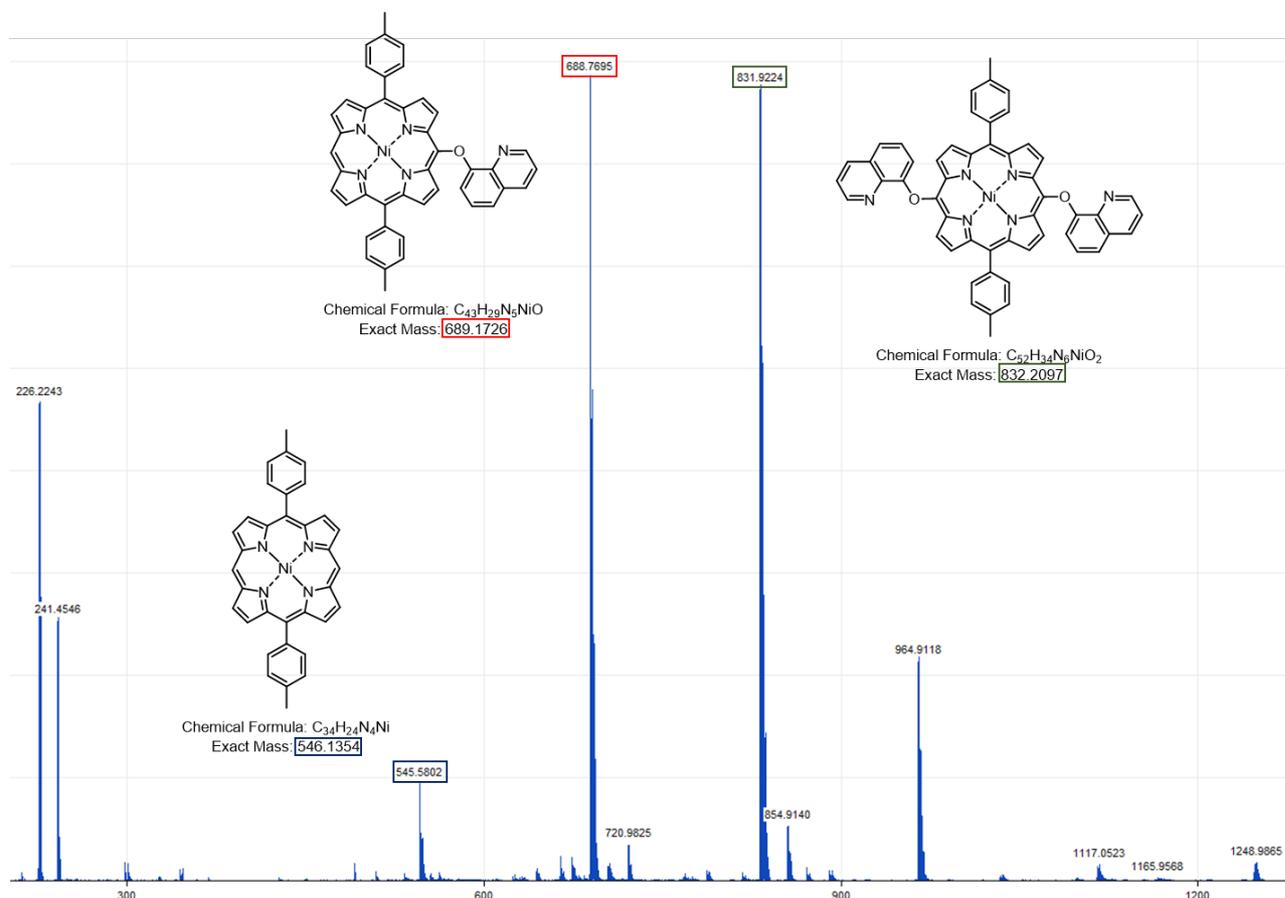


Figure 85. Spectre de masse MALDI-TOF obtenu par analyse du brut réactionnel obtenu par électrolyse de la 5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) **12** à son premier stade d'oxydation dans un mélange (75:25, v/v) de dichlorométhane et d'acétonitrile en présence de TEABF₄ à 0,1 M.

L'acétonitrile utilisé ici en co-solvant avec le dichlorométhane permet d'augmenter la conductivité de la solution et donc de diminuer le temps de l'électrolyse. Cependant, la réactivité des porphyrines de Ni(II) est généralement modifiée en présence de solvant coordonnant tel que l'acétonitrile. En particulier, dans le cas de la porphyrine **1** métallée au Ni(II) (Ni-**1**), l'ajout d'acétonitrile dans une solution initiale contenant seulement le dichlorométhane produit une modification importante des systèmes redox en oxydation et en réduction ainsi qu'un changement drastique de la réactivité (Figure 86).^[89]

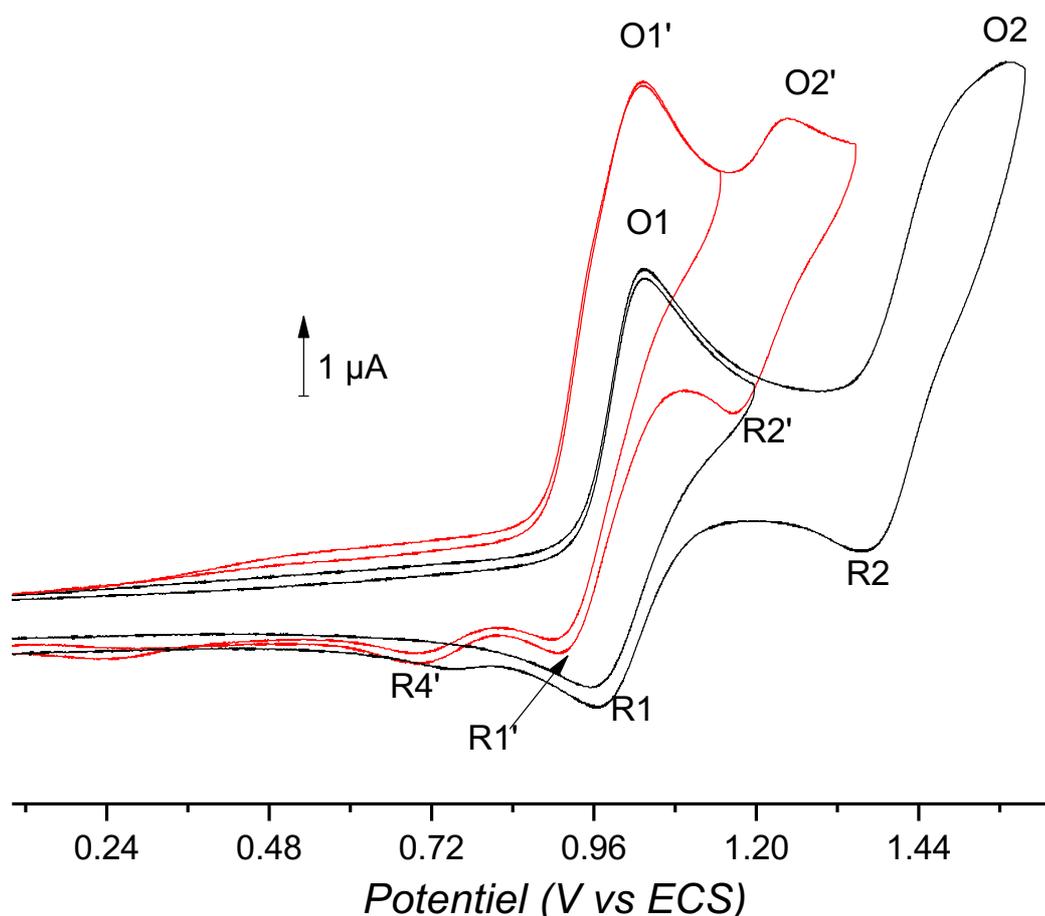


Figure 86. Voltammogrammes cycliques de Ni-PhDTP dans le CH_2Cl_2 (en noir) et dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4:1 v/v) (en rouge) ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $0,1 \text{ M TEAPF}_6$, électrode de travail : Pt $\varnothing = 2 \text{ mm}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).^[89]

Cette différence de réactivité/comportement redox en présence de solvant coordinant pourrait impliquer dès la première oxydation la génération concomitante de Ni(III) et du radical cation de la porphyrine. Il a donc été décidé de réaliser une nouvelle électrolyse en utilisant uniquement le dichlorométhane. Dans ces conditions, le potentiel appliqué pour l'électrolyse est légèrement supérieur ($E_{\text{app}} = 0,94 \text{ V}$). Le courant résiduel est atteint après avoir échangé 1,46 équivalents d'électrons alors que deux équivalents d'électrons sont théoriquement nécessaires au couplage d'une 8-hydroxyquinoline sur le noyau porphyrinique. Dans ces conditions, une passivation de l'électrode de travail a été constatée. Ainsi, il est possible qu'un produit chargé ait été formé et aurait passivé l'électrode de travail du fait de sa mauvaise solubilité dans le dichlorométhane. L'analyse RMN ^1H du brut réactionnel a cependant révélé les mêmes résultats que ceux observés pour les électrolyses réalisées dans un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile.

Parallèlement à ces électrolyses, des essais de fusions chimiques ont également été réalisés au PIFA. La 8-hydroxyquinoline ayant un pK_a d'environ 5,1,^[192] l'utilisation d'une base pour l'oxydation au PIFA du composé **12** est nécessaire afin d'éviter la protonation des motifs 8-hydroxyquinoline bloquant la réaction de couplage. La 2,6-lutidine, dont le pK_a est de 6,72^[188], semble être suffisamment basique pour être utilisée dans ce cas. Après réaction du composé **12**

dans le dichlorométhane avec un équivalent de PIFA, en présence d'un équivalent de 2,6-lutidine, l'analyse par CCM de silice du brut réactionnel montre la formation d'un produit, plus polaire que le précurseur **12**, de couleur verte, qui se détache de la ligne de dépôt lorsque l'éluion est réalisée avec 10 % de méthanol. Un équivalent supplémentaire de PIFA a été ajouté après un total de 21,5 heures de réaction en vue de consommer tout le réactif de départ mais aucune évolution n'est observée, même après 5,5 heures d'agitation supplémentaires. Un éventuel produit de fusion n'est toujours pas observé lors de l'analyse RMN ^1H du brut réactionnel. L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible du brut réactionnel, réalisée dans le dichlorométhane, présente les mêmes bandes d'absorption que celles observées pour le composé **12** à 417 et 528 nm, avec une bande supplémentaire à 484 nm. Une bande d'absorption initialement observée à 295 nm pour le composé **12** a subi un effet hypsochrome sur le spectre du brut réactionnel et se retrouve ainsi à 269 nm.

Un second essai d'oxydation au PIFA, en utilisant cette fois-ci deux équivalents de carbonate de potassium comme base et un total de 1,5 équivalents de PIFA, ajoutés en trois fois a également conduit au résultat observé pour chacun des quatre essais de fusion chimique et électrochimique présentés.

4. Conclusion sur les réactions de fusion réalisées

Les études de couplage oxydant intramoléculaire C-N ont permis d'isoler dans des conditions douces trois porphyrines de Ni(II) (**24⁺**,**PF₆⁻**, **25⁺**,**PF₆⁻** et **26⁺**,**PF₆⁻**) et deux porphyrines de Zn(II) monofusionnées (**27⁺**,**PF₆⁻** et **29⁺**,**PF₆⁻**) par un substituant 2-mercaptopyridinium initialement introduit en position *meso*. Pour ces dérivés, une différence de réactivité importante a été observée en fonction du métal incorporé dans le cœur porphyrinique. Les composés **14**, **15** et **16** métallés au Ni(II) sont caractérisés par une première étape d'oxydation totalement irréversible ($t_{1/2}$ du radical cation de l'ordre de la milliseconde), contrairement à leurs analogues **18**, **19** et **20**, dont le temps de demi-vie du radical cation est bien supérieur (de l'ordre de la dizaine de seconde). Ceci implique l'utilisation de conditions opératoires différentes pour réaliser les réactions de fusion chimique des composés **18** et **20** comparativement aux dérivés **14-16**. Alors que dans le cas de la 5-pyridin(2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **15** la cinétique de réaction de couplage oxydant intramoléculaire l'emporte sur celle de la réaction de dimérisation *meso-meso*, le même composé métallé au Zn(II) (**19**) présente une réactivité différente puisque seule la réaction de dimérisation *meso-meso* est observée. La réaction de double fusion, conduisant aux dérivés **26²⁺**,**2PF₆⁻** et **29²⁺**,**2PF₆⁻** dont les deux fragments thiopyridines sont fusionnés au cœur porphyrinique, sont régiosélectives en position *anti*. Bien que le composé **29²⁺**,**2PF₆⁻** métallé au Zn(II) n'ait pas encore pu être isolé, la porphyrine de Ni(II) **26²⁺**,**2PF₆⁻** doublement fusionnée a pu l'être en utilisant une silice en phase inverse (C₁₈). Enfin, une différence de stabilité peut être observée en fonction de la

position sur laquelle s'opère la fusion de la 2-mercaptopyridine sur une porphyrine de Zn(II). En effet, alors que le produit résultant de la fusion C-N de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) a pu être isolé sans perte du métal dans la cavité interne de la porphyrine suite à des précautions prises quant à l'acidité de la silice et des solvants utilisés pour la purification, ces mêmes précautions n'ont pas suffi à conserver le métal dans la cavité interne du produit issu de la fusion C-N de la 2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II).

Alors que la 2-mercaptopyridine peut être facilement fusionnée sur une porphyrine de Ni(II) et de Zn(II), des difficultés ont été rencontrées pour fusionner la 2-picoline et la 8-hydroxyquinoline sur le noyau porphyrinique. Les résultats expérimentaux concernant les essais de fusion de la 8-hydroxyquinoline semblent montrer l'infaisabilité du couplage oxydant intramoléculaire dans le cas de ce dérivé. Concernant la 2-picoline, une activation thermique pourrait être envisagée pour forcer la 2-picoline à effectuer une attaque nucléophile sur le radical cation généré au premier stade d'oxydation de la porphyrine sur laquelle elle est greffée.

Chacun des produits fusionnés isolés ont été caractérisés par spectroscopies RMN, de masse et d'absorption UV-visible ainsi que par voltamétrie cyclique. Dans chaque cas, la fusion conduit à une diminution du gap HOMO-LUMO par rapport au précurseur non fusionné (Tableau 13) ainsi qu'à un effet bathochrome sur les bandes d'absorption des composés fusionnés, conformément aux travaux décrits pour les couplages C-C intramoléculaires. Le seul contre-exemple provient de nos travaux, pour lesquels la monofusion C-N de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** conduit à un déplacement hypsochrome de la bande de Soret (-2 nm par rapport au précurseur non fusionné dans le dichlorométhane). La structure cristallographique de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) fusionnée **24⁺,PF₆⁻** a pu être déterminée par diffraction des rayons X. Cette porphyrine cationique forme un réseau unidimensionnel infini par empilement π .

Dérivés étudiés	Gaps HOMO / LUMO mesurés (V) pour des solutions à 10 ⁻³ M en porphyrine en présence de TBAPF ₆ à 0,1 M	
	Etat non fusionné	Etat mono-fusionné
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) (14 et 24⁺,PF₆⁻)	2,30	2,00
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) (18 et 27⁺,PF₆⁻)	2,18	1,52
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Ni(II) (15 et 25⁺,PF₆⁻)	2,38	1,97
5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Ni(II) (16 et 26⁺,PF₆⁻)	2,32	1,92
5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Zn(II) (20 et 27⁺,PF₆⁻)	2,14	1,84

Pour les porphyrines de Zn(II), les potentiels sont mesurés en présence d'un équivalent de pyridine dans le milieu.

Tableau 13. Comparaison des gaps HOMO / LUMO des produits de monofusion obtenus par rapport aux précurseurs non fusionnés correspondants.

CHAPITRE 4

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES**

1. Conclusion générale

Lors de ces travaux de thèse, trois porphyrines fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine **9** – **11** ont été obtenues. Leurs dérivés métallés au Ni(II) (**14** – **16**) et au Zn(II) (**18** – **20**) ont été engagés dans des études de couplage oxydant intramoléculaire par voies électrochimique et chimique. Cinq produits de monofusion C-N ont été obtenus avec de bons rendements dans des conditions douces, soit en appliquant un faible potentiel d'oxydation lors des électrolyses effectuées, soit par utilisation d'une quantité quasi-stœchiométrique de PIFA, à température ambiante dans le dichlorométhane. Des calculs de DFT combinés aux expériences de voltamétrie cyclique ont permis de proposer un mécanisme de fusion pour les trois dérivés monofusionnés de Ni(II) **24⁺,PF₆⁻**, **25⁺,PF₆⁻** et **26⁺,PF₆⁻** ainsi que pour le composé **26²⁺,2PF₆⁻** doublement fusionné. Dans le cas de ce dernier, la régiosélectivité *anti* observée a également été appuyée par des calculs théoriques. Lorsque le nickel(II) est remplacé par le zinc(II), une différence de réactivité a été constatée pour ces porphyrines fonctionnalisées par une ou deux thiopyridines. Alors que dans le cas de **15**, la réaction de couplage oxydant intramoléculaire est cinétiquement favorisée devant celle de la dimérisation *meso-meso*, une réactivité inverse est observée pour le dérivé **19** métallé au Zn(II), dont le radical cation généré au premier stade d'oxydation est caractérisé par un temps de demi-vie environ mille fois plus long. Bien que sa purification reste à améliorer, la synthèse du produit de double fusion des motifs 2-mercaptopyridine de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Zn(II) **20** suit la même régiosélectivité que celle observée pour le composé **26²⁺,2PF₆⁻**. Une différence de stabilité peut être également soulignée concernant le couplage oxydant intramoléculaire d'une 2-mercaptopyridine sur la 5,15-bis(*p*-tolyl)10-phénylporphyrine de Zn(II) selon que le fragment à fusionner soit porté par une position *meso* ou β -pyrrolique. Il semblerait que la métalloporphyrine de Zn(II) soit plus facilement sujette à la démétallation lorsque la fusion est réalisée sur une position *meso*.

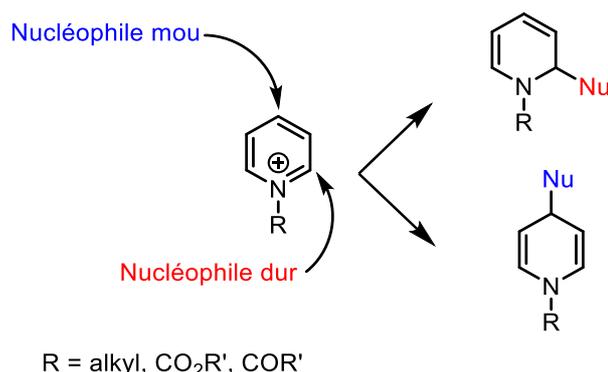
Tandis que la 2-mercaptopyridine, qu'elle soit portée en position *meso* ou β -pyrrolique, peut être facilement fusionnée sur le noyau porphyrinique, que la porphyrine soit métallée au Ni(II) ou au Zn(II), la fusion d'une 2-picoline s'avère plus difficile. Bien que certaines analyses de bruts réactionnels obtenus lors des essais de fusion électrochimiques et chimiques aient montré la présence d'un éventuel produit de fusion entre la 2-picoline et la porphyrine, celui-ci n'a en revanche pas pu être isolé et caractérisé correctement.

Les études de fusions réalisées sur un dérivé de la quinoline se sont avérées infructueuses. Il semblerait, d'après les analyses RMN ¹H des bruts réactionnels obtenus après oxydations chimiques et électrochimiques de la 5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) **12** que les liaisons C_{*meso*}-O liant les motifs 8-hydroxyquinoline à la porphyrine aient été rompues.

2. Perspectives du projet

2.1. Réactivité des pyridiniums faces aux nucléophiles

Les pyridiniums présentent des activités catalytiques et biologiques telles que des activités antimicrobiennes, anti-inflammatoires ou encore anticancéreuses.^[193] Ils constituent également des intermédiaires clés pour la synthèse de composés pharmacologiquement actifs à base d'indole, de pipéridine, de dihydropyridines et de tétrahydropyridines.^[193] Ce sont des espèces plus réactives que les pyridines dont ils sont dérivés. La présence de sites électrophiles en positions 2, 4 et 6 du pyridinium conduit à des mélanges de 1,2- et 1,4-dihydropyridines lorsqu'ils sont mis à réagir avec des nucléophiles. Une régiosélectivité de l'addition nucléophile sur un pyridinium peut être observée selon le type de nucléophile utilisé. Ainsi, l'utilisation d'un nucléophile dit mou selon la théorie HSAB conduira à une attaque nucléophile en position 4 du pyridinium alors qu'un nucléophile dit dur selon cette même théorie conduira à une attaque nucléophile en position 2 (Figure 87).^[193]



Exemples de :

nucléophiles durs : OH⁻, F⁻, CH₃COO⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, RO⁻, NH₃, alkyl-NH₂, N₂H₄

nucléophiles mous : R₂S, RSH, RS⁻, I⁻, SCN⁻, S₂O₃²⁻, R₃P, (RO)₃P, CN⁻, RNC, CO, H⁻, R⁻, C₂H₄, C₆H₆

nucléophiles ambivalents : Aniline, Pyridine, N₃⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻

Figure 87. Illustration de la régiosélectivité observée pour l'attaque d'un nucléophile sur un pyridinium selon son caractère dur ou mou. Figure adaptée de la revue de Afonso & al.^[193,194]

En 2015, Yoshida et ses collaborateurs ont développé une réaction entre la pipéridine et un pyri(mi)dinium formé par couplage oxydant intramolécule C-N de la pyri(mi)dine sur le cycle benzénique de la 2-phénoxy pyri(mi)dine. Le nucléophile attaque la position 4 du pyridinium et les positions 4 et 6 du pyrimidinium produisant une ouverture de cycle (Schémas 63 et 64).^[172] En vue d'étendre les travaux présentés dans cette thèse vers une valorisation des produits de fusion obtenus, des études concernant la réactivité de dérivés pyridinium ont été entreprises.

La réactivité de la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) mono-fusionnée **26⁺**,PF₆⁻ vis-à-vis de nucléophiles a tout d'abord été testée avec la pipéridine, sous argon, à 80 °C dans l'acétonitrile (Schéma 84).^[172] L'attaque nucléophile de la pipéridine sur le pyridinium est confirmée par spectrométrie de masse ESI avec un pic à $m/z = 848,30$ correspondant à la masse attendue pour l'ajout d'un motif pipéridine sur le composé **26⁺**,PF₆⁻ ($m/z_{\text{théorique}} = 847,2056$) (Figure 88).

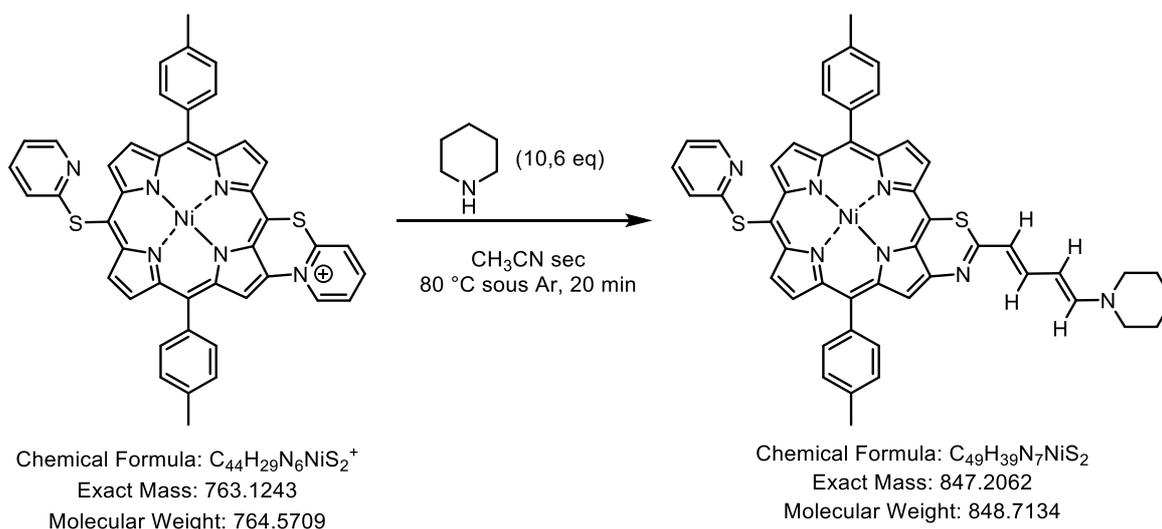


Schéma 84. Attaque nucléophile de la pipéridine sur la porphyrine **26⁺**,PF₆⁻

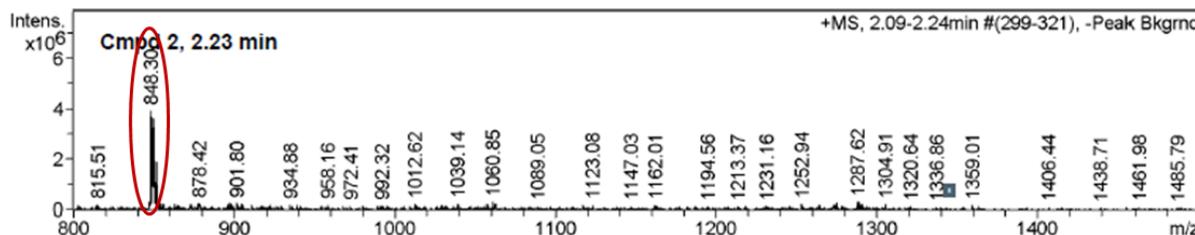


Figure 88. Spectre de masse ESI du brut réactionnel obtenu par réaction entre la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) mono-fusionnée **26⁺**,PF₆⁻ et 10,6 éq. de pipéridine.

Des analyses RMN ¹H du produit obtenu après purification par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol, 9:1, v/v) ont été réalisées dans le CDCl₃ (Figure 89) afin d'identifier la structure du composé formé. La présence de deux singulets à 2,62 ppm et 2,63 ppm intégrant chacun pour trois protons et attribués aux méthyles portés par les fragments tolyle indique que la molécule demeure dissymétrique après la réaction effectuée. Sept signaux β-pyrroliques, intégrant chacun pour un proton, sont observés dans la partie aromatique du spectre dont six sont sous la forme de doublets et un se présente sous la forme d'un singulet. Ce singulet témoigne que la liaison C-N formée au cours de la fusion n'a pas été rompue. Dans la zone aliphatique du spectre RMN ¹H, deux signaux à 3,22 ppm et à 3,26 ppm, intégrant respectivement pour deux et trois protons, ont été attribués, malgré leur aspect plutôt large, à la pipéridine. Bien qu'elles n'aient pas rendu possible l'attribution exacte de chacun des signaux β-pyrroliques, les analyses de RMN COSY

et ROESY ont permis de distinguer les protons de la thiopyridine portée en position 20 (protons **s-v** sur la Figure 89) des protons initialement portés par le pyridinium ayant subi une ouverture de cycle par la pipéridine (protons **f-i** sur la Figure 89). Pour ces derniers protons, deux doublets sont observés à 6,29 ppm et 6,24 ppm, attribués respectivement aux protons **i** et **f**. Les protons **g** et **h**, situés à 5,38 ppm (pour **g**) et vers 7,47 ppm (pour **h**, confondu avec le signal des protons **b** et **o** des deux fragments tolyle) pourraient avoir la forme d'un double dédoublé ou d'un triplet selon la manière dont ils couplent avec les protons **f** et **h** d'une part et **i** et **g** d'autre part. Le signal correspondant au proton **g** a l'allure d'un triplet mais il est logiquement un doublet de doublet dont deux pics ont fusionné. Les constantes de couplage mesurées pour les protons **i** (${}^3J(\text{H}_i-\text{H}_h) = 12,7 \text{ Hz}$), **f** (${}^3J(\text{H}_f-\text{H}_g) = 14,8 \text{ Hz}$) et **g** (${}^3J(\text{H}_g-\text{H}_f) \approx {}^3J(\text{H}_g-\text{H}_h) = 12,1 \text{ Hz}$), celle du proton **h** ne pouvant être mesurée, suggèrent que l'ouverture du cycle pyridinium a donné naissance à deux alcènes conjugués de configuration *trans*.^[195]

Cette réaction démontre que ces pyridiniums sont réactifs vis-à-vis de la pipéridine. Afin d'obtenir des produits d'ouverture du pyridinium dont la réactivité pourrait être exploitée, des essais ont également été réalisées avec les anions azoture et hydroxy.

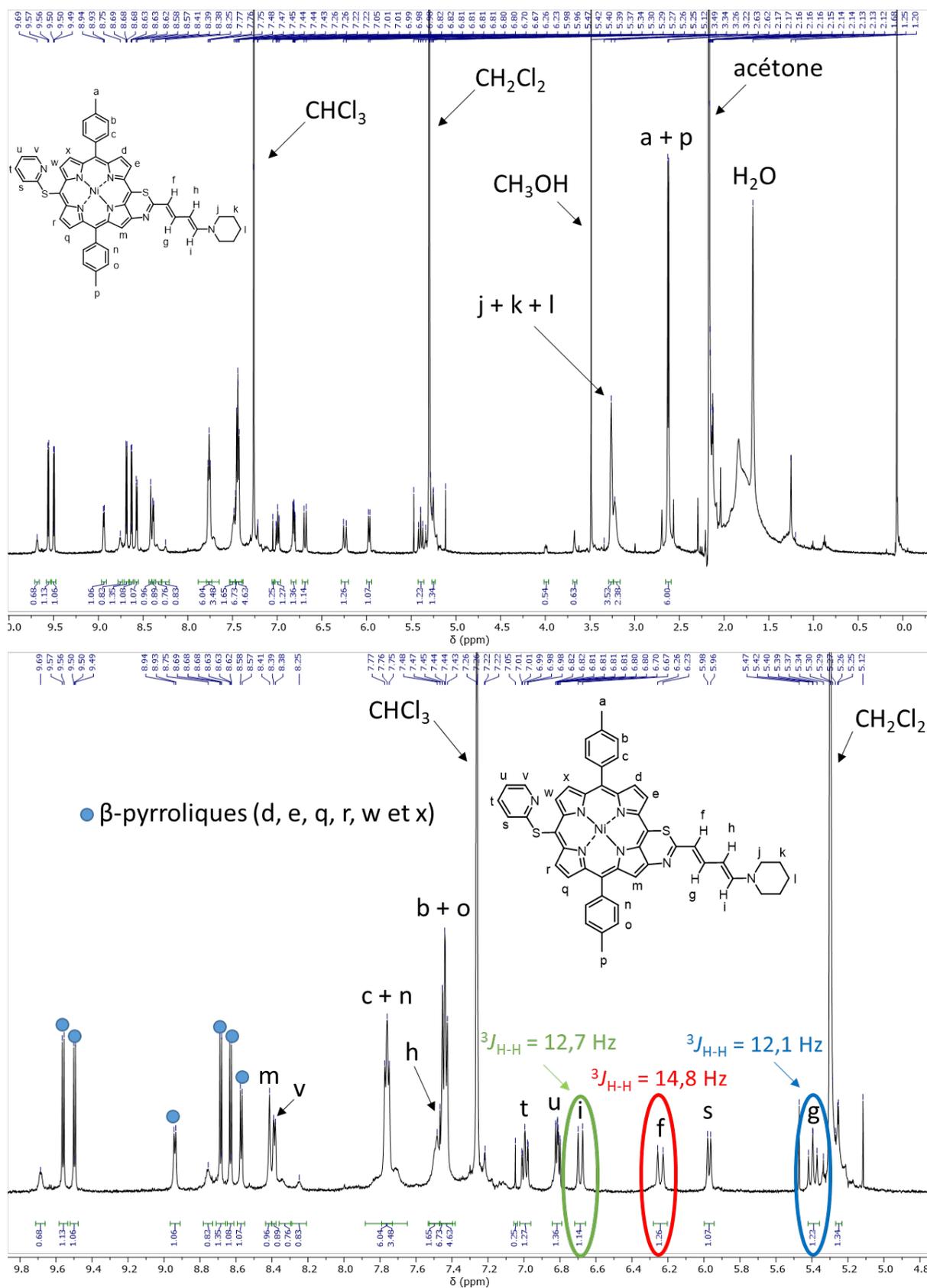


Figure 89. Spectre RMN ^1H (en haut) et avec un zoom sur la partie aromatique (en bas) du brut réactionnel obtenu par réaction entre la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(p-tolyl)porphyrine de Ni(II) monofusionnée 26^+ , PF_6^- et 10,6 éq. de pipéridine (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K).

Différents essais ont été réalisés en faisant réagir le composé **26⁺,PF₆⁻** avec 10 équivalents d'azoture de sodium à température ambiante sous argon, en se basant sur des travaux publiés en 2014 par notre équipe en collaboration avec l'équipe du Dr. Sébastien Richeter.^[76] Dans ces travaux, la réaction de la 5-nitro-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) avec l'azoture de sodium, suivie par une cycloaddition avec du phénylacétylène en présence de sulfate de cuivre et d'acide ascorbique, avait conduit à la formation d'une 5-phényltriazol-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) (Schéma 21). Bien que très instable, l'azoture porphyrinique avait pu être isolé dans ce cas par flash chromatographie sur colonne de silice, protégée de la lumière, avec 74 % de rendement. La réaction du composé **26⁺,PF₆⁻** dans le DMF avec 10 équivalents d'azoture de sodium à température ambiante sous argon et à l'abri de la lumière conduit à un dérivé de couleur marron, instable, ne pouvant être caractérisé en RMN ¹H. Le suivi par CCM de silice (dichlorométhane/méthanol, 9:1, v/v) montre une conversion totale du produit de monofusion marron en un produit moins polaire de couleur verte. Cependant, les analyses effectuées sur le brut réactionnel après extraction au dichlorométhane du produit formé ne donnent aucun résultat lors des deux essais réalisés.

Yamashita, Sugiura et leurs collaborateurs ont publié en 2016 des travaux portant sur l'amination de porphyrines à partir d'un précurseur bromé en position *meso*.^[196] La décomposition thermique de l'azido-porphyrine base libre générée par S_NAr de l'azoture sur la position bromée conduit à la formation de l'amine correspondante (44 % de rendement). Alors que dans ces conditions le rendement en aminoporphyrine de Ni(II) est élevé, cette réaction effectuée sur une porphyrine base libre conduit à de nombreux produits de dégradation, ne présentant plus de caractère aromatique. Une alternative consistant à réduire *in situ* l'intermédiaire formé avec l'azoture par l'ascorbate de sodium leur a permis d'isoler l'aminoporphyrine avec un rendement de 89 %, bien supérieur au rendement obtenu par décomposition thermique de l'azoture base libre. Il a également été montré dans ces travaux que l'utilisation de carbonate de potassium pouvait permettre de minimiser la quantité de réducteur à utiliser. En effet, le carbonate de potassium a pour effet d'augmenter le pouvoir réducteur de l'ascorbate de sodium.^[197,198] De cette façon, seuls 2 équivalents d'ascorbate de sodium utilisés avec 5 équivalents de carbonate de potassium sont nécessaires pour former l'aminoporphyrine base libre, conduisant à un résultat identique à celui obtenu par utilisation de l'ascorbate de sodium seul, en quantité cinq fois supérieure.

Un essai a donc été réalisé par réaction du composé **26⁺,PF₆⁻** avec 10 équivalents d'azoture de sodium en présence de 2 équivalents d'ascorbate de sodium et de 5 équivalents de carbonate de potassium, dans le DMF à 90 °C sous argon, toujours à l'abri de la lumière en vue d'obtenir un produit plus stable (Schéma 85).

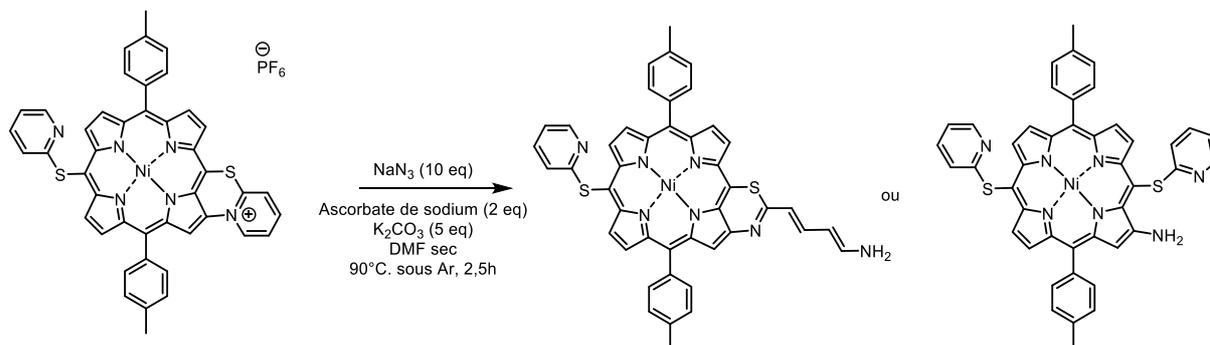


Schéma 85. Etude de la réactivité du pyridinium 26^+ vis-à-vis d'un azoture en présence d'ascorbate de sodium.

Après 2,5 heures de réaction, seules des traces de produit de départ sont présentes en solution. Le brut réactionnel de couleur verte est analysé par spectroscopie d'absorption UV-visible. Ce spectre révèle un déplacement bathochrome des bandes de Soret (425 \rightarrow 433 nm) et l'une des deux bandes Q (555 \rightarrow 551 et 588 \rightarrow 612 nm) comparativement à celles de la porphyrine initiale. Cependant, les analyses du brut réactionnel par spectrométrie de masse MALDI-TOF et ESI n'ont permis d'observer que la présence du précurseur 26^+ , PF_6^- (pic à $m/z = 762,8608$ en MALDI-TOF et pic à $m/z = 763,24$ observé par ESI, pour une valeur théorique de $m/z_{\text{théorique}} = 763,1243$) (Figure 90). Les analyses par spectroscopie RMN ^1H du brut réactionnel réalisées dans le CDCl_3 , l'acétone- d_6 et le THF- d_8 n'ont pas permis d'obtenir plus d'information quant à la réaction entre le composé mono-fusionné 26^+ , PF_6^- et l'azoture en présence d'ascorbate de sodium, les spectres obtenus étant ininterprétables.

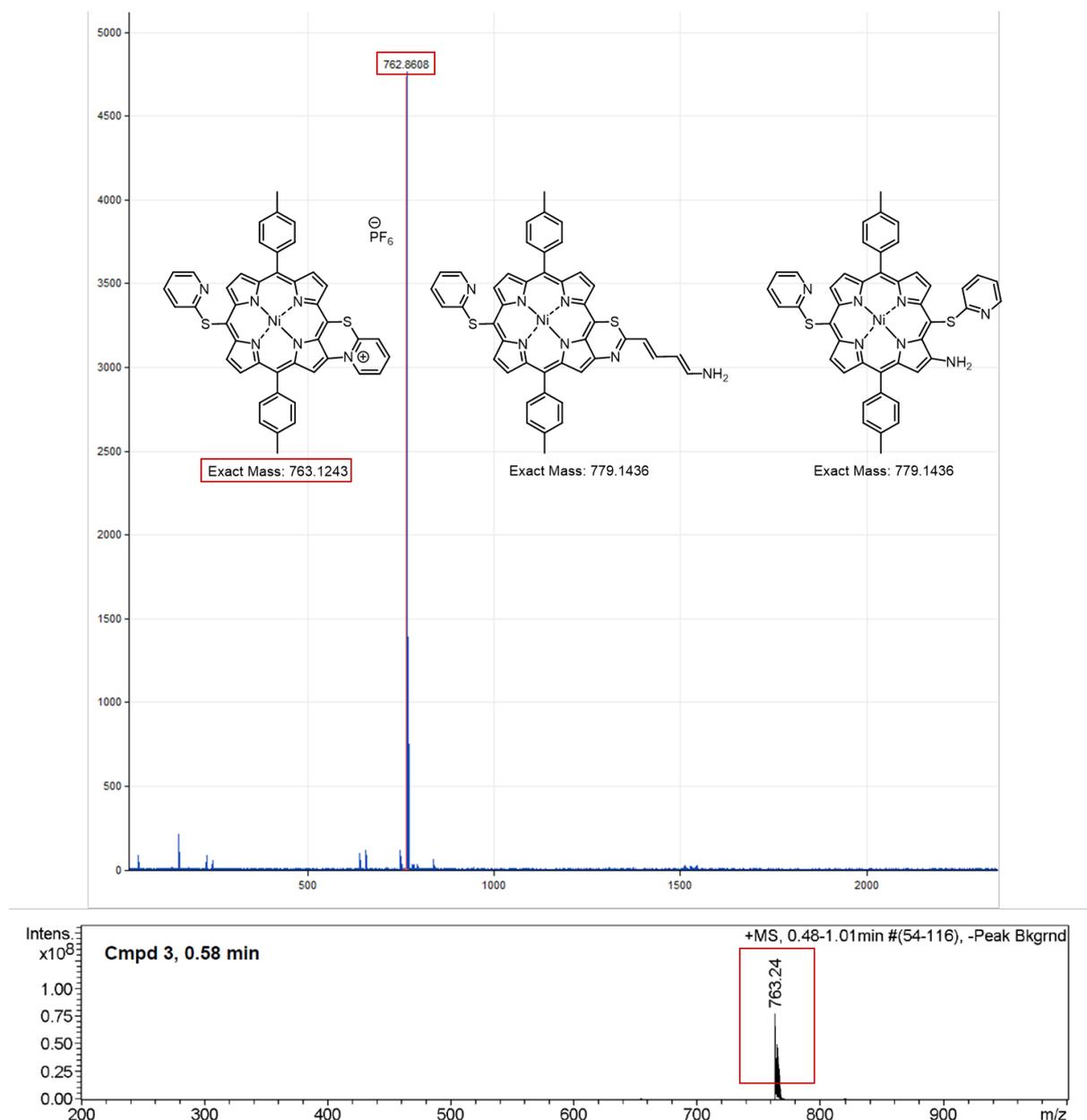


Figure 90. Spectres de masse MALDI-TOF (en haut) et ESI (en bas) du brut réactionnel obtenu par réaction entre la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) monofusionnée **26⁺** avec l'azoture de sodium (10 éq.) en présence d'ascorbate de sodium (2 éq.) et de carbonate de potassium (5 éq.).

Bien que le produit formé ne soit pas celui escompté, un produit de substitution a été obtenu par réaction entre la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) fusionnée **24⁺**, **PF₆⁻** et l'hydroxyde de potassium (33,8 équivalents) à 150 °C sous argon dans le DMF, selon un protocole adapté des travaux de Adamiak et ses collaborateurs.^[199] Après une heure de réaction, les analyses de masse par MALDI-TOF du brut réactionnel montrent la présence d'un pic à $m/z = 729,8519$ attribué au produit de départ et un pic à $m/z = 774,9500$, correspondant à la masse du produit de fusion **24⁺**, **PF₆⁻** à laquelle sont ajoutées 45 unités de masse. Alors que le groupement hydroxy utilisé comme nucléophile devrait apporter 16 unités de masse supplémentaires au produit **24⁺**, **PF₆⁻**, l'analyse du spectre de masse du brut réactionnel suggère l'intervention d'un autre nucléophile. En effet, à haute température, les produits de dégradation du DMF sont le formiate et

la diméthylamine. L'ion formiate ainsi formé pourrait avoir attaqué le pyridinium du composé **24⁺,PF₆⁻**. L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel réalisée dans le CDCl₃ présente deux signaux à 2,63 et 2,65 ppm intégrant chacun pour trois protons, attribués au méthyles portés par les fragments tolyles de la porphyrine, ainsi que 7 signaux β-pyrroliques, indiquant que la liaison C_β-N_{thiopyridine} formée lors de la fusion n'a pas été rompue. La réaction qui aurait pu avoir lieu d'après les résultats des analyses de masse et RMN ¹H ainsi que par analogie au résultat obtenu lors de la même réaction réalisée avec la pipéridine serait la suivante (Schéma 86) :

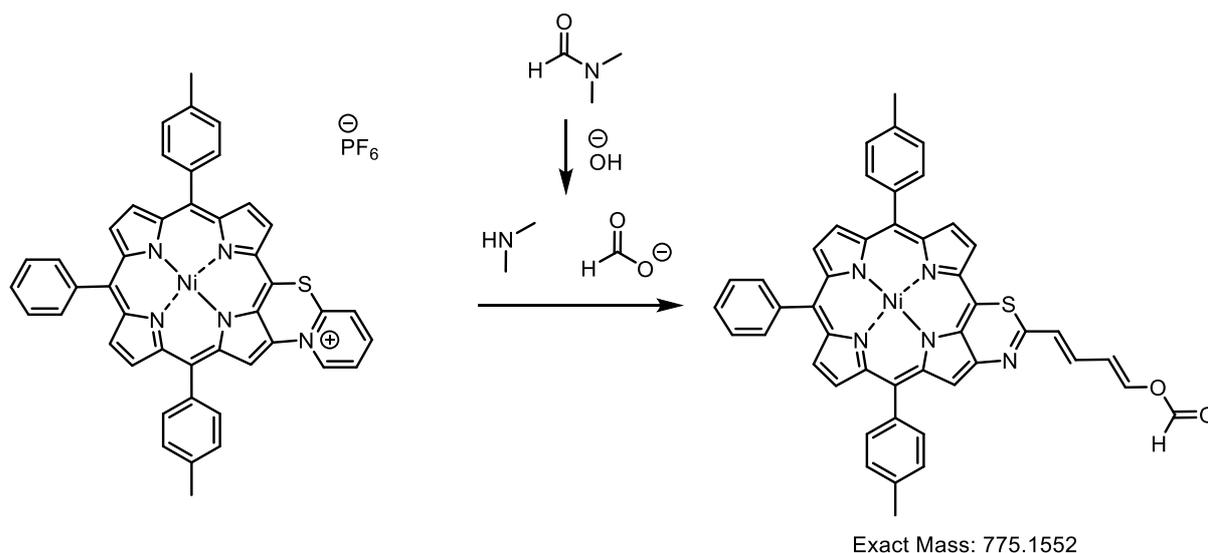


Schéma 86. Réactivité proposée pour la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) fusionnée **24⁺,PF₆⁻** suite à la décomposition du DMF.

Une réactivité similaire a été observée lorsque la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) monofusionnée **26⁺,PF₆⁻** a été soumise aux mêmes conditions de réaction. Le spectre de masse MALDI-TOF du brut réactionnel présente un pic à $m/z = 807,8966$ correspondant à l'ajout de 45 unités de masse par rapport à celle du composé **26⁺,PF₆⁻**, et un pic à $m/z = 762,8177$ attribué au précurseur **26⁺,PF₆⁻**.

2.2. Réduction des pyridiniums

Par la suite, des réductions chimiques/électrochimiques des groupements pyridinium des produits de fusion ont été tentées. Les *N*-alkyl-1,4-dihydropyridines sont impliquées dans de nombreuses réductions assistées par des enzymes pour donner les pyridiniums correspondants.^[200] Ces *N*-alkyl-1,4-dihydropyridines jouent également un rôle important en chimie de synthèse. Le caractère nucléophile de l'enamine permet l'introduction de différentes fonctionnalités sur l'hétérocycle,

comprenant des groupements nitro, sulfurés et phosphorés^[201] ou encore de malonates^[202] et d'oléfines^[203]. Lavilla et ses collaborateurs ont étudié l'oxydation non biomimétique des 1,4-dihydropyridines obtenues par réduction des *N*-alkylpyridinium correspondants. Les 1,4-dihydropyridines utilisées dans ces travaux sont obtenues par réduction des pyridiniums correspondants au dithionite de sodium (Figure 91).^[204–206]

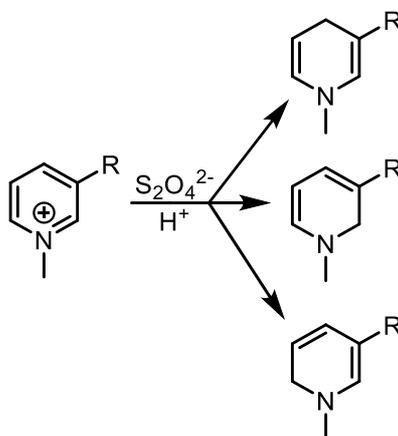


Figure 91. Structure des 1,4-dihydropyridines obtenues par réduction d'un pyridinium au dithionite de sodium.^[204]

La réduction de pyridinium peut également être utilisée pour catalyser la réduction électrochimique du dioxyde de carbone (CO_2) en acide formique et en méthanol en milieu aqueux.^[207–212] Différents mécanismes ont été proposés concernant le rôle du pyridinium dans la réduction du CO_2 , impliquant soit la formation d'un radical pyridinyle par réduction à un électron du pyridinium qui va ensuite réagir avec le CO_2 pour former un radical carbamate ; la réduction du pyridinium en 4,4'-bipyridine ; la réduction à deux électrons du pyridinium en 1,4-dihydropyridine ; ou encore la réduction du CO_2 sur une surface hybride Pt-H formée par réduction du proton acide du pyridinium porté par l'atome d'azote. D'après différentes études expérimentales combinées à des études théoriques, le mécanisme le plus plausible serait celui impliquant la formation d'une surface hybride Pt-H sur laquelle serait réduit le CO_2 , cohérent avec les calculs effectués par le groupe de Batista.^[213]

Wittmeyer, Lobstein, Gross et Giraudeau ont étudié la réduction électrochimique de porphyrines substituées en positions β -pyrrolique ou *meso* par un pyridinium.^[32,214] Ces porphyrines possèdent deux sites électroactifs, le cation pyridinium et le noyau porphyrinique. Les cations pyridiniums se réduisent usuellement *via* deux étapes de réduction distinctes.^[32,214] Lorsqu'ils sont greffés sur une porphyrine, seule une étape de réduction est visible, ayant lieu avant les étapes de réductions de la porphyrine. L'absence du second pic de réduction du pyridinium peut être la conséquence de l'effet électrodonneur de la porphyrine réduite (radical anion) sur le pyridinium réduit (radical neutre) ce qui produit un déplacement de la seconde réduction du pyridinium vers les potentiels plus négatifs. Le potentiel de réduction du fragment pyridinium varie selon la nature de la porphyrine, démontrant ainsi la présence d'interactions électroniques entre la porphyrine et le pyridinium par lequel elle est fonctionnalisée. En effet, la porphyrine a un effet électrodonneur vis-à-vis du pyridinium. Lorsque le

pyridinium substitué une porphyrine métallée, deux comportements liés à sa réduction peuvent être rencontrés. Le radical généré par la réduction d'un pyridinium non substitué en position 4 n'est pas stable lorsque la porphyrine sur laquelle il est greffé est métallée. Il est alors amené à dimériser en position 4 (Schéma 87). Ceci se traduit, en voltamétrie cyclique, par l'apparition au balayage retour d'un nouveau pic d'oxydation, à un potentiel inférieur à ceux de la porphyrine, correspondant à l'oxydation de l'espèce dimérique de type 1,1',4,4'-tétrahydro-4,4'-bipyridine (Figure 92).

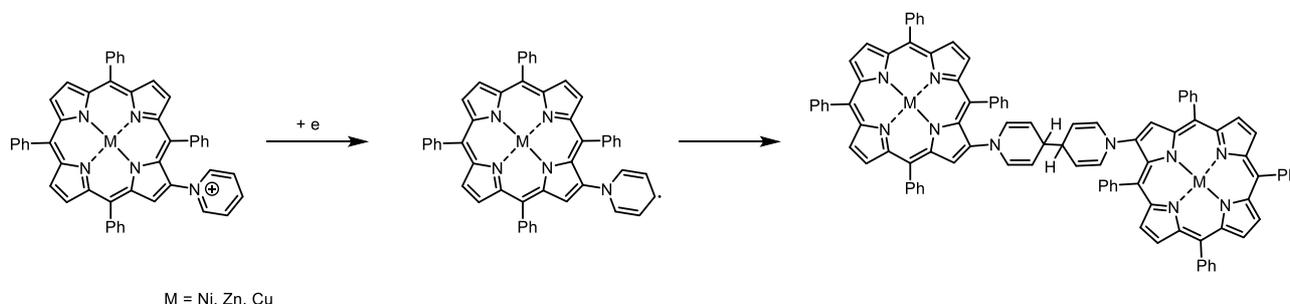


Schéma 87. Formation du dimère de type 1,1',4,4'-tétrahydro-4,4'-bipyridine par réduction d'un pyridinium non substitué en position 4 porté par une métallo-tétraphénylporphyrine.^[32]

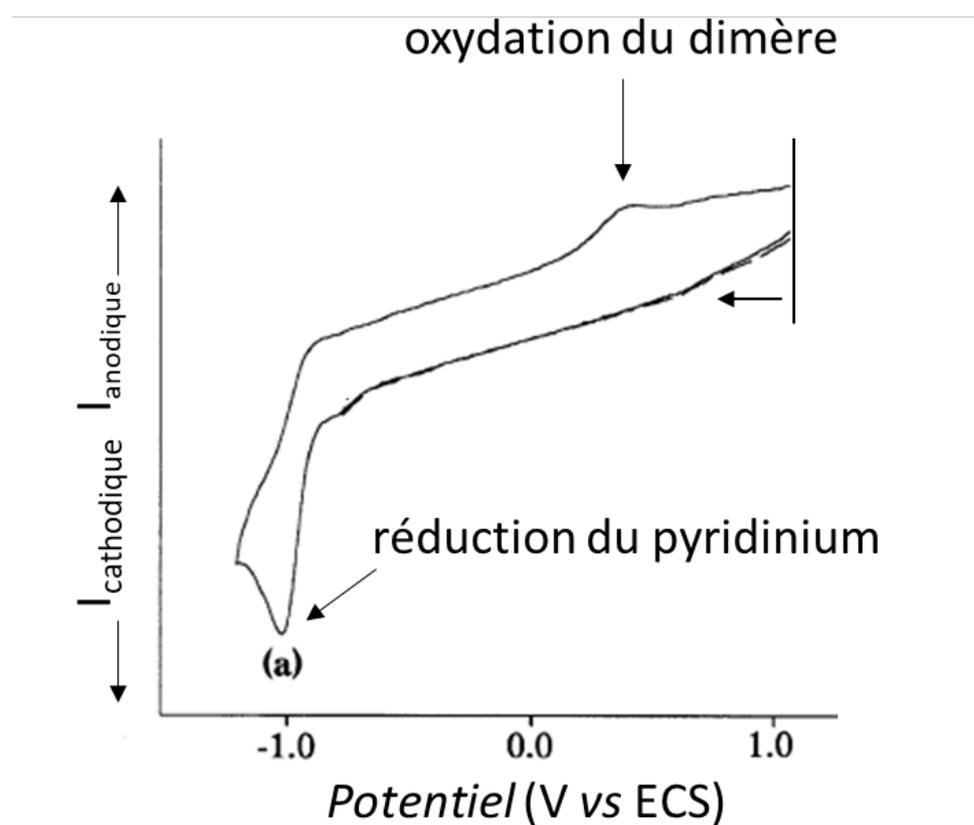


Figure 92. Voltamogramme cyclique de réduction du pyridinium porté par la tétraphénylporphyrine de Zn(II) (DMF 0,1 M TBAPF₆, électrode de travail : Pt, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).^[32]

En revanche, dans le cas d'une porphyrine base libre, que la position 4 du pyridinium soit substituée ou non, le radical généré par la réduction de ce dernier est stable, se traduisant par un pic de réduction réversible. Cette différence de comportement s'explique par des interactions

différentes entre le pyridinium et la porphyrine, selon son caractère métallé ou non. Lorsque la porphyrine est métallée, des interactions $d-\pi$ sont présentes entre les orbitales d du métal et les orbitales π de la porphyrine. Du fait de la configuration perpendiculaire de la porphyrine métallée et du pyridinium, aucune interaction π n'est possible entre ces deux fragments, ayant pour effet de renforcer la localisation de l'électron introduit sur le cation pyridinium réduit et ainsi accroître sa réactivité. Lorsque la porphyrine se présente sous une forme base libre, la distortion du complexe est plus aisée, permettant des interactions π entre la porphyrine et le pyridinium. Ainsi, lorsque le pyridinium porté par une porphyrine base libre est réduit, le radical généré peut être délocalisé dans le noyau porphyrinique, lui donnant une certaine stabilité et défavorisant la réaction de dimérisation en *para* du pyridinium. Lorsque le pyridinium étudié est fonctionnalisé en position 1, qu'il soit substitué en position 4 ou non, la réduction de ce cation est irréversible et conduit à une rupture exocyclique de la liaison C-N.

Des études de réduction du pyridinium formé par la fusion d'une 2-mercaptopyridine sur le noyau porphyrinique ont été entreprises sur la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Ni(II) fusionnée **24⁺**, **PF₆⁻** et de Zn(II) fusionnée **27⁺**, **PF₆⁻**, ainsi que sur la 5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni(II) monofusionnée **26⁺**, **PF₆⁻**. Ces pyridiniums possédant à la fois un substituant en position 2 par le pont sulfure liant le pyridinium à la porphyrine et leur position 4 libre, deux réactivités peuvent alors être envisagées. D'après les études reportées par Wittmeyer, Lobstein, Gross et Giraudeau, soit une rupture exocyclique de la liaison C_{meso}-N_{pyridinium} pourrait être observée, soit une dimérisation en position 4 du pyridinium pourrait avoir lieu (Schéma 88). Dans le premier cas, cela permettrait de rendre la réaction de fusion C-N réversible offrant ainsi l'opportunité d'utiliser ces composés pour l'élaboration de dispositifs de type interrupteurs moléculaires.

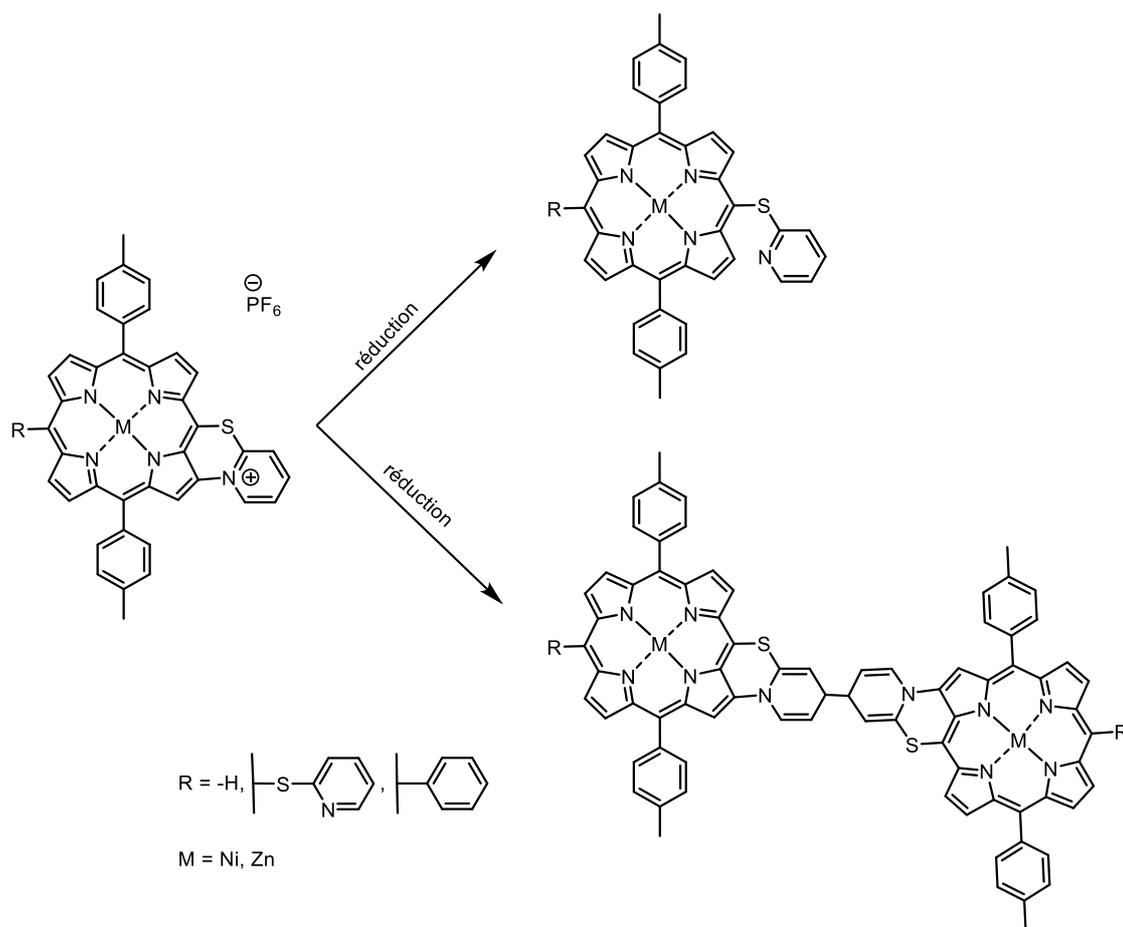


Schéma 88. Suppositions quant à la réactivité liée à la réduction des pyridiniums obtenus par réactions de fusion C-N.

Les électrolyses réalisées sur le composé **26⁺,PF₆⁻** en appliquant un potentiel de -0,83 V et de -0,95 V correspondant aux potentiels de réduction du pyridinium en fonction du sel du fond utilisé (TBAPF₆ et TEABF₄ respectivement) ont été arrêtées une fois qu'un équivalent d'électrons avait été échangé. Dans chaque cas, les analyses de voltamétrie cyclique réalisées sur les bruts réactionnels révèlent la disparition du pic correspondant à la réduction du pyridinium, accompagnée par l'apparition de nouveaux pics d'oxydation à 0,24 et 0,66 V avec le TBAPF₆ ou à -0,07 ; 0,26 et 0,71 V avec le TEABF₄ (Figure 93).

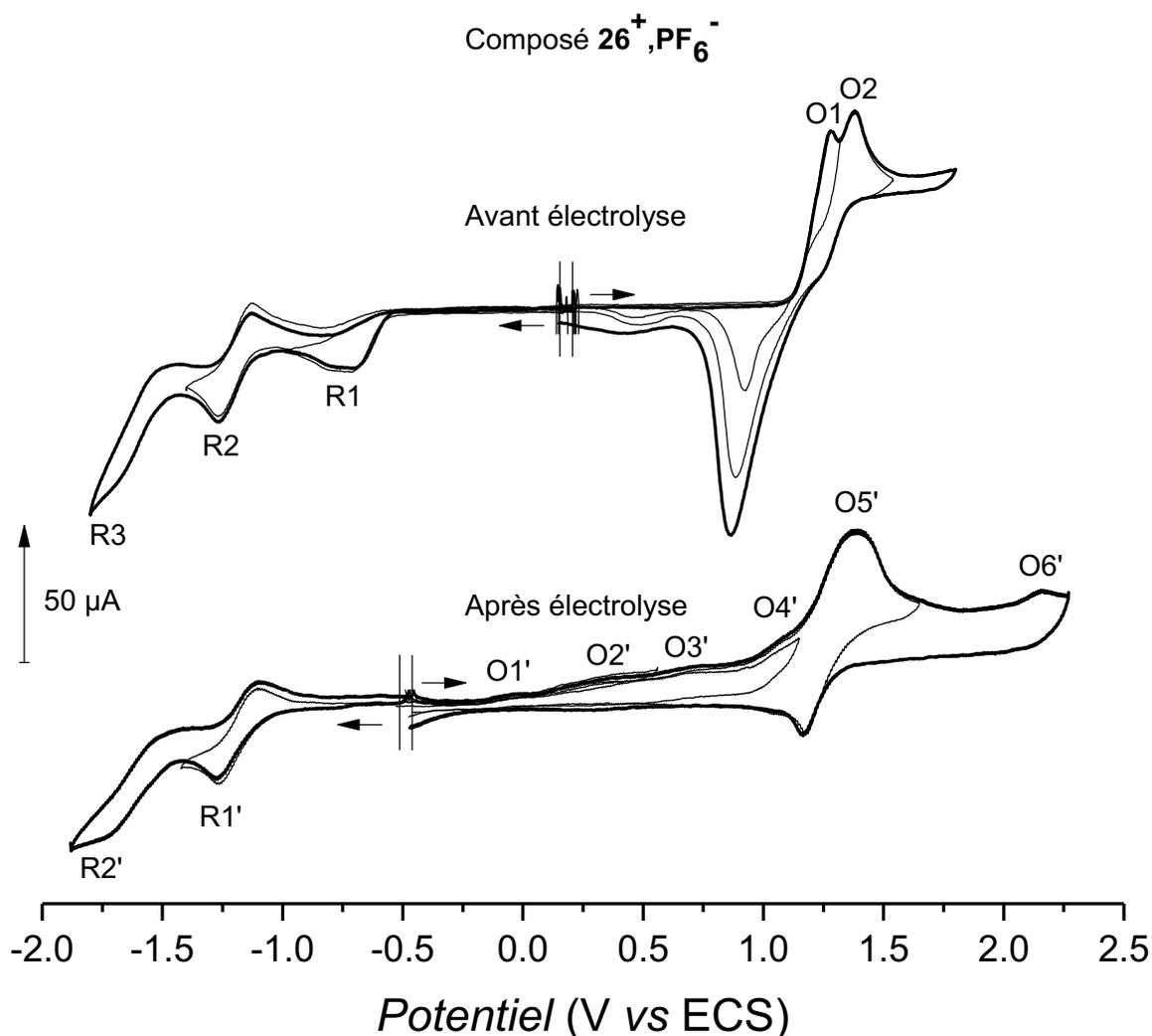


Figure 93. Voltammogrammes cycliques de 26^+ , PF_6^- avant (en haut) et après électrolyse (en bas) ($c = 2,3 \times 10^{-5} M$, CH_2Cl_2 0,1 M TEABF₄, électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

Les analyses RMN ¹H des bruts réactionnels obtenus n'ont donné aucune information du fait de la faible résolution des signaux obtenus. Cependant, les analyses de masse MALDI-TOF révèlent la présence de pics aux alentours de $m/z = 762,9375$ attribués au produit de monofusion initial et de $m/z = 1527,4232$ pouvant être attribués à un produit de dimérisation en position *para* de la pyridine (Figure 94). Cependant, la purification sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol, 98:2, v/v) conduit probablement à une dégradation du composé obtenu. En effet, cinq à sept fractions peuvent être récupérées en sortie de colonne mais aucune ne présente un spectre RMN ¹H de bonne résolution et un spectre de masse MALDI-TOF présentant des pics moléculaires correspondant à un produit isolé et ses éventuels fragmentations. De plus, lorsqu'une des fractions récupérées, pouvant à priori contenir un produit autre que le composé 26^+ , PF_6^- , est soumise à une nouvelle purification, cinq nouvelles fractions sont de nouveau obtenues, dont aucune ne conduit à des analyses concluantes.

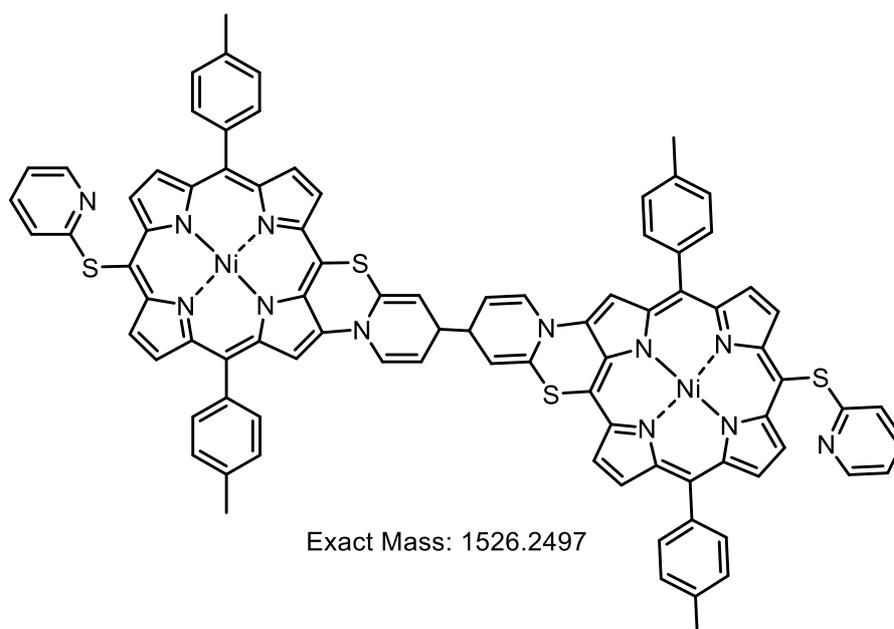
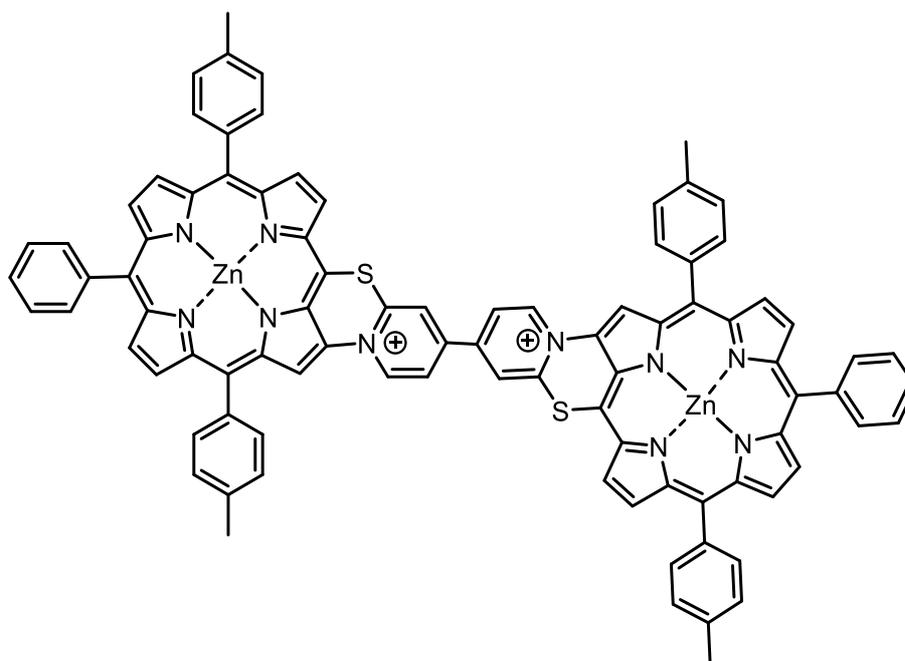


Figure 94. Structure envisagée du produit obtenu par réduction de la 5,15-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrine de Ni^(II) mono-fusionnée **26⁺** au potentiel de réduction du pyridinium.

Les mêmes observations ont été faites lorsque les études de réduction ont été réalisées sur le composé **24⁺**,PF₆⁻. Il est donc fort probable que le composé obtenu par réduction du pyridinium est instable.

Lorsque la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) fusionnée **27⁺**,PF₆⁻ a été réduite à un potentiel de -0,92 V, correspondant au potentiel de réduction du pyridinium en présence de TEABF₄, le brut réactionnel obtenu a ensuite été oxydé à un potentiel de 0,65 V, correspondant au potentiel d'oxydation de la nouvelle espèce formée suite à la réduction du pyridinium. Cette oxydation résulte, en voltamétrie cyclique, en l'apparition d'un pic de réduction situé à -0,44 V. Les analyses RMN ¹H du nouveau brut réactionnel obtenu étant ininterprétables, seule l'analyse de masse MALDI-TOF a pu être utilisée pour essayer d'identifier le(s) éventuel(s) produit(s) formé(s). Un pic de masse a été observé à une valeur de *m/z* = 735,8725, attribué au produit **27⁺**,PF₆⁻. Une analyse de masse ESI a également été effectuée pour identifier la présence ou non d'un composé di-chargé, de type viologène (Figure 95). Les porphyrines mono-chargées n'étant pas souvent bien observées en spectroscopie de masse ESI, le pic à *m/z* = 736,29 pourrait alors être attribué au viologène représenté ci-dessous (Figure 95).



Exact Mass: 1470.2859

Figure 95. Structure proposée de viologène obtenu par réduction de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) fusionnée **27⁺**, PF₆⁻ au potentiel de réduction du pyridinium.

Les études de coulométrie décrites par Lobstein et ses collaborateurs en 2005^[32] montrent que le processus global de réduction du pyridinium correspond à un transfert de deux électrons par molécule. Il pourrait alors être entrepris d'effectuer de nouvelles électrolyses à un potentiel correspondant au potentiel de réduction du pyridinium en passant une charge correspondant au transfert de deux électrons afin de confirmer ou non la formation d'une des deux espèces proposées (Figure 94 et Figure 95).

2.3. Synthèse d'un nouveau précurseur à fusionner

Afin de tester d'autres substituants, la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II) a été fonctionnalisée par la diphenyl-2-pyridylphosphine par une réaction de substitution nucléophile anodique entre l'atome de phosphore et la position *meso* de la porphyrine. Le produit formé est donc un phosphonium. Notre but est donc de réaliser la réaction de fusion C-N à partir de ce nouveau dérivé.

Sur la base de travaux publiés en 2014 puis en 2018 par notre équipe,^[89,215] la 5-(diphényl-2-pyridylphosphonium)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **31** a été synthétisée par électrolyse de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II) avec 3 équivalents de diphenyl-2-pyridylphosphine dans un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile (26:6, v/v) en présence de TEABF₄ à 0,1 M. Ceci a été réalisé dans une cellule à trois électrodes en compartiments séparés,

avec deux équivalents de carbonate de potassium dans le compartiment anodique et deux équivalents de TFA dans le compartiment cathodique (Schéma 89).

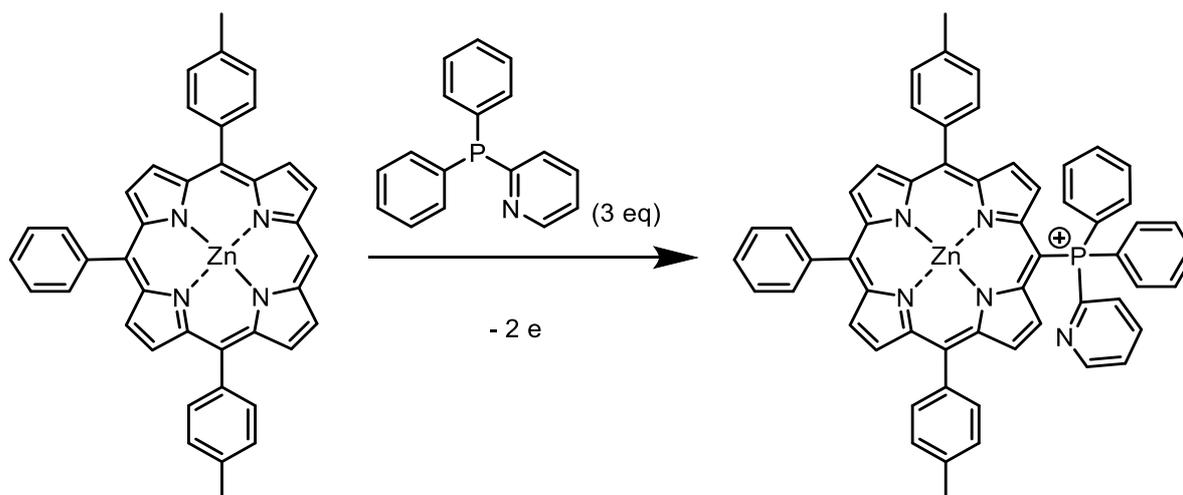


Schéma 89. Electrosynthèse de la 5-(diphényl-2-pyridylphosphine)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) 31.

Alors que la première étape d'oxydation de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II) ($E_{1/2} = 0,72$ V) est réversible en voltamétrie cyclique, l'ajout de la phosphine dans la solution a pour effet de rendre cette première étape d'oxydation totalement irréversible ($E_{pa} = 0,68$ V), indiquant une réactivité importante entre la porphyrine et la phosphine (Figure 96). La solution initialement rose devient bleue au cours de l'électrolyse effectuée à 0,68 V, pour atteindre en fin d'électrolyse, après abstraction de 2 équivalents d'électrons, une couleur verte. Les analyses de voltamétrie cyclique réalisées sur le brut réactionnel révèlent une disparition du pic de première oxydation initialement présent sur les analyses effectuées avant l'électrosynthèse, ainsi que l'apparition de deux nouveaux pics de réduction, l'un à -0,45 V, non attribué, et l'autre à -0,98 V pouvant être attribué à la présence d'un phosphonium^[86,89,215] (Figure 96).

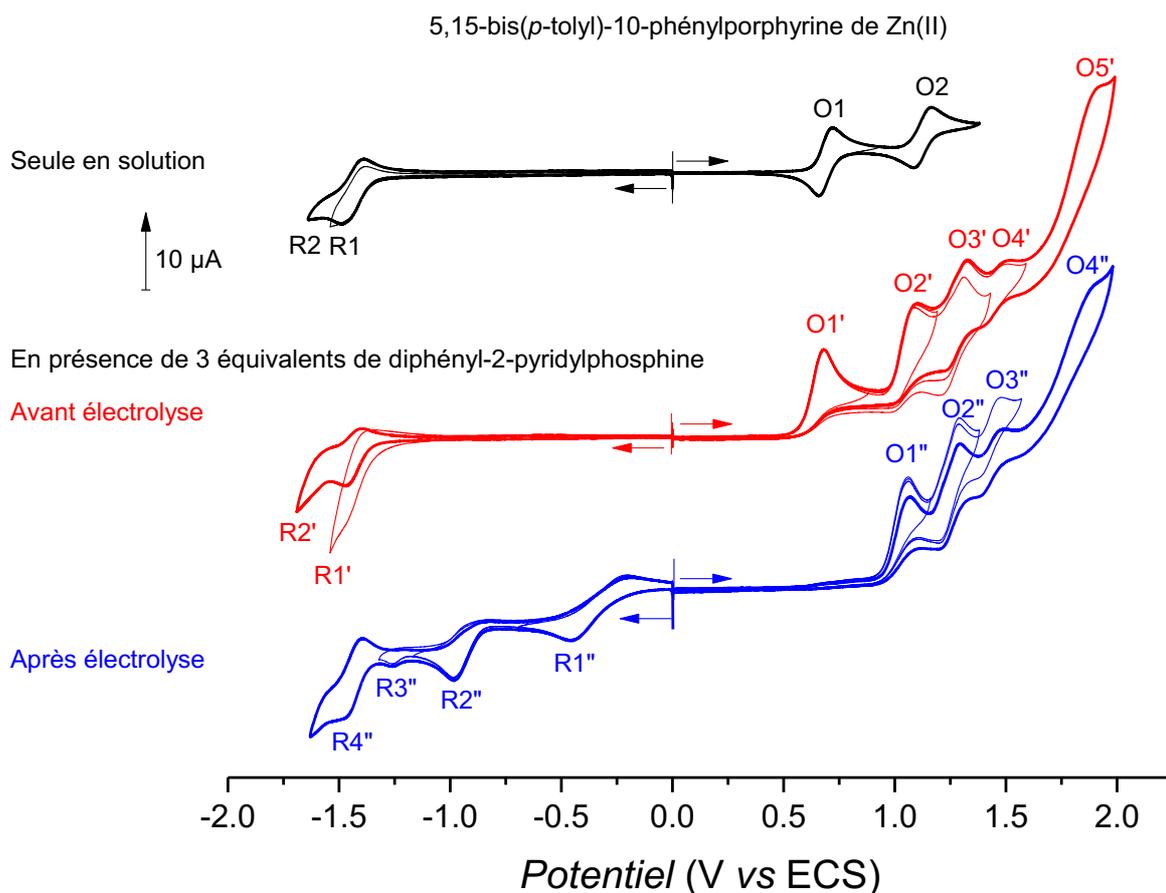


Figure 96. Voltammogrammes cycliques de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II) (PhDTP) (en noir), PhDTP en présence de 3 équivalents de diphényl-2-pyridylphosphine avant (en rouge) et après électrolyse (en bleu) ($c = 10^{-3}$ M, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (26:6 v/v) 0,1 M TEABF_4 , électrode de travail : Pt $\varnothing = 2$ mm, $v = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour l'électrolyse : $E_{\text{app}} = 0,68$ V).

Après lavages à l'eau, l'analyse RMN ^1H du brut réactionnel est difficile à interpréter du fait de l'excès de phosphine encore présent, polluant ainsi le spectre RMN obtenu. Cependant, suite à une première purification sur colonne chromatographique de silice (dichlorométhane/méthanol, 95:5, v/v) en présence de 1 % de triéthylamine ayant permis d'isoler une partie du produit de départ n'ayant pas réagi, suivie par une deuxième purification (dichlorométhane en présence de 1 % de triéthylamine), l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la deuxième fraction récupérée, de couleur turquoise, montre un pic à $m/z = 890,2121$ attribué au produit **31** ($m/z_{\text{théorique}} = 890,2386$) (Figure 97). Cependant, le spectre RMN ^1H enregistré dans l'acétone- d_6 en présence d'une goutte de pyridine- d_5 de cette fraction est encore polluée par la présence de phosphine utilisée en excès (Figure 98).

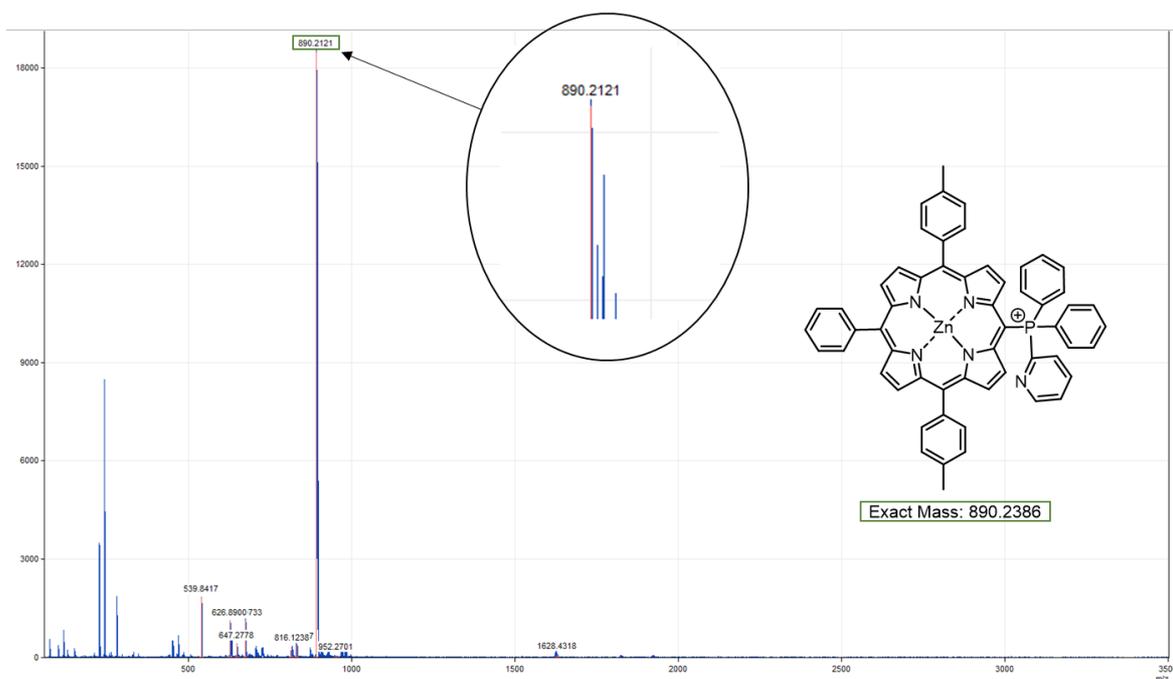


Figure 97. Spectre de masse MALDI-TOF enregistré sur la fraction 2 de la deuxième colonne réalisée pour purifier la 5-(diphényl-2-pyridylphosphine)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **31**.

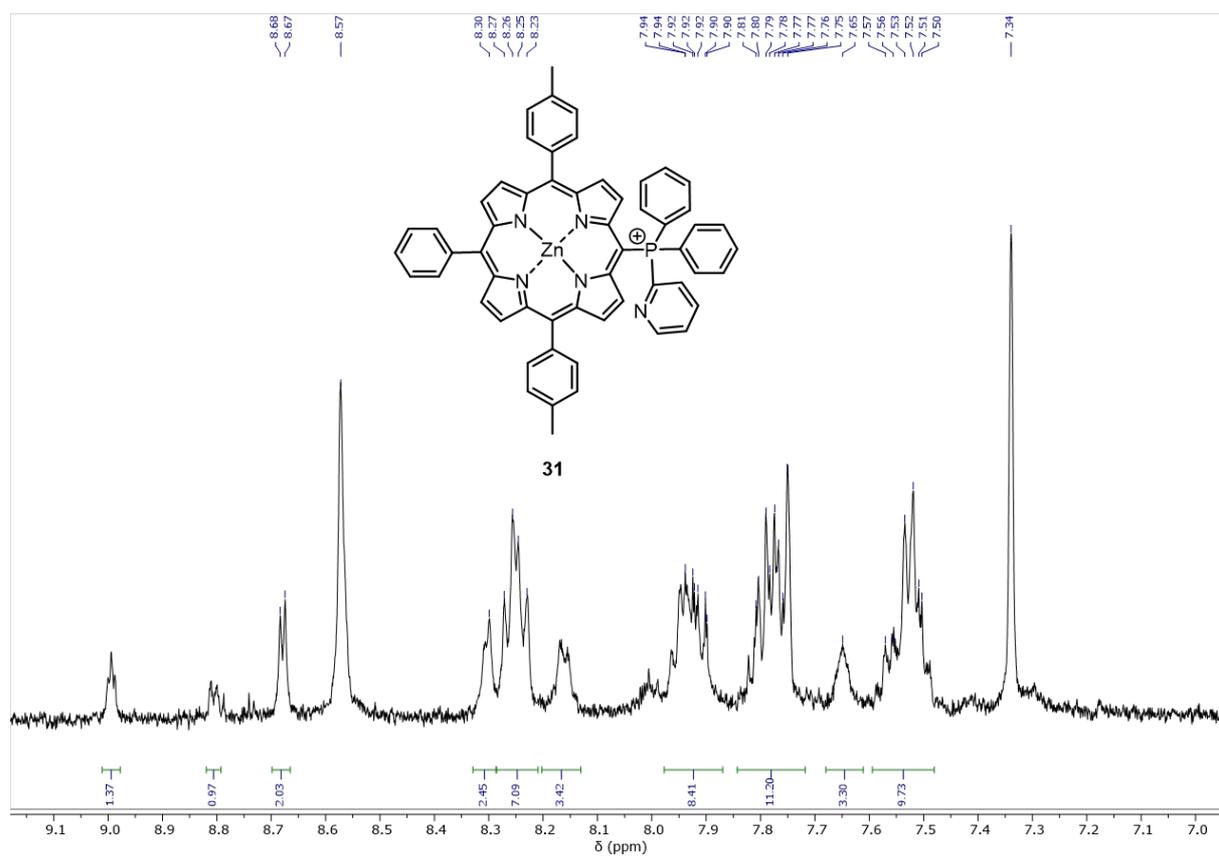


Figure 98. Spectre RMN ^1H centré sur la partie aromatique de la 5-(diphényl-2-pyridylphosphine)-10,20-bis(p-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) **31** après purification sur colonne (acétone- d_6 avec une goutte de pyridine- d_5 , 500 MHz, 298 K).

Après avoir effectué des tests de solubilité de la diphényl-2-pyridylphosphine et du produit **31**, une précipitation de la porphyrine a été réalisée dans l'éther diéthylique après l'avoir solubilisée dans un minimum de toluène mais cette précipitation n'a pas suffi à obtenir la porphyrine **31** pure.

Cette électrosynthèse, effectuée sur 15 mg de 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine de Zn(II), a permis de montrer la faisabilité de la fonctionnalisation de cette porphyrine par la diphényl-2-pyridylphosphine, bien que cette dernière n'ait pas encore été isolée totalement pure. Par manque de temps, aucun essai de fusion C-N du motif pyridine sur le noyau porphyrinique n'a pu être réalisé jusqu'à présent. Cependant, l'analyse par voltamétrie cyclique du brut réactionnel (Figure 94) montre un premier stade d'oxydation du composé obtenu ($E_{pa} = 1,06$ V) irréversible, contrairement à ce qui a été observé dans notre équipe dans le cas d'un triphénylphosphonium porté par la **Zn-1** (Figure 99)^[215], indiquant la faisabilité d'un couplage oxydant intramoléculaire de l'azote porté par le phosphonium greffé sur la porphyrine sur le noyau porphyrinique.

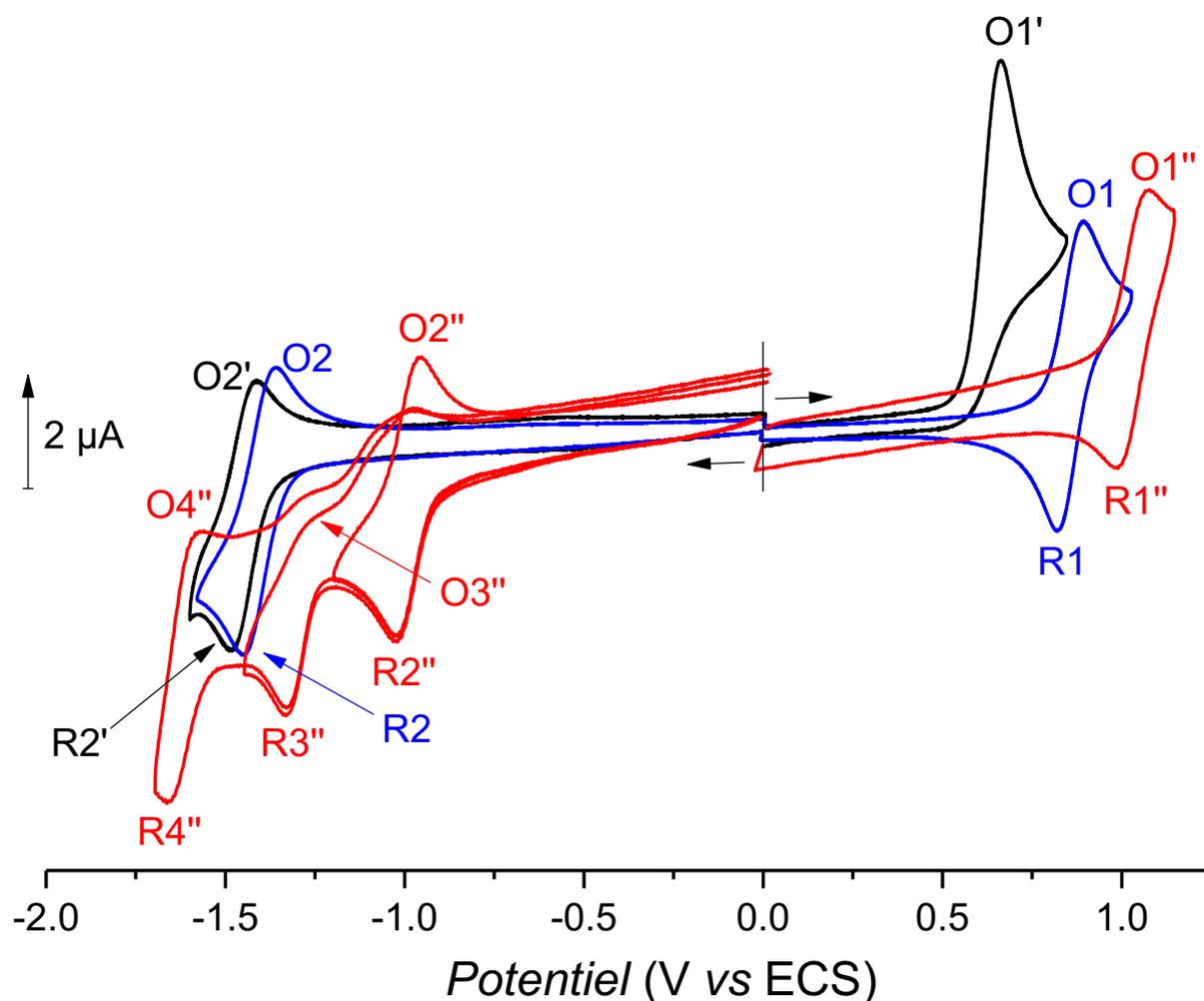


Figure 99. Voltammogrammes cycliques de **Zn-1** avec (en noir) et sans (en bleu) la présence de triphénylphosphine (20 eq.) et de la 5-(triphénylphosphonium)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) (en rouge) en présence de triphénylphosphine (20 eq.) ($c = 5 \times 10^{-4}$ M, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4:1 v/v) 0,1 M TEAPF₄, électrode de travail : Pt Ø = 2 mm, $v = 100$ mV.s⁻¹).

2.4. Mesures photophysiques

Des mesures de fluorescence ont été effectuées pour neuf des produits synthétisés, fonctionnalisés par la 2-mercaptopyridine et les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 14). Les rendements quantiques ont été déterminés de façon relative par rapport à la tétraphénylporphyrine utilisée comme référence, dont le rendement quantique est de 11 % pour des mesures effectuées dans le toluène.^[216]

Composés étudiés	Rendement quantique calculé (%)
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine base libre 9	3
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) 18	2,5
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Zn(II) 19	2,5
5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Zn(II) 20	2,25
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Mg(II) 21	< 0,5
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine de Ni(II) fusionnée 25⁺,PF₆⁻	< 0,5
5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)-15-phénylporphyrine de Zn(II) fusionnée 27⁺,PF₆⁻	< 0,5
5,5'-bis[15-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(<i>p</i> -tolyl)porphyrine] de Zn(II) 28	< 0,5

Tableau 14. Mesures de fluorescence effectuées sur certaines des porphyrines synthétisées au cours des travaux de thèse présentés. Mesures relatives réalisées dans le chloroforme par rapport au rendement quantique de la tétraphénylporphyrine donné dans le toluène.

Il s'avère que les porphyrines fonctionnalisées par la 2-mercaptopyridine sont de mauvais fluorophores. La comparaison des rendements de fluorescence de la 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phénylporphyrine base libre, métallée au Zn(II) et métallée au Mg(II) montre l'influence du métal. Le meilleur rendement de fluorescence est mesuré pour le composé **9** sous forme base libre. Tandis qu'une légère diminution de ce rendement est observée lorsque la porphyrine est métallée au Zn(II), celui-ci est quasiment nul lorsque le cation métallique central est le Mg(II). Par comparaison entre les mesures effectuées pour le composé **18** et le composé fusionné **27⁺,PF₆⁻**, il s'avère que la fusion a pour effet de diminuer la fluorescence avec une diminution du rendement quantique de plus de 2 %.

Trois hypothèses pourraient être faites pour essayer de comprendre ces rendements de fluorescence. Lorsque la porphyrine est irradiée, l'électron excité peut être transféré soit vers une autre molécule soit vers un des fragments substituant la porphyrine, affectant ainsi ses propriétés de fluorescence. Il est également possible qu'une fois excitée, la porphyrine génère des espèces réactives de l'oxygène, provoquant ainsi une extinction de la fluorescence. Enfin, la dernière hypothèse pourrait être que la faible fluorescence des composés étudiés soit due à la présence d'atomes lourds (soufre porté par la thiopyridine).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

General Comments

Unless otherwise noted, all reactions were carried out without protection from air. CH_2Cl_2 was distilled over P_2O_5 under argon or dried over alumina cartridges using a solvent purification system PureSolv PS-MD-5 model from Innovative Technology and kept under argon. MeCN and DMF were dried over alumina cartridges using a solvent purification system PureSolv PS-MD-5 model from Innovative Technology and kept under argon. All other solvents used for reactions were obtained from commercial suppliers and used as received. 5,15-Bis(*p*-tolyl)porphyrin (DTP) was synthesized according to known procedures.^[173,217] TLC were carried out on Merck DC Kieselgel 60 F-254 aluminium sheets. The spots were directly visualized or through illumination with UV lamp ($\lambda = 254/365$ nm). Column chromatography purifications were performed manually on silica gel (SiO_2 , 40-63 μm) from Sigma-Aldrich (technical grade) or aluminium oxide (Al_2O_3 , aluminium oxide 90 standardized for column chromatographic adsorption analysis acc. to Brockmann, Merck). $\text{C}_{18}\text{-SiO}_2$ used for reversed-phase purification by flash-column chromatography was provided by Sigma-Aldrich (20-22% loading, 40-75 μm , 60 Å pore size). $\text{C}_2\text{-SiO}_2$ ("deactivated silica gel") was synthesized according to reference.^[218] (Flash silica gel (100 g, ICN SiliTech 32-62D, 60 Å) was suspended in 200 mL of dry chloroform in a round bottomed flask under a N_2 atmosphere. The flask was chilled by an ice bath. Ethyltrichlorosilane (5.1 g, 31 mmol) was added via syringe. After the addition was completed, the flask was closed and shaken vigorously to mix (HCl is formed). The mixture was allowed to sit at rt with occasional shaking until the next day (suspension becomes yellow). The silica gel was filtered on a Buchner funnel and washed twice with 200 mL portions of chloroform and three times with 200 mL portions of methanol. The silica gel was transferred to a round bottomed flask, and was dried by heating (40°C oil bath) under vacuum.

Instruments and methods

^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - and ^{31}P -NMR spectra were recorded either on a Bruker Avance 500 or on a Bruker Avance 600 III HD spectrometer. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) from the residual non-deuterated solvent signal.^[219] J values are expressed in Hz. Spectra were calibrated to TMS on the basis of the relative chemical shift of the residual non-deuterated solvent signal as an internal standard. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded either on a Thermo LTQ Orbitrap XL apparatus equipped with an ESI source or on a Bruker UltraflexII LRF 2000 MALDI-TOF mass spectrometer (matrix: dithranol). UV-visible absorption spectra were recorded on a VARIAN Cary 50 UV-Visible spectrophotometer using quartz cells. Fluorescence spectroscopic studies (Em./Ex. spectra) were performed with an HORIBA Jobin Yvon Fluorolog spectrofluorometer (software FluorEssence) at 25 °C (using a temperature control system combined with water circulation), with a standard fluorometer cell (Labbox, LB Q, light path: 10 mm, chamber volume: 3.5 mL).

Computational details

Quantum mechanics calculations were performed with the Gaussian09 software package. Energy and forces were computed by density functional theory with the hybrid B3PW91 exchange-correlation functional. The solvent effects were modelled using a polarizable continuum model (PCM) as implemented in Gaussian09 to describe the bulk medium. Transition states were localized using the string theory as implemented in Opt'n Path. Geometries were optimized and characterized with the 6-31+G(d,p) basis sets for all atoms. Frequency calculations were performed to ensure the absence of any imaginary frequencies on local minima, and the presence of only one imaginary frequency on transition states. Gibbs free energies were computed at 298K, 1 atm. using the electronic energies and frequencies computed at the 6-31+G(d,p) level.

The transition state energy for the intramolecular nucleophilic addition in **1** was recomputed at the B3PW91/6-311++G(2df,2p) level on the B3PW91/6-31+G(d,p) geometry to get an accurate free energy barrier.

The standard redox potential were estimated in two steps. First, they were computed using the thermodynamic relationship :

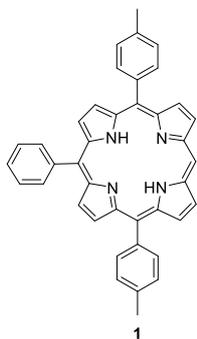
$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

in which n is the number of exchanged electron, F is the Faraday (=96485.3 C), $\Delta_r G^\circ$ is the standard Gibbs free energy and E° is the standard redox potential. This leads to an absolute redox potential that should then be corrected by the redox potential of the reference electrode. However, we discovered that this procedure lead to an overestimation of the O₃ and O₄ redox steps. This might be due to our approximate way of taking into account the solvent effects, or to the fact that the link between the computed standard potential and the peak potential deviates from the usual 59/n mV shift, or to the charge accumulations on the molecules generated by these oxidation.

As we are mostly interested in estimating the 'hidden' oxidation steps O_A we decided to fit the theoretical values onto the measured pic potentials, and to use this fit to evaluate the values for the hidden oxidation potentials.

Synthesis and characterization

5,15-Bis(*p*-tolyl)-10-phenylporphyrin (1)



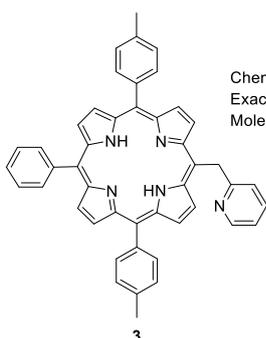
Chemical Formula: C₄₀H₃₀N₄
 Exact Mass: 566.2470
 Molecular Weight: 566.7080

1

1 was synthesized as reported in reference.^[76] A 500 mL Schlenk flask containing 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrin **5** (1.003 g, 2.05 mmol, 1.0 eq.) was heated at 100 °C under high vacuum for 30 min. After cooling to room temperature, dry THF (270 mL) was introduced to the Schlenk flask under argon. The solution was cooled to 0 °C (ice bath) and 1.88 M phenyllithium solution in Bu₂O (6.6 mL, 12.41 mmol, 6.0 eq.) was added. The resulting

reaction mixture was stirred at 0 °C for 15 min., then at room temperature for 15 min. An argon degassed solution containing 50 mL of THF and 10 mL of deionized water was added dropwise to the mixture under argon and the resulting green solution was stirred at room temperature for further 10 min. DDQ (1.858 g, 8.19 mmol, 4.0 eq.) was then introduced to the Schlenk flask and the mixture was stirred at room temperature without protection from air for one hour. The resulting purple solution was directly filtered on Al₂O₃ pad (*h* = 7 cm, \varnothing = 4 cm) and it was eluted with CH₂Cl₂. The purple solid obtained after removing the solvent was precipitated in CH₃OH. The precipitate was washed with CH₃OH and dried at 120 °C under vacuum for 1 h giving **1** in 90% yield (1.063 g, 1.88 mmol). Characterization data (¹H and ¹³C{¹H} NMR, UV-Vis., HRMS) were in agreement with those published in reference.^[76]

5-(Pyridin-2-methyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrin (3)^[47]



Chemical Formula: C₄₆H₃₅N₅
 Exact Mass: 657.2892
 Molecular Weight: 657.8210

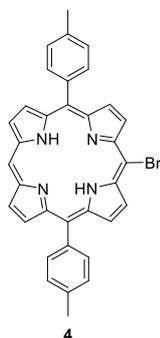
3

A 20 mL Schlenk flask was evacuated and flushed with argon three times. 2-Picoline (197.5 μ L, 2.0 mmol, 1.0 eq.) was then added to the Schlenk flask followed by dry THF (0.88 mL). The solution was cooled to -10 °C then a commercial solution of *n*-BuLi (1,6 M in hexane) was added dropwise (1.25 mL, 2.0 mmol, 1.0 eq.). The resulting orange solution was stirred at room temperature for 1 h. **1** (100.00 mg, 1.76 \times 10⁻¹ mmol, 1.0 eq.) was

kept under vacuum for 2 h in a second Schlenk flask and then flushed with argon. Dry THF (45 mL) was then introduced to the Schlenk flask containing the porphyrin and the solution was cooled to -30°C. 1.2 mL of the orange solution obtained in the first Schlenk flask were introduced dropwise to the solution of porphyrin (1.032 mmol, 6 eq.). The resulting solution was stirred at room temperature for 20 min, then a solution of H₂O (0.84 mL) and dry THF (8.4 mL) previously degassed by bubbling argon was introduced dropwise to the reaction mixture. The green solution was stirred for further 10 min at room temperature and DDQ (163.72 mg, 7.07 \times 10⁻¹ mmol, 4.0 eq.) was added to the Schlenk

flask. The resulting red solution was stirred at room temperature for 1 h and then filtered on a pad of alumina, eluting with CH₂Cl₂. The crude product was purified by column chromatography ((SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (99.5:0.5, v/v)). Three fractions were collected containing an unknown impurity (Fraction 1), **3** (Fraction 2) and traces of a product which could be unreacted **1** (Fraction 3). Fraction 2 was recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The obtained precipitate was filtered under vacuum, washed with CH₃OH and dried at 110 °C overnight to give **3** in 63% yield (74.28 mg, 1.13×10⁻¹ mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.52 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 2H), 8.94 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 2H), 8.85 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 2H), 8.82 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 2H), 8.75 (ddd, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 8.21, (dd, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6Hz, 2H), 8.09 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.82 – 7.70 (m, 3 H), 7.55 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 7.21 (td, ³J_{H-H} = 7.7Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 7.04 (ddd, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 5.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H), 6.75 (d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, 1H), 6.65 (s, 2H), 2.72 (s, 6H), -2.64 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K) : δ (ppm) 164.1, 149.1, 142.2, 139.4, 137.5, 136.6, 134.6, 134.6, 127.8, 127.5, 126.8, 124.5, 121.1, 120.2, 120.1, 114.7, 43.7, 21.7; R_f 0.07 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 419 (5.76), 516 (4.35), 552 (4.10), 592 (3.81), 648 (3.71); HRMS (ESI+) : *m/z* calcd for C₄₆H₃₅N₅ [M + H]⁺ 658.29652, found 658.29638.

5-Bromo-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (**4**)^[220]



Chemical Formula: C₃₄H₂₅BrN₄
Exact Mass: 568.1263
Molecular Weight: 569.5060

A solution of **5-15-bis(*p*-tolyl)porphyrin (DTP)** (1.000 g, 2.04 mmol) in CHCl₃ (640 mL) was cooled to 5 °C. NBS (290 mg, 1.63 mmol, 0.8 eq.) was then added and the reaction mixture was stirred at 5 °C for 20 minutes, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂, *n*-heptane (7:3, v/v)). Acetone (50 mL) was added and the solvent was evaporated. The crude mixture was precipitated in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture and filtrated under vacuum.

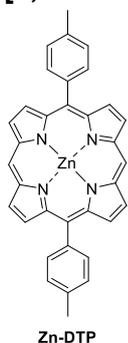
The solid was washed with cold CH₃OH and dried at 150 °C under vacuum for 45 min to give 1.071 g of a mixture of **4** (60%), **5** (12%) and **DTP** (28%). We did not manage to separate **4** from **5** and **DTP** on this gram scale reaction due to their poor solubility. That is why the following S_NAr reaction was directly performed with this mixture.

¹H NMR of **4** (CDCl₃, 300 MHz, 295.1 K): δ (ppm) 10.30 (s, 1H), 9.39 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 9.11 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 8.99 (d, ³J_{H-H} = 2.4 Hz, 2H), 8.98 (d, ³J_{H-H} = 2.6 Hz, 2H), , 8.10 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.60 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 2.73 (s, 6H), -2.99 (s, 2H).

¹H NMR of **5** (CDCl₃, 300 MHz, 295 K): δ (ppm) 9.61 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 4H), 8.86 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 4H), 8.04 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.55 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 2.73 (s, 6H), -3.10 (s, 2H).

^1H NMR of **DTP** (CDCl_3 , 300 MHz, 295 K): δ (ppm 10.16 (s, 2H), 9.74 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, 4H), 9.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 4H), 8.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 4H) 7.62 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 4H), 2.74 (s, 6H), -2.72 (s, 2H); R_f 0.55 (**DTP**), 0.73 (**4**), 0.82 (**5**) (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane, (7:3, v/v)).

[5,15-Bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc (II) (**Zn-DTP**)^[220]

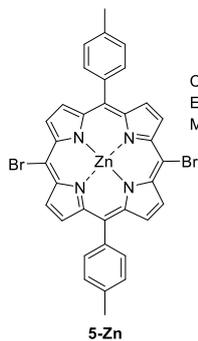


Chemical Formula: $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Zn}$
Exact Mass: 552.1292
Molecular Weight: 553.9740

A solution of **DTP** (1.200 g, 2.45 mmol, 1.0 eq.) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.074 g, 4.87 mmol, 2.0 eq.) in a mixture of CHCl_3 (156 mL) and CH_3OH (56 mL) was stirred at 60 °C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane (7:3, v/v)). The solvent was removed by rotary evaporation and the crude product was recrystallized in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture. The resulting precipitate was washed with CH_3OH and dried for 90 min at 110 °C

to give **Zn-DTP** in 82% yield (1.113 g, 2.01 mmol). Characterization data (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV-Vis., HRMS) were in agreement with those published in reference.^[220]

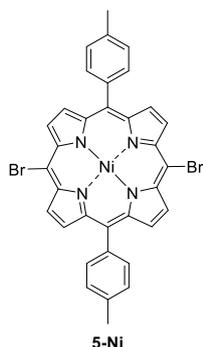
[5,15-Bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc (II) (**5-Zn**)^[180]



Chemical Formula: $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Zn}$
Exact Mass: 707.9503
Molecular Weight: 711.7660

Zn-DTP (1.111 g, 2.01 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in CHCl_3 (260 mL). Pyridine (0.65 mL, 8.05 mmol, 4.01 eq.) was introduced to the mixture and the solution was cooled to 2 °C. NBS (731 mg, 4.11 mmol, 2.05 eq.) was then added and the reaction mixture was stirred at 2 °C for 15 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane (7:3, v/v)). The solvent was removed under vacuum and the product

was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture. The precipitate was washed with CH_3OH and dried under vacuum at 110 °C for 90 min to give **5-Zn** coordinated by 1.26 eq. of pyridine (1.619 g, 1.99 mmol, 99%). Characterization data (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV-Vis., HRMS) were in agreement with those published in reference.^[180]

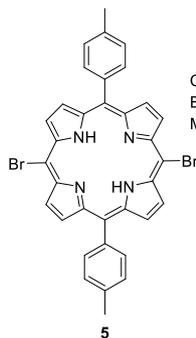
[5,15-bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (5-Ni)

Chemical Formula: $C_{34}H_{22}Br_2N_4Ni$
 Exact Mass: 701.9565
 Molecular Weight: 705.0794

5-Ni

A solution of **5** (129.20 mg, 1.99×10^{-1} mmol, 1.0 eq.) and $Ni(acac)_2$ (161.67 mg, 5.98×10^{-1} mmol, 3.0 eq.) in toluene (38.6 mL) was stirred at 110 °C for 2 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (CH_2Cl_2/n -heptane (1:1, v/v)). The solution was allowed to cool to room temperature and the crude product was then filtered on a pad of silica eluting with CH_2Cl_2 . The solvent was then removed by rotary evaporation

and the crude product was recrystallized in a CH_2Cl_2/n -hexane mixture. The precipitate obtained was filtered under vacuum, washed with *n*-hexane and dried at 120 °C under vacuum for 3 h to give **5-Ni** in 83% yield (116.51 mg, 1.65×10^{-1} mmol). 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.43 (d, $^3J_{H-H} = 5.0$ Hz, 4H), 8.74 (d, $^3J_{H-H} = 5.0$ Hz, 4H), 7.82 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, 4H), 7.49 (d, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, 4H), 2.65 (s, 6H); R_f 0.87 (SiO_2 , CH_2Cl_2/n -heptane (1:1, v/v)).

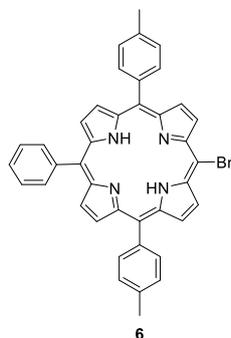
5,15-Bis(bromo)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (5)

Chemical Formula: $C_{34}H_{24}Br_2N_4$
 Exact Mass: 646.0368
 Molecular Weight: 648.4020

5

Zinc porphyrin **5-Zn** (1.616 g, 2.27 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (80 mL). TFA (3.2 mL, 41.8 mmol, 18.4 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 35 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2/n -heptane (7:3, v/v)). Deionized water (80 mL) was added and the organic layer was washed one more time with 80 mL of deionized water. The solvent was removed by rotary evaporation

to give **5** which was directly used in the next step.

5-Bromo-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrin (6)^[221]

Chemical Formula: $C_{40}H_{29}BrN_4$
 Exact Mass: 644.1576
 Molecular Weight: 645.6040

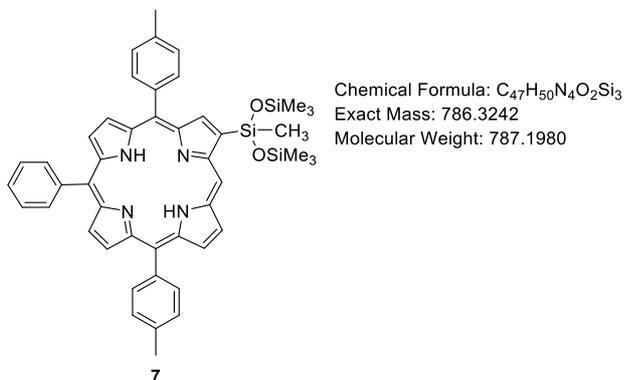
6

A solution of **1** (970 mg, 1.68 mmol, 1.0 eq.) in $CHCl_3$ (230 mL) with pyridine (0.28 mL, 3.469 mmol, 2.07 eq.) was cooled to 0 °C. NBS (366 mg, 2.054 mmol, 1.22 eq.) was added and the resulting reaction mixture was stirred at 0 °C for 40 min., monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2/n -heptane (7:3, v/v)). Acetone (30 mL) was then added, then the solvent was removed by rotary evaporation.

The crude product was recrystallized in a CH_2Cl_2/CH_3OH mixture. The precipitate was washed with CH_3OH and dried at 120 °C under vacuum for 45 min. giving **6** in 95% yield (1.077 g, 1.67 mmol).

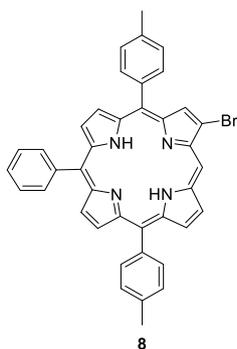
Characterization data (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, UV-Vis., HRMS) were in agreement with those published in reference.^[221]

2-(1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan-3-yl)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phenylporphyrin (**7**)^[71]



4 (699.98 mg, 1.24 mmol, 1.0 eq.), $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ (32.74 mg, 4.94×10^{-2} mmol, 4 mol%) and dtbpy (27.12 mg, 9.90×10^{-2} mmol, 8 mol%) were introduced in a 100 mL Schlenk flask. The reaction vessel was evacuated and flushed with argon three times and 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (1.71 mL, 6.18 mmol, 5.0 eq.) was added followed by 1,4-dioxane

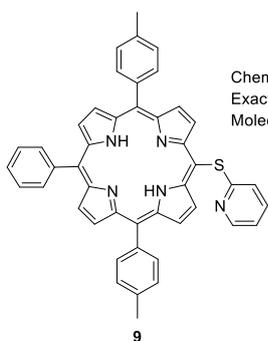
previously dried on molecular sieve. The reaction mixture was stirred at 95 °C under argon during 48 h. The solvent was then evaporated. Four purification conditions gave no separation of the product on the column chromatography (Conditions 1 : SiO_2 , ethyl acetate/*n*-heptane (1:7, v/v) ; Conditions 2 : SiO_2 , preparation of a silica gel containing the crude product, eluent : ethyl acetate/*n*-heptane (1:7, v/v) ; Conditions 3 : SiO_2 , CH_2Cl_2 /*n*-heptane (4:6, v/v); Conditions 4 : SiO_2 , CH_2Cl_2 /*n*-heptane (4:6, v/v) containing Et_3N (1%, v/v). Finally, the product was purified by column chromatography (SiO_2 , toluene/*n*-heptane (6:4, v/v) then CH_2Cl_2). Two fractions were collected containing the desired product **7** (Fraction 1) and the unreacted porphyrin **4** (Fraction 2). Fraction 1 was recrystallized in a CH_2Cl_2 / CH_3OH mixture. The precipitate was filtered under vacuum, washed with CH_3OH and dried at 150 °C under vacuum to give **7** in 35% yield (344.83 mg, 4.38×10^{-1} mmol). ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.49 (s, 1H), 9.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 1H), 9.20 (s, 1H), 9.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 1H), 8.93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, 1H), 8.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, 1H), 8.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 8.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 8.24 – 8.18 (m, 2H), 8.17 – 8.05 (m, 4H), 7.82 – 7.68 (m, 3H), 7.59 (ddt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, 4H), 2.73 (s, 6H), 0.86 (s, 3H), 0.25 (s, 18H), -2.92 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 139.1, 137.4, 134.9, 134.8, 134.6, 127.7, 127.6, 126.7, 120.3, 106.5, 21.7, 21.6, 2.5, 2.2, 1.9; R_f 0.66 (SiO_2 , CH_2Cl_2 /*n*-heptane (6:4, v/v)); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 415 (5.52), 511 (4.22), 546 (3.70), 586 (3.48), 643 (3.51); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_3$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 787.33143, found 787.33012.

2-bromo-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phenylporphyrin (8)^[71]

Chemical Formula: C₄₀H₂₉BrN₄
 Exact Mass: 644.1576
 Molecular Weight: 645.6040

A solution of NBS (37.26 mg, 2.09×10⁻¹, 1.1 eq.) in CHCl₃ (19 mL) was added dropwise to a solution of **7** (150.00 mg, 1.91×10⁻¹ mmol, 1.0 eq.) in CHCl₃ cooled to 0°C. The reaction mixture was stirred at 0°C for 30 min then acetone (1 mL) was added to quench the reaction. The solvent was evaporated and the crude product was recrystallized in CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The precipitate

was filtered under vacuum, washed with CH₃OH and dried at 110 °C overnight. The ¹H NMR of the precipitate revealed the presence of almost 10% of unreacted porphyrin **7**. No purification was attempted to separate the two porphyrins. 113.43 mg of a mixture composed of 90% of **8** and 10% of **7** was obtained corresponding to 81% yield of bromination. ¹H NMR of **8** (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.37 (s, 1H), 9.45 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 1H), 9.11 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 1H), 8.98 (broad signal, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.91 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 1H), 8.83 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.77 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.21 – 8.18 (m, 2H), 8.12 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 8.09 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H), 7.81 – 7.71 (m, 3H), 7.59 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H) 2.72 (s, 6H), -2.97 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR of the mixture (CDCl₃, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 142.6, 134.8, 134.7, 134.6, 129.0, 128.5, 127.9, 127.8, 127.8, 126.7, 121.1, 119.8, 102.4, 21.7, 1.8; R_f 0.90 (**8**) (SiO₂, CH₂Cl₂/*n*-heptane (8:2, v/v)).

5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrin (9)

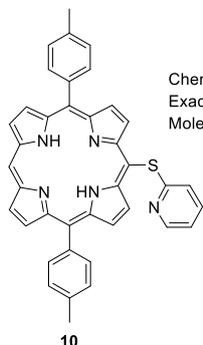
Chemical Formula: C₄₅H₃₃N₅S
 Exact Mass: 675.2457
 Molecular Weight: 675.8540

6 (525 mg, 0.77 mmol) was dissolved in dry DMF (48 mL) with 2-mercaptopyridine (121 mg, 1.09 mmol, 1.4 eq.) and Cs₂CO₃ (504 mg, 1.55 mmol, 2.0 eq.). The solution was degassed by bubbling argon for 30 min then stirred at 100 °C for 85 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂). Two fractions were

collected. The first one contained traces of **6** whereas the second one contained **9**. After evaporation of the solvent, **9** was then recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The resulting precipitate was washed with CH₃OH to give **9** in 78% yield (409 mg, 0.61 mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 295 K): δ (ppm) 9.87 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 2H), 8.92 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 2H), 8.83 (s, 4H), 8.52 (ddd, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 8.20 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz, 2H), 8.08 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.77 (m, 3H), 7.56 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H), 6.92 (td, ³J_{H-H} = 7.7, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, 1H), 6.84 (ddd, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H), 5.95 (dt, ³J_{H-H} = 8.1, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H), 2.71 (s, 6H), -2.59 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 300 K): δ (ppm) 166.0, 149.1, 142.0, 138.9, 137.8, 136.8, 134.6, 134.6, 128.1, 127.6, 126.9, 122.8, 121.7, 121.3, 119.3, 104.0, 53.6, 21.7;

R_f 0.81 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ϵ): 423 (5.66), 520 (4.34), 555 (4.02), 594 (3.86), 648 (3.66); HRMS (ESI⁺): m/z calcd for C₄₅H₃₃N₅S [M + H]⁺ 676.2529, found 676.2536.

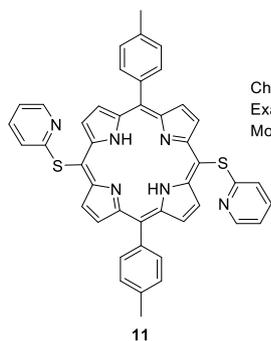
5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (**10**)



Chemical Formula: C₃₉H₂₉N₅S
Exact Mass: 599.2144
Molecular Weight: 599.7560

The previous mixture of **4** (60%), **5** (12%) and **DTP** (28%) (500 mg, 0.754 mmol of Br function) was dissolved in dry DMF (20 mL) with 2-mercaptopyridine (119.0 mg, 1.07 mmol, 1.4 eq. per Br function) and Cs₂CO₃ (495 mg, 1.52 mmol, 2.0 eq. per Br function). The solution was degassed by bubbling argon for 10 minutes then stirred at 100 °C for 6.25 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂/*n*-heptane (7:3, v/v)). The solvent was evaporated

and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂). Three fractions were collected containing a mixture of non-brominated (**DTP**) and brominated porphyrins (**4**, **5**) (Fraction A1), a mixture of **10** and traces of **11**, **DTP**, **4** and **5** (Fraction A2) and a mixture of disubstituted (**11**) and traces of **DTP**, **4** and **5** (Fraction A3). Fraction A2 was then purified again by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂). Three new fractions were obtained containing **DTP**, **4** and **5** (Fraction B1), **10** (Fraction B2) and disubstituted porphyrin **11** (Fraction B3). Fraction (B2) was evaporated and then recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The solid was washed with CH₃OH and dried at 150 °C under vacuum for 90 min to give **10** in 61 % yield (197.6 mg, 3.29×10⁻¹ mmol).
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.26 (s, 1H), 9.95 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 2H), 9.33 (d, ³J_{H-H} = 4.5 Hz, 2H), 9.00 (dd, ³J_{H-H} = 10.1, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 4H), 8.51 (ddd, ³J_{H-H} = 4.9, ⁴J_{H-H} = 2.0, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 8.11 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.59 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 6.89 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3, ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 6.83 (ddd, ³J_{H-H} = 7.3, ³J_{H-H} = 4.9, 1.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1H), 5.92 (dt, ³J_{H-H} = 8.3, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H), 2.72 (s, 6H), -2.89 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 300 K): δ (ppm) 166.1, 149.1, 138.5, 137.8, 136.9, 134.7, 132.7, 131.7, 127.8, 121.8, 120.7, 119.2, 107.3, 104.7, 77.4, 77.2, 76.9, 21.7; R_f 0.65 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ϵ): 418 (5.75), 515 (4.43), 548 (3.67), 585 (3.76); HRMS (MALDI-TOF, positive mode): m/z calcd for C₃₉H₂₉N₅S [M + H]⁺ 600.2216, found 600.2196.

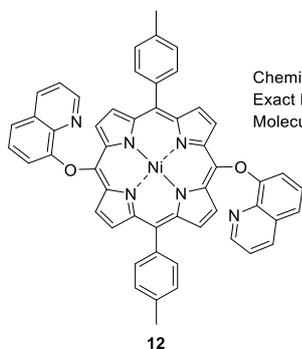
5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (11)

Chemical Formula: C₄₄H₃₂N₆S₂
 Exact Mass: 708.2130
 Molecular Weight: 708.9020

11

A solution of bromo-porphyrin **5**, 2-mercaptopyridine (748 mg, 6.73 mmol, 2.8 eq.) and Cs₂CO₃ (3.132 g, 9.61 mmol, 4.0 eq.) in dry DMF (60 mL) was degassed by bubbling argon through the solution for 30 min. The mixture was then stirred at 100 °C under argon for 2 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (98:2, v/v)). The solvent was removed by rotary evaporation and the crude

product was recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The precipitate obtained was washed with CH₃OH and dried at 110 °C for 3 h to give **11** in 60% yield (974 mg, 1.37 mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.88 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 4H), 8.91 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 4H), 8.49 (dd, ³J_{H-H} = 4.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz, 2H), 8.06 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H), 7.56 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 6.95 (ddd, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 6.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.1 Hz, 2H), 6.85 (ddd, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 2H), 6.02 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H), 2.71 (s, 6H), -2.63 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 300 K): δ (ppm) 165.6, 149.2, 138.5, 138.0, 136.9, 134.6, 127.7, 121.8, 119.5, 107.1, 21.7; R_f 0.94 (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH, 98/2, v/v.); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 427 (5.24), 524 (4.07), 561 (3.96), 601 (3.74), 656 (4.02); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₄₄H₃₂N₆S₂ [M + H]⁺ 709.2203, found 709.2210.

[5,15-bis(quinolin-8-yloxy)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (12)

Chemical Formula: C₅₂H₃₄N₆NiO₂
 Exact Mass: 832.2097
 Molecular Weight: 833.5774

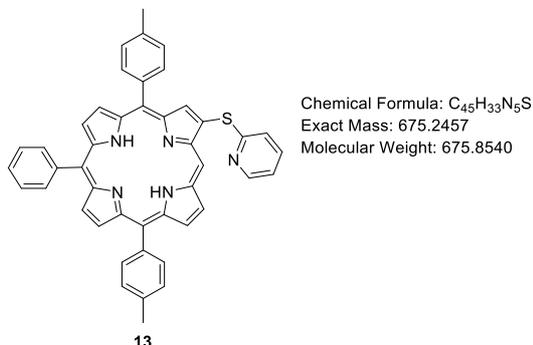
12

A 25 mL round bottom flask containing **5-Ni** (111.25 mg, 1.58×10⁻¹ mmol, 1.0 eq.), Cs₂CO₃ (207.85 mg, 6.32×10⁻¹ mmol, 4.0 eq.) and 8-hydroxyquinoline (64.15 mg, 4.42×10⁻¹ mmol, 2.8 eq.) was evacuated and flushed with argon three times. Dry DMF (4.4 mL) was then added to the flask and the solution was stirred at 100 °C under argon for 70 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂,

CH₂Cl/CH₃OH (98:2, v/v)). The solution was allowed to cool to room temperature then a mixture of CH₃OH (3 mL) and H₂O (13 mL) was added to precipitate the product. The precipitate was filtered under vacuum, washed with water and dried at 150 °C under vacuum for 7 h to give **12** in 81% yield (106.02 mg, 1.27×10⁻¹ mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.33 (dd, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz, 2H), 9.25 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 4H), 8.72 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 4H), 8.30 (dd, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz, 2H), 7.88 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.66 (dd, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 4.3 Hz, 2H), 7.45 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H), 7.42 (dd, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H), 6.99 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H), 6.15 (dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 2H), 2.61 (s, 6H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 160.49, 150.7, 143.2, 139.9, 139.7, 137.8, 137.7, 136.2, 133.8, 132.9, 132.3, 129.7, 128.4, 127.8, 126.6, 122.4, 121.1, 119.7, 115.1, 21.6; R_f 0.11 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 292 (4.41),

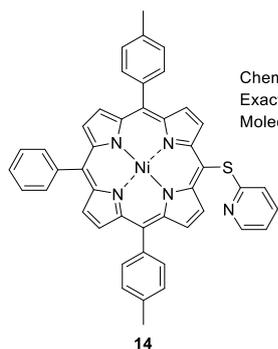
417 (5.46), 528 (4.32); HRMS (ESI+) : m/z calcd for $C_{52}H_{34}N_6NiO$ $[M + H]^+$ 833.21695, found 833.21840.

2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phenylporphyrin (**13**)^[59]



A 20 mL Schlenk flask 50.00 mg of a mixture of 90% **8** with 10% of **7** (7.09×10^{-2} Br function, 1.0 eq.), Cs_2CO_3 (93.37 mg, 2.84×10^{-1} mmol, 4.0 eq.), $Pd_2(dba)_3$ (3.26 mg, 3.56×10^{-3} mmol, 5 mol%), xantphos (8.46 mg, 1.42×10^{-2} mmol, 20 mol%) and 2-mercaptopyridine (31.88 mg, 2.84×10^{-1} mmol, 4.0 eq.) was evacuated and flushed with argon three times. Dry DMF (7.09 mL) was added to the

Schlenk flask. After bubbling argon for 20 min, the solution was stirred at 100 °C under argon for 64,5 h. The solvent was then removed by rotary evaporation and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2/n -heptane from (8:2, v/v) to (1:0, v/v)). Three fractions were collected, containing the silyl-substitued porphyrine **7** (Fraction 1), unreacted bromoporphyrin **8** (Fraction 2) and **13** (Fraction 3). Fraction 3 was recrystallized in a CH_2Cl_2/n -hexane mixture. The precipitate was filtered under vacuum, washed with *n*-hexane and dried at 150 °C for 1.5h to give **13** in 64% yield (30.79 mg, 4.56×10^{-2} mmol). 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.50 (s, 1H), 9.37 (d, $^3J_{H-H} = 4.8$ Hz, 1H), 9.30 (s, 1H), 9.06 (d, $^3J_{H-H} = 4.7$ Hz, 1H), 9.03 (d, $^3J_{H-H} = 4.8$ Hz, 1H), 8.94 (d, $^3J_{H-H} = 4.8$ Hz, 1H), 8.84 (d, $^3J_{H-H} = 4.6$ Hz, 1H), 8.80 (d, $^3J_{H-H} = 4.6$ Hz, 1H), 8.44 (ddd, $^3J_{H-H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.9$ Hz, $^4J_{H-H} = 0.9$ Hz, 1H), 8.24 – 8.19 (m, 2H), 8.14 (d, $^3J_{H-H} = 8.0$ Hz, 2H), 8.10, d, $^3J_{H-H} = 7.9$ Hz, 2H), 7.3 – 7.75 (m, 3H), 7.61 (d, $^3J_{H-H} = 3.9$ Hz, 2H), 7.59 (d, $^3J_{H-H} = 3.6$ Hz, 2H), 7.21 (ddd, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz, $^4J_{H-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.9$ Hz, 1H), 6.96 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{H-H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.1$ Hz, 1H), 6.93 (dt, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.0$ Hz, 1H), 2.71 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), -2.86 (s, 2H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 163.0, 149.8, 142.7, 138.8, 138.6, 138.3, 138.1, 137.1, 135.1, 135.0, 134.9, 130.1, 129.8, 129.4, 128.2, 128.1, 128.1, 127.1, 121.5, 121.3, 120.9, 120.4, 120.2, 102.7, 21.6; R_f 0.27 (SiO_2, CH_2Cl_2); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 420 (5.58), 516 (4.35), 550 (3.81), 592 (3.89), 645 (3.80); HRMS (ESI+): m/z calcd for $C_{45}H_{33}N_5S$ $[M + H]^+$ 676.25294, found 676.25332.

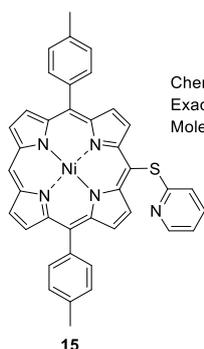
[5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (14)

Chemical Formula: C₄₅H₃₁N₅NiS
 Exact Mass: 731.1654
 Molecular Weight: 732.5314

14

A solution of **9** (201 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq.) and Ni(OAc)₂·4H₂O (149 mg, 0.60 mmol, 2.0 eq.) in DMF (15 mL) was degassed by bubbling argon for 30 min. The solution was then stirred at 160 °C for 70 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and then deionized water (30 mL) was added. The resulting

precipitate was washed with deionized water and dried at 120 °C under vacuum for 3 h to give **14** in 84 % yield (187 mg, 0.20 mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 295 K): δ (ppm) 9.64 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H), 8.74 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H), 8.65 (s, 4H), 8.37 (ddd, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 7.92 (dd, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, 2H), 7.79 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.62 (s, 3H), 7.70 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 6.85 (ddd, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 6.74 (ddd, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H), 5.70 (dt, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.0 Hz, 1H), 2.57 (s, 6H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 300 K): δ (ppm) 164.8, 149.0, 147.1, 143.6, 143.4, 142.4, 140.7, 137.8, 137.6, 136.8, 134.0, 133.7, 132.8, 132.5, 132.4, 128.0, 127.8, 127.1, 121.4, 121.0, 119.8, 119.4, 103.7, 21.6; R_f 0.67 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 419 (5.22), 534 (4.08), 566 (3.75); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₄₅H₃₁N₅NiS [M]⁺ 731.1648 found 731.1682, [M+H]⁺ 732.1726, found 732.1747.

[5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel (II) (15)

Chemical Formula: C₃₉H₂₇N₅NiS
 Exact Mass: 655.1341
 Molecular Weight: 656.4334

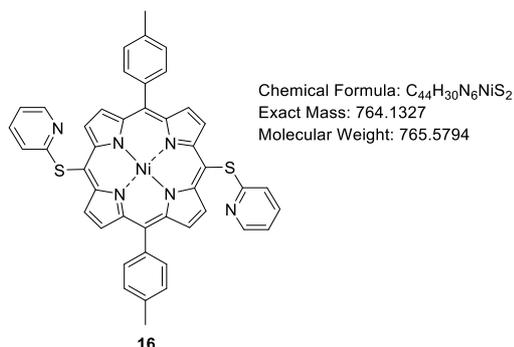
15

A solution of **10** (192 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq.) and Ni(OAc)₂·4H₂O (159 mg, 0.64 mmol, 2.0 eq.) in DMF (15 mL) was degassed by bubbling argon for 35 min. The solution was then stirred at 160 °C for 90 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The mixture was allowed to cool to room temperature and deionized water (20 mL) was added. The crude solid obtained was filtered under vacuum, washed with deionized water and dried at

150 °C under vacuum for 3 hours to give **15** as a red solid in 90% yield (190 mg, 2.89×10⁻¹ mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 295 K): δ (ppm) 9.80 (s, 1H), 9.77 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H), 9.10 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 2H), 8.86 (t, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 4H), 8.45 (ddd, ³J_{H-H} = 4.8, ⁴J_{H-H} = 2.0, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 7.88 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 7.49 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H), 6.91 (td, ³J_{H-H} = 7.8, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz, 1H), 6.80 (ddd, ³J_{H-H} = 7.5, ³J_{H-H} = 4.8, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H), 5.75 (dt, ³J_{H-H} = 8.2, ⁴J_{H-H} = 1.0 Hz, 1H), 2.66 (s, 6H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 164.9, 149.0, 146.8, 143.5, 142.4, 137.7, 137.6, 136.7, 133.8, 133.8, 132.7, 132.6, 132.4, 127.8, 121.4, 119.4, 119.3, 106.4, 104.2, 21.6; R_f 0.48

(SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 412 (5.14), 527 (4.02), 559 (3.76); HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₉H₂₇N₅NiS [M + H]⁺ 656.1413, found 656.1432.

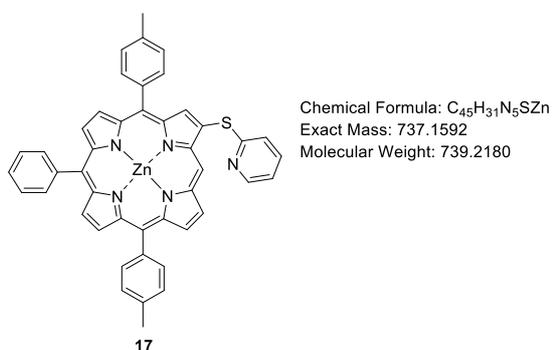
[5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (**16**)



A solution of **11** (175 mg, 2.47×10⁻¹ mmol, 1.0 eq.) and Ni(OAc)₂·4H₂O (123 mg, 4.94×10⁻¹ mmol, 2.0 eq.) in dry DMF (8.5 mL) was degassed by bubbling argon for 30 min. The solution was then stirred at 160 °C under argon for 4.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂/*n*-heptane (7:3, v/v)). The solution was allowed to cool to room temperature and deionized water (10 mL) was

added. The precipitate was washed with water and dried for 1 h at 150 °C under vacuum to give **16** (with 9% mol. DMF) in 93% yield (168 mg, 1.01 mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 297 K): δ (ppm) 9.71 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 4H), 8.78 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 4H), 8.42 (d, ³J_{H-H} = 4.5 Hz, 2H), 7.83 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H), 7.47 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 6.98-6.65 (m, 2H), 6.84-6.803 (m, 2H), 5.85 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H), 2.64 (s, 6H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 164.3, 149.2, 146.7, 144.0, 138.0, 137.1, 136.8, 134.0, 133.6, 133.1, 127.9, 121.5, 120.2, 119.5, 106.1, 21.6; R_f 0.32 (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (98:2, v/v)); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 424 (5.42), 541 (4.25), 578 (4.18); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₃₄H₃₀N₆NiS₂ [M + H]⁺ 765.1400, found 765.1408.

[2-(pyridin-2-ylthio)-5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phenylporphyrinato]zinc(II) (**17**)

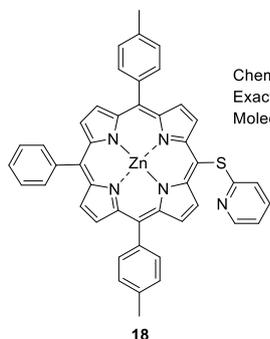


A solution of **13** (28.79 mg, 4.26×10⁻² mmol, 1.0 eq.) and Zn(OAc)₂·2H₂O (18.80 mg, 8.57×10⁻² mmol, 2.0 eq.) in a mixture of CHCl₃ (2.7 mL) and CH₃OH (0.96 mL) was stirred at 60 °C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The solvent was removed by rotary evaporation and the crude product was recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH

mixture. The precipitate was filtered under vacuum, washed with a small amount of CH₃OH and dried at 150 °C under vacuum to give **17** in 94% yield (29.67 mg, 4.01×10⁻² mmol). ¹H NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.47 (s, 1H), 9.40 (d, ³J_{H-H} = 4.4 Hz, 1H), 9.36 (s, 1H), 9.01 – 8.96 (m, 2H), 8.95 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.90 (d, ³J_{H-H} = 1.6 Hz, 1H), 8.89 (d, ³J_{H-H} = 1.6 Hz, 1H), 8.45 (ddd, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 8.23 (dd, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 2H), 8.15 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 8.11 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H), 7.87 – 7.65 (m, 3H), 7.61 (dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.1 Hz, 4H), 7.23 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 7.00 (ddd, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, 1H), 6.80 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.67 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 150.4,

150.2, 150.0, 136.2, 136.0, 135.8, 135.3, 135.2, 124.2, 124.0, 123.8, 21.5; R_f 0.18 ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 275 (4.60), 421 (5.76), 548 (4.67), 583 (3.79); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 738.16644, found 738.16734.

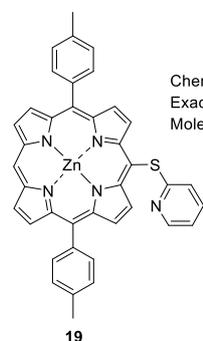
[5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]zinc(II) (**18**)



A solution of **9** (187.15 mg, 2.78×10^{-1} mmol, 1.0 eq.) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (121.61 mg, 5.54×10^{-1} mmol, 2.0 eq.) in CHCl_3 (17.5 mL) and CH_3OH (6.4 mL) was stirred at 60°C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). The solvent was then removed by rotary evaporation and the crude product was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture. The resulting precipitate was washed with CH_3OH

and dried at 150°C under vacuum for 1 h giving **18** in 90% yield (184.14 mg, 2.49×10^{-1} mmol). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ + one drop Pyridine- d_5 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 2H), 8.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 2H), 8.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 4H), 8.34 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.9$ Hz, 1H), 8.21 – 8.14 (m, 2H), 8.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H), 7.86 – 7.74 (m, 3H), 7.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.00 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, 1H), 6.87 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz, 1H), 5.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 1H), 2.68 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ + one drop Pyridine- d_5 , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 155.8, 151.8, 151.7, 150.3, 150.1, 149.9, 140.9, 138.0, 137.3, 136.3, 136.1, 135.9, 135.2, 135.1, 134.0, 132.9, 132.4, 128.5, 128.0, 127.3, 124.2, 124.0, 123.8, 122.5, 121.7, 119.9, 21.5; R_f 0.66 ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 424 (5.72), 552 (4.34), 591 (3.74); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{SZn}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 738.16644, found 738.16678.

[5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc (II) (**19**)

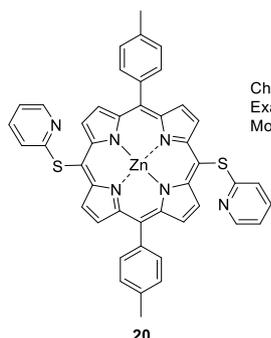


A solution of **10** (403.01 mg, 6.72×10^{-1} mmol, 1.0 eq.) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (294.97 mg, 1.34 mmol, 2.0 eq.) in CHCl_3 (42.5 mL) and CH_3OH (15.4 mL) was stirred at 60°C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). The solvent was then evaporated and the crude product was recrystallized in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture. The precipitate obtained was washed with CH_3OH and dried at 110°C overnight to give **19** in 89% yield

(397.52 mg, 6.0×10^{-1} mmol). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.40 (s, 1H), 9.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 2H), 9.48 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, 2H), 8.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, 4H), 8.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, 1H), 8.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.17 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1H), 6.95 (dd,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 4.9 \text{ Hz}$, 1H), 6.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1H), 2.68 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ((CD_3) $_2\text{SO}$, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 165.3, 153.6, 150.2, 149.9, 149.0, 148.9, 139.3, 137.0, 136.7, 134.2, 133.0, 132.7, 131.8, 131.5, 127.3, 120.9, 120.6, 119.4, 108.5, 103.1, 21.1; R_f 0.48 (SiO_2 , CH_2Cl_2); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 306 (4.16), 419 (5.52), 547 (4.18); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{SZn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 662.13514, found 662.13721.

[5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc(II) (20)

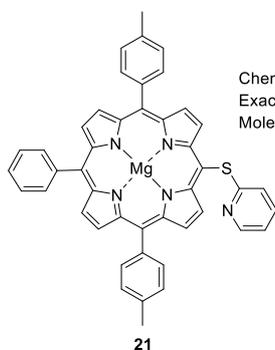


Chemical Formula: $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2\text{Zn}$
Exact Mass: 770.1265
Molecular Weight: 772.2660

A solution of **11** (154.80 mg, 2.18×10^{-1} mmol, 1.0 eq.) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (95.90 mg, 4.37×10^{-1} mmol, 2.0 eq.) in a mixture of CHCl_3 (13.8 mL) and CH_3OH (5.0 mL) was stirred at 60°C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2). The solvent was then removed by rotary evaporation and the crude product was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture. The precipitate

obtained was washed with CH_3OH and dried at 150°C under vacuum for 1.75 h to give **20** in 93% yield (157.60 mg, 2.04×10^{-1} mmol). ^1H NMR ((CD_3) $_2\text{SO}$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.80 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7 \text{ Hz}$, 4H), 8.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7 \text{ Hz}$, 4H), 8.35 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 0.9 \text{ Hz}$, 2H), 8.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.23 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9 \text{ Hz}$, 2H), 6.98 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 3.32 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ((CD_3) $_2\text{SO}$ + one drop pyridine- d_5 , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 149.4, 149.2, 149.0, 135.8, 135.6, 135.4, 123.5, 123.3, 123.1; R_f 0.11 (SiO_2 , CH_2Cl_2); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 320 (4.34), 436 (5.65), 568 (4.11), 601 (3.96), 623 (4.12); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2\text{Zn}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 771.13376, found 771.13602.

[5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]magnesium(II) (21)



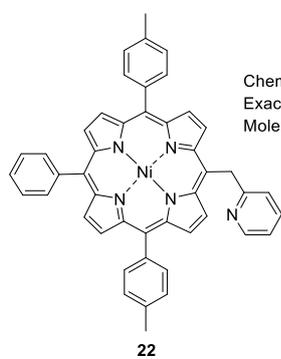
Chemical Formula: $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{MgN}_5\text{S}$
Exact Mass: 697.2151
Molecular Weight: 698.1430

MgBr_2 (547.63 mg, 2.91 mmol, 39.4 eq.) was quickly added to a solution of **9** (50.02 mg, 7.40×10^{-2} mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (3.7 mL) containing triethylamine (825 μL , 5.88 mmol, 79.4 eq.). The resulting mixture was stirred at room temperature for 30 min, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2). The crude product was filtered on cotton to retain the magnesium powder, then washed 5 times with water (5×20 mL). The organic solvent was evaporated and the crude

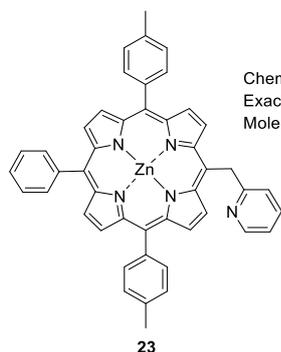
product was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane mixture. The precipitate was washed with *n*-hexane and dried at 150°C under vacuum for 1.5 h giving **21** in 94% yield (48.63 mg, 6.97×10^{-2} mmol). ^1H

NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 6.93 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 8.88 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 8.80 (d, ³J_{H-H} = 1.7 Hz, 4 H), 8.38 (dd, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, 1H), 8.19 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 2H), 8.07 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H), 7.83-7.73 (m, 3H), 7.58 (d, ³J_{H-H} = 7.5 HZ, 4H), 6.91 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H), 6.84 (dd, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 1H), 5.79 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H), 2.68 (s, 6H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 155.6, 151.6, 151.4, 150.4, 150.1, 149.9, 149.7, 144.2, 141.4, 137.8, 137.1, 136.3, 136.1, 135.9, 135.3, 135.2, 134.1, 132.9, 132.4, 132.4, 128.2, 127.9, 127.2, 124.2, 124.0, 123.8, 123.4, 121.8, 119.7, 21.5; R_f 0.67 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 276 (5.17), 409 (4.82), 429 (5.81), 567 (4.34), 613 (4.04); HRMS (ESI+): *m/z* calcd for C₄₅H₃₁MgN₅S [M + H]⁺ 698.22234, found 698.22376.

[5-(Pyridin-2-methyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (**22**)



A Schlenk flask containing **3** (40.02 mg, 6.08×10⁻² mmol, 1.0 eq.) and Ni(OAc)₂·4H₂O (30.31 mg, 1.22×10⁻¹ mmol, 2.0 eq.) was evacuated and flushed with argon three times. Dry DMF (3 mL) was then added and the solution was stirred at 160 °C under argon for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The red solution obtained was allowed to cool to room temperature, then water was added (10 mL) to precipitate the product. The precipitate obtained was filtered under vacuum, washed with water and dried at 150 °C under vacuum for 4.5 h to give **22** in 84% yield (36.61 mg, 5.12×10⁻² mmol). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.31 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H), 8.81 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 2H), 8.73 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 2H), 8.69 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 2H), 8.67 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 1H), 7.99 (d, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, 2H), 7.87 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H), 7.74 – 7.61 (m, 3H), 7.47 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 7.24 (d, ³J_{H-H} = 9.5 Hz, 1H), 7.03 (t, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, 1H), 6.73 (d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, 1H), 6.21 (s, 2H), 2.64 (s, 2H); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K) : δ (ppm) 149.1, 143.2, 142.7, 142.5, 141.0, 138.0, 137.6, 136.6, 133.8, 133.7, 133.2, 132.4, 132.2, 130.2, 127.8, 127.7, 127.0, 124.1, 121.1, 118.9, 113.3, 21.6; R_f 0.17 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 416 (5.44), 530 (4.29); HRMS (ESI+) : *m/z* calcd for C₄₆H₃₃N₅Ni [M + H]⁺ 714.21622, found 714.21738.

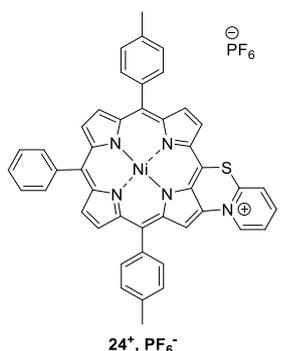
[5-(Pyridin-2-methyl)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]zinc(II) (23**)**

Chemical Formula: C₄₆H₃₃N₅Zn
Exact Mass: 719.2027
Molecular Weight: 721.1850

23

A solution of **3** (30.05 mg, 4.57×10⁻² mmol, 1.0 eq.) and Zn(OAc)₂·2H₂O (10.20 mg, 9.16×10⁻² mmol, 2.0 eq.) in a mixture of CHCl₃ (2.7 mL) and CH₃OH (1.0 mL) was stirred at 60 °C for 1.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). The solvent was then removed by rotary evaporation and the crude product was recrystallized in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture. The precipitate was filtered under vacuum, washed with a small amount of CH₃OH and dried at

110 °C overnight to give **23** in 81% yield (26.72 mg, 3.71×10⁻² mmol). ¹H NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.75 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 2H), 8.92 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 2H), 8.84 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 8.81 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 2H), 8.59 (ddd, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.9 Hz, 1H), 8.19 (dd, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, 2H), 8.06 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H), 7.80 – 7.70 (m, 3H), 7.57 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H), 7.34 – 7.29 (m, 1H), 7.03 (ddd, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, 1H), 6.93 (d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, 1H), 6.70 (s, 2H), 2.68 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂CO + one drop Pyridine-*d*₅, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 151.8, 150.9, 150.7, 150.4, 150.2, 150.0, 149.7, 141.4, 137.7, 137.7, 136.8, 136.8, 136.3, 136.1, 135.9, 135.2, 135.2, 133.0, 132.4, 132.2, 130.7, 128.1, 127.9, 127.3, 124.6, 124.2, 124.0, 123.8, 121.5, 121.2, 117.0, 21.5; R_f 0.47 (SiO₂, CH₂Cl₂); λ_{max} (DMF) / nm (log ε): 406 (4.55), 427 (5.70), 561 (4.05), 600 (3.44); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₄₆H₃₃N₅Zn [M + H]⁺ 720.21002, found 720.21151.

Fused [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (24⁺**, PF₆⁻)**

Chemical Formula: C₄₅H₃₀F₆N₅NiPS
Molecular Weight: 876.4876
Exact Mass: 730.1570

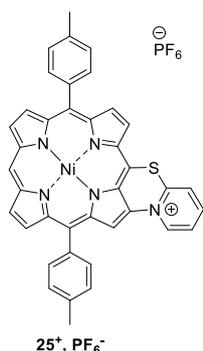
24⁺, PF₆⁻

Nickel(II) porphyrin **14** (50 mg, 68.4 μmol, 1.0 eq.) and PIFA (29.3 mg, 68.1 μmol, 1.0 eq.) were introduced in a dry 25 mL round bottom flask. Dry CH₂Cl₂ (12 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 3.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). At that time, an additional amount of PIFA (5.9 mg, 13.7 μmol, 0.2 eq.)

was added. After 1 h, the solvent was evaporated. The crude product which bears the CF₃COO⁻ counter-anion, as attested by ¹⁹F NMR analysis, was eluted with CH₃CN through an anion-exchange resin (AMBERLIT™ IRA96 resin) previously saturated with PF₆⁻ anions. The solvent was then removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH (9:1, v/v)). The first fraction contained traces of an unknown impurity whereas the second one contained the desired product **24⁺**, PF₆⁻. This latter was recrystallized in CH₂Cl₂/*n*-

hexane. The precipitate was filtered under vacuum, washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under high vacuum for 1 h to give **24⁺,PF₆⁻** in 98% yield (59 mg, 67.3 μmol). ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.31 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.80 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 1H), 8.77 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 1H), 8.74 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 1H), 8.67 (d, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 1H), 8.32 (d, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, 1H), 8.12 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H), 8.07 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H), 8.05 (doublet masked under doublet at 8.07 ppm, 1H), 7.91 – 7.86 (m, 1H), 7.83 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 7.69 (d, ³J_{H-H} = 5.4 Hz, 1H), 7.67 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H), 7.60 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H), 7.57 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 7.50 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H), 7.45 (d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.67 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂CO, 126 MHz, 300 K): δ (ppm) 145.7, 145.5, 144.4, 144.2, 143.2, 141.7, 140.6, 139.8, 139.3, 139.2, 138.8, 137.0, 136.9, 135.6, 135.3, 135.0, 134.8, 134.6, 134.5, 134.2, 134.1, 129.4, 129.3, 128.9, 128.3, 126.9, 126.3, 124.5, 124.3, 121.9, 120.7, 120.5, 116.3, 21.6, 21.5; ¹⁹F NMR ((CD₃)₂CO, 470 MHz, 300 K): δ (ppm) -72.40 (d, ²J_{F-P} = 708.2 Hz); ³¹P NMR ((CD₃)₂CO, 202 MHz, 298 K): δ (ppm) -144.25 (pent); R_f 0.32 (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH, 9:1, v/v); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 318 (4.46), 419 (5.30), 549 (4.26); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₄₅H₃₀N₅NiS⁺ [M - PF₆]⁺ 730.1570, found 730.1580.

Fused [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (**25⁺,PF₆⁻**)



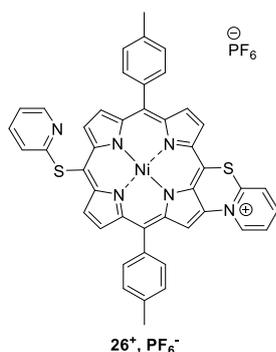
Chemical Formula: C₃₉H₂₆F₆N₅NiPS
Molecular Weight: 800.3896
Exact Mass: 654.1257

Nickel(II) porphyrin **15** (49.6 mg, 75.6 μmol, 1.0 eq.) and PIFA (32.8 mg, 76.3 μmol, 1.0 eq.) were introduced in a dry 25 mL round bottom flask. Dry CH₂Cl₂ (12 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 3.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). At that time, an additional amount of PIFA (6.8 mg, 15.8 μmol, 0.2 eq.) was added. The mixture was stirred for one hour before adding again a further amount of PIFA

(6.4 mg, 14.9 μmol, 0.2 eq.). After one hour, the solvent was evaporated. The crude product which bears the CF₃CO₂⁻ counter-anion, as attested by ¹⁹F NMR analysis, was eluted with CH₃CN through an anion-exchange resin (AMBERLITTM IRA96 resin) previously saturated with PF₆⁻ anions. The solvent was removed and the solid was recrystallized in a CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture. The precipitate obtained was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 2 hours providing the fused product **25⁺,PF₆⁻** in 81% yield (48.9 mg, 61.1 μmol). ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 500 MHz, 298 K) δ 9.49 (s, 1H), 8.83 (t, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H), 8.78 (d, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H), 8.44 (d, ³J_{H-H} = 4.4 Hz, 1H), 8.41 (d, ³J_{H-H} = 4.5 Hz, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.94 (d, ³J_{H-H} = 4.1 Hz, 2H), 7.94 (triplet masked under doublet at 7.94 ppm, 1H), 7.53 (t, ³J_{H-H} = 5.8 Hz, 1H), 7.46 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 7.43 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 7.28 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 2H), 7.28 (doublet masked under doublet at 7.28 ppm, 1H) 6.98 (d, ³J_{H-H} = 5.4 Hz, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.68 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂CO, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 145.9, 145.4, 145.3, 143.8, 143.6, 142.7, 141.4, 139.0, 139.0, 139.0, 137.9, 136.9, 136.4, 134.8, 134.7, 134.7, 134.6, 134.5, 134.3, 133.4, 131.5, 129.2, 128.8, 126.0,

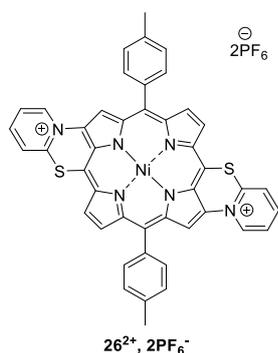
125.6, 124.5, 122.6, 120.9, 119.2, 115.0, 106.3, 102.7, 21.6, 21.5; ^{19}F NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 470 MHz, 298 K): δ (ppm) -72.65 (d, $^2J_{\text{F-P}} = 707.5$ Hz); ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 202 MHz, 298 K): δ (ppm) -144.23 (pent); R_f 0.46 (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, (9:1, v/v)); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 293 (4.36), 413 (5.07), 541 (4.09). HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{NiS}^+ [\text{M} - \text{PF}_6]^+$ 654.1257, found 654.1266.

Fused [5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (26^+ , PF_6^-)



Nickel(II) porphyrin **16** (50.2 mg, 65.6 μmol , 1.0 eq.) and PIFA (28.0 mg, 65.1 μmol , 1.0 eq.) were introduced in a dry 25 mL round-bottom flask. Dry CH_2Cl_2 (12 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 3.5 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2). At that time, an additional amount of PIFA (5.7 mg, 13.3 μmol , 0.2 eq.)

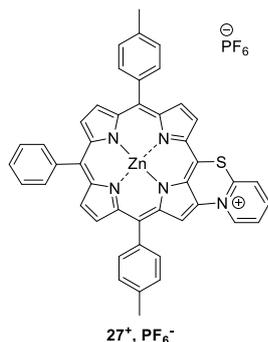
was added. After 1 h, the solvent was evaporated. The crude product which bears the CF_3COO^- counter-anion, as attested by ^{19}F NMR analysis, was eluted with CH_3CN through an anion exchange resin (AMBERLITTM IRA96 resin) previously saturated with PF_6^- anions. The solvent was then removed under vacuum. The product was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1, v/v)). Two fractions were collected containing traces of impurities (Fraction 1) and (26^+ , PF_6^-) (Fraction 2). Fraction 2 was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane mixture. The precipitate was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 2 h to give 26^+ , PF_6^- in 88% yield (52.8 mg, 58 μmol). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.77$ Hz, 1H), 9.76 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.45$ Hz, 1H), 9.20 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.76 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.82$ Hz, 1H), 8.71 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.90$ Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.41 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.28$ Hz, 1H), 8.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.83$ Hz, 1H), 7.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.45$ Hz, 1H), 7.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.59$ Hz, 1H), 7.62 (s, 3H), 7.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.90$, 2H), 7.39 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.90$ Hz, 2H), 7.33 (s, 3H), 7.02 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 5.17$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.66$ Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.53 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 161.2, 150.0, 149.4, 149.0, 144.8, 143.3, 142.3, 141.0, 139.1, 138.8, 138.6, 138.2, 137.3, 135.1, 134.9, 134.5, 133.8, 133.7, 132.2, 128.6, 128.3, 127.2, 125.7, 123.3, 122.5, 122.0, 121.7, 120.7, 119.5, 105.4, 21.5, 21.3; ^{19}F NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 470 MHz, 298 K): δ (ppm) -72.66 (d, $^2J_{\text{F-P}} = 707.4$ Hz); ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 202 MHz, 298 K): δ (ppm) -144.63 (pent); R_f 0.29 (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, (9:1, v/v)); λ_{max} (CH_2Cl_2) / nm (log ϵ): 300 (4.36), 425 (5.11), 555 (4.10), 593 (4.05); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{NiS}_2^+ [\text{M}-\text{PF}_6]^+$ 763.1243, found 763.1259.

Doubly-fused[5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) ($26^{2+}, 2PF_6^-$)

Chemical Formula: $C_{44}H_{28}F_{12}N_6NiP_2S_2$
 Molecular Weight: 1053.4918
 Exact Mass: 762.1159

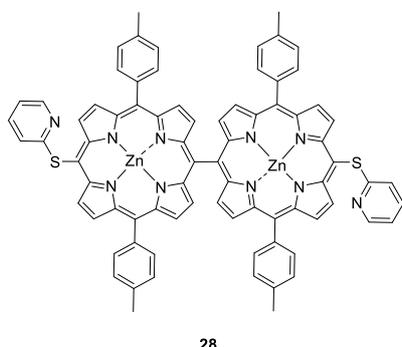
Fused porphyrin $26^{2+}, PF_6^-$ (50 mg, 55.0 μ mol, 1.0 eq.) and PIFA (23.6 mg, 54.9 μ mol, 1.0 eq.) were introduced in a dry 25 mL round-bottom flask. The mixture was purged under argon. Dry CH_3CN (3.2 mL) was added and the resulting reaction mixture was stirred at room temperature for 15 h under argon,

monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2/CH_3OH (8:2, v/v)). The solvent was then removed by rotary evaporation. Thereafter, the mixture was purified by flash-column chromatography over C_{18} - SiO_2 (21.8 g, step gradient of CH_3CN in 0.1% aq. TFA from 5% to 100%). Two fractions were collected containing ***anti*- $26^{2+}, 2CH_3COO^-$** (Fraction 1) and **$26^{2+}, CH_3COO^-$** (Fraction 2). Fraction 1 which bears the CF_3COO^- counter-anion (from TFA), as attested by ^{19}F NMR analysis, was eluted with CH_3CN through an anion-exchange resin (AMBERLIT™ IRA96 resin) previously saturated with PF_6^- anions. The solvent was then removed by rotary evaporation. This fraction was then recrystallized in a CH_3CN/Et_2O mixture. The precipitate was washed with Et_2O and dried at 130 °C under vacuum for 3 h to give ***anti*- $26^{2+}, 2PF_6^-$** as a green powder in 31% yield (17.8 mg, 16.9 μ mol). Others syntheses of this compound were purified by semi-preparative RP-HPLC (system B, $t_R = 2.7$ -3.0 min). The product-containing fractions were lyophilized to give compound ***anti*- $26^{2+}, 2PF_6^-$** as green powder. 1H NMR (CD_3CN , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 11.03 (s, 2H), 10.52 (s, 2H), 10.26 (s, 2H), 9.85 (d, $^3J_{H-H} = 6.5$ Hz, 2H), 8.55 (t, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz, 2H), 8.48 (d, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2H), 8.16 (t, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, 2H), 7.91 (d, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, 4H), 7.74 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 4H), 2.79 (s, 6H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 148.8, 145.7, 143.3, 140.2, 136.1, 129.6, 21.62; ^{19}F NMR (CD_3CN , 470 MHz, 298 K): δ (ppm) -72.92 (d, $^2J_{F-P} = 706.6$ Hz); ^{31}P NMR (CD_3CN , 202 MHz, 298 K): δ (ppm) -144.63 (pent); R_f 0.30 (SiO_2 , CH_2Cl_2/CH_3OH (8:2, v/v)); λ_{max} (CH_3CN) / nm (log ϵ): 291 (4.44), 321 (4.46), 432 (5.12), 445 (5.10), 561 (4.01), 595 (4.29); HPLC (system A) : $t_R = 4.57$ min (purity 96.97% at 430 nm); LRMS (ESI+): m/z calcd for $C_{45}H_{30}N_5NiS^+$ [M - PF_6] $^+$ 381.1, found 381.0; HRMS (ESI+): m/z calcd for $C_{45}H_{30}N_5NiS^+$ [M - PF_6] $^+$ 381.0580 found 381.0580.

Fused [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]zinc(II) (27⁺**, PF₆⁻)**

A solution of **18** (50.01 mg, 6.77×10⁻² mmol, 1.0 eq.), PIFA (29.12 mg, 6.77×10⁻² mmol, 1.0 eq.) and K₂CO₃ (18.97 mg, 1.36 ×10⁻¹ mmol, 2.0 eq.) in dry CH₂Cl₂ (12.5 mL) was stirred at room temperature for 1 h, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO₂, CH₂Cl₂). At that time, an additional amount of PIFA (5.83 mg, 1.36×10⁻² mmol, 0.2 eq.) was added. After 1 h, the

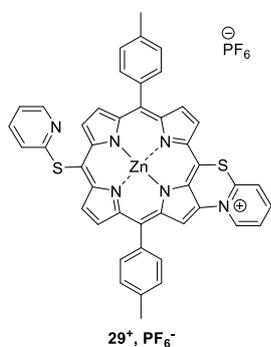
solvent was evaporated. The crude product which bears the CF₃COO⁻ counter-anion, as attested by ¹⁹F NMR analysis, was eluted with CH₃CN through an anion-exchange resin (AMBERLIT™ IRA 96 resin) previously saturated with PF₆⁻ anions. The solvent was then removed under vacuum and the product was recrystallized in a CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture. The precipitate was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 2.5 h giving **27⁺**,PF₆⁻ in 91% yield (54.72 mg, 6.20×10⁻² mmol). ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.38 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H), 9.71 (s, 1H), 9.51 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.93 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 1H), 8.87 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.85 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.81 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 1H), 8.78 (d, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, 1H), 8.54 (d, ³J_{H-H} = 4.1 Hz, 1H), 8.39-8.34 (m, 1H), 8.21-8.15 (m, 2H), 8.11 (dd, ³J_{H-H} = 12.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H), 8.02-8.00 (m, 1H), 7.88-7.89 (m, 3H), 7.72 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H), 7.66 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H), 2.76 (s, 3H), 2.71 (s, 3H); ¹³C{¹H} NMR ((CD₃)₂SO, 151 MHz, 298 K): δ (ppm) 151.3, 151.3, 150.8, 149.6, 148.9, 146.0, 142.6, 142.1, 138.6, 137.2, 134.3, 134.2, 134.1, 133.4, 128.0, 127.5, 126.8, 21.3, 21.1; ¹⁹F NMR ((CD₃)₂SO, 470 MHz, 298 K): δ (ppm) -70.15 (d, ²J_{F-P} = 711.0 Hz); ³¹P NMR ((CD₃)₂SO, 202 MHz, 298 K): δ (ppm) -144.20 (pent); R_f 0.52 (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (9:1, v/v)); λ_{max} (CH₂Cl₂) / nm (log ε): 320 (4.41), 432 (5.23), 573 (4.10), 613 (4.01); HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₄₅H₃₀N₅SZn [M – PF₆]⁺ 736.15079, found 736.15159.

Fused [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc (II) (28**)**

A solution of **19** (50.03 mg, 7.54 ×10⁻² mmol, 1.0 eq.), K₂CO₃ (21.11 mg, 1.51 ×10⁻¹ mmol, 2.0 eq.) and PIFA (19.49 mg, 4.53 ×10⁻² mmol, 0.6 eq.) in dry CHCl₃ (60 mL) was stirred at room temperature for 1 h. The solvent was then evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ containing Et₃N (1%, v/v) then CH₂Cl₂/CH₃OH (9:1, v/v) containing (CH₃CH₂)₃N (1%, v/v)). Three fractions were collected containing traces of an unknown yellow impurity (Fraction 1), traces of **19** (Fraction 2) and the dimeric product **28** (Fraction 3). This latter

was recrystallized in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane mixture. The precipitate was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 2.5 h to give **28** in 63% yield (31.32 mg, 2.37×10^{-2} mmol). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ + one drop Pyridine- d_5 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 9.98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 4H), 8.98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 4H), 8.53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, 4H), 8.42 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 8 H), 7.88 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 4H), 7.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 8H=, 7.08-7.03 (m, 2H), 6.92 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, 2H), 6.01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 2H), 2.58 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ + one drop Pyridine- d_5 , 126 MHz, 298 K): δ (ppm) 150.5, 150.2, 150.0, 136.3, 136.1, 135.9, 124.2, 124.0, 123.8; R_f 0.11 (SiO_2 , CH_2Cl_2); λ_{max} (DMF) / nm (log ϵ): 430 (5.31), 466 (5.39), 573 (4.66), 623 (4.20); HRMS (ESI+): m/z calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{Zn}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 1321.24735, found 1321.24507.

Fused [5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc(II) (**29 $^+$** , PF_6^-)



Zinc(II) porphyrin **20** (49.99 mg, 6.47×10^{-2} mmol, 1.0 eq.), K_2CO_3 (18.07 mg, 1.29×10^{-1} , 2.0 eq.) and PIFA (27.84 mg, 6.47×10^{-2} mmol, 1.0 eq.) were introduced in a dry round bottom flask. Dry CH_2Cl_2 (12.5 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 1 hour, monitoring the progress of the reaction by TLC (SiO_2 , CH_2Cl_2). At that time, an additional amount

of PIFA (5.56 mg, 1.29×10^{-2} mmol, 0.2 eq.) was added. After 1 hour, the solvent was evaporated. The crude product which bears the CF_3COO^- counter-anion, as attested by ^{19}F NMR analysis, was eluted with CH_3CN through an anion-exchange resin (AMBERLITTM IRA96 resin) previously saturated with PF_6^- anions. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (from 98:2 to 9:1, v/v) containing Et_3N (1%, v/v)). Two fractions were collected, containing traces of unreacted porphyrin **20** (Fraction 1) and **29 $^+$** , PF_6^- (Fraction 2) and a third one was stucked on the top of the column. Fraction 2 was recrystallized in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane. The precipitate was filtered under vacuum, washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 1.5 h to give **29**, PF_6^- in 60 % yield (35.50 mg, 3.87×10^{-2} mmol). ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 10.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H), 9.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 9.74 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 9.62 (s, 1H), 9.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz, 1H), 8.88-8.79 (m, 3H), 8.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 1H), 8.38 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H), 8.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 1H), 8.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H), 8.01 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H), 7.71 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H), 7.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H), 7.38 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 1H), 6.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 1H), 2.76 (s, 3H), 2.71 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 151 MHz, 298 K): δ (ppm) 164.3, 156.6, 156.3, 151.4, 150.2, 149.6, 149.2, 147.1, 146.6, 142.1, 139.8, 138.4, 138.2, 137.3, 137.2, 134.9, 134.8, 134.6, 134.3, 134.1, 133.3, 133.0, 132.5, 129.7, 128.0, 127.5, 123.3, 121.5, 121.0, 21.3, 21.1, 18.6; ^{19}F NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 470 MHz, 298 K): δ (ppm) -70.15 (d, $^2J_{\text{F-P}} = 711.4$ Hz); ^{31}P NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 202

MHz, 298 K): δ (ppm) -144.19 (pent) R_f 0.48 (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (9:1, v/v)); λ_{\max} (CH₂Cl₂) / nm (log ϵ): 319 (4.50), 434 (5.26), 581 (4.10), 631 (3.99); HRMS (ESI+): m/z calcd for C₄₄H₂₉N₆S₂Zn⁺ [M-PF₆]⁺ 769.11811, found 769.11860.

Electrochemistry

All manipulations were performed using Schlenk techniques in an atmosphere of dry oxygen-free argon at room temperature. The supporting electrolyte (tetraethylammonium hexafluorophosphate, tetraethylammonium tetrafluoroborate or tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TEAPF₆, TEABF₄ or TBAPF₆) was degassed under vacuum before use and then dissolved in CH₂Cl₂ (unless otherwise noted) to a concentration of 0.1 mol.L⁻¹. The following electrolyte volumes were used for voltammetric analyses and bulk electrolyses:

- anodic compartment: $V = 20$ mL;
- cathodic compartment: $V = 5$ mL;
- reference electrode compartment: $V = 5$ mL.

Voltammetric analyses

Voltammetric analyses were carried out in a standard three-electrode cell, with Biologic SP-300 potentiostat, connected to an interfaced computer that employed EC-Lab (v. 11.25) software. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the analyzed solution by a sintered glass disk filled with the background solution. The auxiliary electrode was a platinum foil separated from the analyzed solution by a sintered glass disk filled with the background solution. For all voltammetric measurements, the working electrode was a platinum electrode ($\varnothing = 1$ or 2 mm). Before each voltammetric analysis, the Pt electrode was polished with a diamond suspension (ESCIL). In these conditions, when operating in CH₂Cl₂ (0.1 M TBAPF₆), the formal potential for the ferrocene (+/0) couple was +0.46 V vs. SCE.

Bulk electrolyses

Bulk electrolyses of Ni(II) porphyrins were performed in CH₂Cl₂ (0.1 M TEAPF₆) (unless otherwise noted) and in CH₂Cl₂ containing pyridine (1 eq. vs porphyrin) (0.1 M TEABF₄) for Zn(II) porphyrins, at controlled potential in a cell with three compartments separated with glass frits of medium porosity with a Biologic SP-300 potentiostat, connected to an interfaced computer that employed EC-Lab (v.

11.25) software. Two platinum wire spirals ($l = 50$ cm, $\varnothing = 1$ mm for each spiral, $S_{tot} \approx 2 \times 15 \approx 30$ cm²) were used as working electrodes, a Pt plate (ca. 30 cm²) was used as the counter electrode and a saturated calomel electrode was used as the reference electrode. TFA (2.0 eq. vs. porphyrin) was added in the compartment of the counter electrode to avoid release of chloride anions in the working electrode compartment that might lead to chlorinated products. 2.0 eq. of K₂CO₃ (for neutralization of the released porphyrin β - or *meso*-protons) and porphyrins **14-16**, **26⁺,PF₆⁻** and **18-20** were then added in the anodic compartment and a potential corresponding to their first oxidation potential was applied. Electrolyses were followed by TLC analyses and CV analyses.

Fused 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (24⁺,PF₆⁻)

14 (39.7 mg, 54.2 μ mol) was electrolyzed at $E_{app} = 0.96$ V / SCE. After abstraction of 2.8 ± 0.1 F per mol of porphyrin, the organic phase was evaporated, dissolved in 1,2-dichloroethane (DCE) and washed four times (4 \times 100 mL) with hot deionized water (70 °C) to remove the supporting electrolyte. The organic solvent was evaporated and the crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (97:3, v/v, $h = 15.5$ cm; $\varnothing = 3.5$ cm). The major brown/red fraction was evaporated and the resulting solid was recrystallized from CH₂Cl₂/*n*-hexane and dried overnight at 150 °C under vacuum affording **24⁺,PF₆⁻** in 71% yield (33.7 mg, 38.4 μ mol).

Fused [5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (25⁺,PF₆⁻)

Nickel(II) porphyrin **15** was electrolyzed at $E_{app} = 1.04$ V / SCE. After abstraction of 2.0 ± 0.1 F per mol of porphyrin, the organic phase was evaporated, dissolved in DCE and washed three times with hot deionized water (70 °C) to remove the supporting electrolyte. The organic solvent was evaporated and the crude mixture was directly recrystallized from CH₂Cl₂/*n*-hexane and dried at 120 °C under vacuum for 2.5 h affording **25⁺,PF₆⁻** in 52% yield (28.5 mg, 35.6 μ mol).

Fused [5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (26⁺,PF₆⁻)

Nickel(II) porphyrin **16** (40.2 mg, 52.5 μ mol) was electrolyzed at $E_{app} = 1.00$ V / SCE. After abstraction of 2.1 ± 0.1 F per mol of porphyrin, the organic phase was evaporated, dissolved in DCE and washed four times (4 \times 100 mL) with hot deionized water (70 °C) to remove the supporting electrolyte. The organic solvent was evaporated and the crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (95:5, v/v), $h = 13$ cm; $\varnothing = 3$ cm). The major brown/red fraction was evaporated and the resulting solid was recrystallized from CH₂Cl₂/*n*-hexane and dried overnight at 150 °C under vacuum affording **26⁺,PF₆⁻** in 72% yield (34.7 mg, 3.82×10^{-5} mol).

Doubly-fused [5,15-bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (anti-26**²⁺,2PF₆⁻)**

Fused porphyrin **26**⁺,PF₆⁻ (20.0 mg, 22.0 μmol) was electrolyzed at $E_{app} = 1.15$ V/SCE in CH₃CN (0.1 M TEAPF₆). After abstraction of 3.2 ± 0.1 F per mol of porphyrin, ferrocene (8.2 mg, 44.1 μmol, 2.0 eq) was added to the reaction mixture to reduce the possible residual oxidized porphyrin species. The solvent was then removed by rotary evaporation. The crude mixture was directly recrystallized from CH₃CN/deionized water and dried at 150 °C under vacuum for 3 h affording **anti- 26**²⁺,2PF₆⁻ in 23% yield (5.4 mg, 5.12 μmol).

Fused [5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc(II) (27**⁺,PF₆⁻)**

18 (50.05 mg, 6.77×10^{-2} mmol, 1.0 eq.), was electrolyzed at $E_{app} = 0.86$ V / SCE. After abstraction of 2.0 ± 0.1 F per mol of porphyrin, the organic phase was washed 3 times (3 × 50 mL) with water to remove the supporting electrolyte. The organic solvent was evaporated and the crude mixture, which bears the BF₄⁻ counter-anion, attested by ¹⁹F NMR analysis, was eluted with CH₃CN through an anion exchange resin (AMBERLIT™ IRA96 resin) previously saturated with PF₆⁻ anions. The solvent was then removed under vacuum. The product was recrystallized in a CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture. The precipitate obtained was filtered under vacuum, washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 5 h to give **27**⁺,PF₆⁻ in 83% yield (49.56 mg, 5.61×10^{-2} mmol).

Fused [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc (II) (28**)**

19 (49.99 mg, 7.54×10^{-2} mmol, 1.0 eq.) was electrolyzed at $E_{app} = 0.91$ V / SCE. After abstraction of 1.5 ± 0.1 F per mol of porphyrin, the crude product was electrolyzed at $E_{app} = 0.00$ V / SCE. The initial current was 0 so this last electrolyse was immediately stopped. The organic phase was washed 3 times (3 × 100 mL) with water to remove the supporting electrolyte. The product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ containing (CH₃CH₂)₃N (1%, v/v)). Two fractions were collected containing traces of unknown impurity (Fraction 1), and **28** (Fraction 2). A third fraction was stucked on the SiO₂ although the polarity of the eluent was high CH₃OH (10%). Fraction 2 was washed 2 times with water (2 × 10 mL), then recrystallized in a CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture. The precipitate was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 1.5 h to give **28** in 46% yield (22.84 mg, 1.72×10^{-2} mmol).

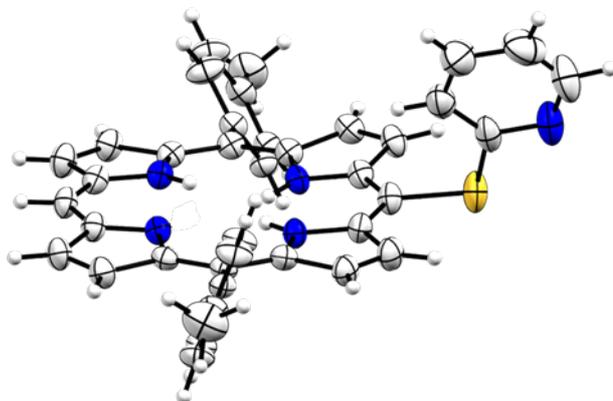
Fused [5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc(II) (29⁺**,PF₆⁻)**

20 (50.01 mg, 64.8 μmol) was electrolyzed at $E_{app} = 1.00 \text{ V} / \text{SCE}$. After abstraction of $2.0 \pm 0.1 \text{ F}$ per mol of porphyrin, the organic phase was washed 3 times ($3 \times 50 \text{ mL}$) with water to remove the supporting electrolyte. The organic solvent was evaporated and the crude mixture, which bears the BF₄⁻ counter-anion, as attested by ¹⁹F NMR analysis, was eluted with CH₃CN through an anion exchange resin (AMBERLIT™ IRA96 resin) previously saturated with PF₆⁻ anions. The solvent was then removed under vacuum. The product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH (9:1, v/v)). Three fractions were collected containing traces of **20** (Fraction 1), **29⁺**,PF₆⁻ (Fraction 2) and traces of **29²⁺**,**2PF₆⁻** (Fraction 3). Fraction 2 was recrystallized in a CH₂Cl₂/*n*-hexane mixture. The precipitate obtained was washed with *n*-hexane and dried at 150 °C under vacuum for 4.25 h to give **29⁺**,PF₆⁻ in 56% yield (33.11 mg, $3.75 \times 10^{-2} \text{ mmol}$).

Crystallographic data

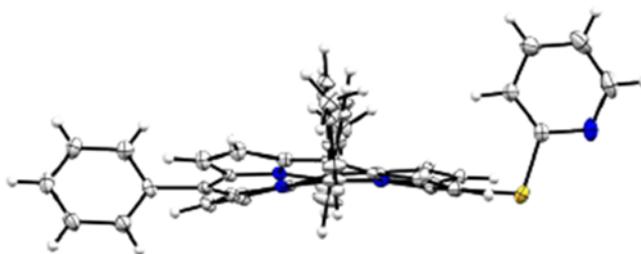
Crystal data of 5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrin (10)

Formula	C₃₉H₂₉N₅S
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.308
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.144
Formula Weight	599.73
Colour	clear light brown
Shape	prism
Size/mm ³	0.25×0.15×0.10
<i>T</i> /K	260
Crystal System	triclinic
Space Group	P-1
<i>a</i> /Å	7.2808(6)
<i>b</i> /Å	10.0011(10)
<i>c</i> /Å	21.278(2)
<i>α</i> /°	81.618(5)
<i>β</i> /°	86.417(5)
<i>γ</i> /°	84.065(5)
<i>V</i> /Å ³	1522.9(2)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.710730
Radiation type	MoK _α
<i>θ</i> _{min} /°	2.816
<i>θ</i> _{max} /°	27.549
Measured Refl.	33062
Independent Refl.	6959
Reflections Used	4147
<i>R</i> _{int}	0.0688
Parameters	408
Restraints	0
Largest Peak	0.957
Deepest Hole	-0.375
Goof	1.050
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.2215
<i>wR</i> ₂	0.1938
<i>R</i> ₁ (all data)	0.1323
<i>R</i> ₁	0.0747



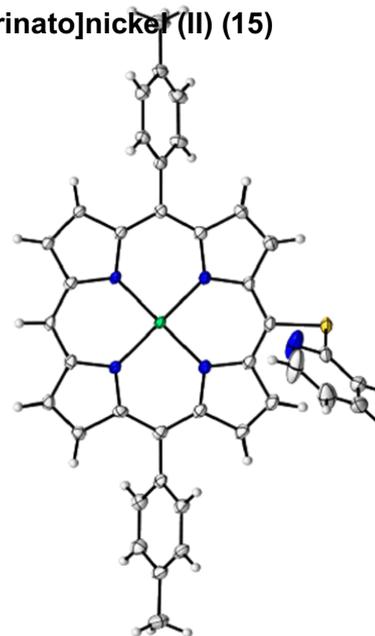
Crystal data of [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel (II) (14)

Formula	C₄₆H₃₂Cl₃N₅NiS
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.485
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.817
Formula Weight	851.88
Colour	red
Shape	needle
Max Size/mm	0.35
Mid Size/mm	0.28
Min Size/mm	0.10
<i>T</i> /K	100(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	P-1
<i>a</i> /Å	10.2159(6)
<i>b</i> /Å	14.3590(8)
<i>c</i> /Å	15.0898(8)
<i>α</i> /°	113.223(2)
<i>β</i> /°	103.443(2)
<i>γ</i> /°	98.599(2)
<i>V</i> /Å ³	1905.05(19)
<i>Z</i>	2
<i>Z</i> '	1
<i>θ</i> _{min} /°	2.872
<i>θ</i> _{max} /°	27.702
Measured Refl.	98012
Independent Refl.	8844
Reflections Used	7197
<i>R</i> _{int}	0.0556
Parameters	544
Restraints	36
Largest Peak	1.501
Deepest Hole	-0.711
Goof	1.042
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1133
<i>wR</i> ₂	0.1022
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0627
<i>R</i> ₁	0.0443



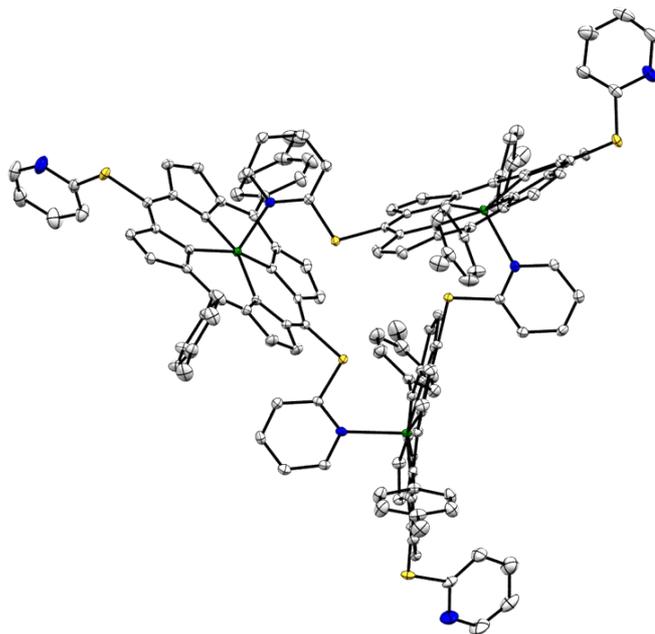
Crystal data of [5-(Pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]nickel(II) (15)

Formula	C₃₉H₂₇N₅NiS
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.370
μ /mm ⁻¹	0.712
Formula Weight	656.42
Colour	clear dark violet
Shape	needle
Max Size/mm	0.60
Mid Size/mm	0.20
Min Size/mm	0.08
<i>T</i> /K	100
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 ₁ /c
<i>a</i> /Å	10.9758(9)
<i>b</i> /Å	12.6253(10)
<i>c</i> /Å	23.0050(18)
α /°	90
β /°	93.015(2)
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	3183.5(4)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
θ _{min} /°	2.976
θ _{max} /°	27.592
Measured Refl.	54545
Independent Refl.	7337
Reflections Used	5506
<i>R</i> _{int}	0.0713
Parameters	417
Restraints	0
Largest Peak	0.603
Deepest Hole	-0.499
GooF	1.049
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1249
<i>wR</i> ₂	0.1120
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0825
<i>R</i> ₁	0.0540



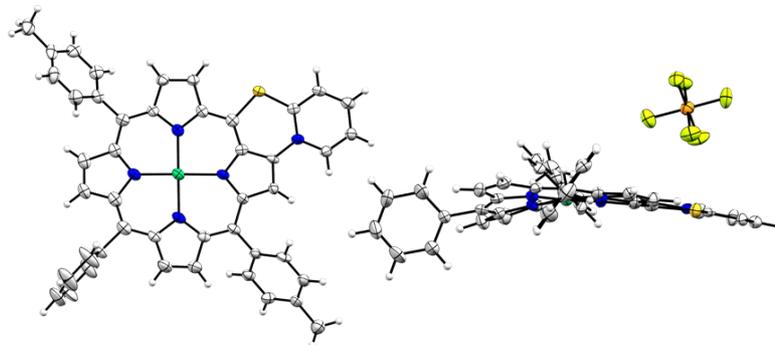
Crystal data of [5,15-Bis(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)porphyrinato]zinc(II) (20)

Formula	$C_{140}H_{102}Cl_{10}N_{18}S_6Zn$
	3
	$C_{132}H_{90}N_{18}S_6Zn_3$, $2(CCl_2)$, $3(CH_2Cl_2)$, $0.5(C_6H_{12})$
$D_{calc.}/g\text{ cm}^{-3}$	1.495
μ/mm^{-1}	0.958
Formula Weight	2779.36
Colour	clear light violet
Shape	prism
Size/mm ³	0.53×0.13×0.09
T/K	100(2)
Crystal System	trigonal
Space Group	$R\bar{3}$
$a/\text{Å}$	27.4522(15)
$b/\text{Å}$	27.4522(15)
$c/\text{Å}$	28.3753(17)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	120
$V/\text{Å}^3$	18519(2)
Z	6
Z'	0.33333
Wavelength/Å	0.710760
Radiation type	MoK α
$\theta_{min}/^\circ$	2.968
$\theta_{max}/^\circ$	27.604
Measured Refl.	189207
Independent Refl.	9502
Reflections with $I > 2(I)$	7974
R_{int}	0.0501
Parameters	541
Restraints	0
Largest Peak	1.686
Deepest Hole	-1.671
GooF	1.023
wR_2 (all data)	0.1615
wR_2	0.1508
R_1 (all data)	0.0693
R_1	0.0564



Crystal data of Fused 5-(pyridin-2-ylthio)-10,20-bis(*p*-tolyl)-15-phenylporphyrinato]nickel(II) (**24⁺**, PF₆⁻)

Formula	C₄₅H₃₀F₆N₅NiPS
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.557
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.691
Formula Weight	876.48
Colour	red
Shape	prism
Size/mm ³	0.43×0.38×0.08
<i>T</i> /K	150
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 ₁ /c
<i>a</i> /Å	19.386(3)
<i>b</i> /Å	20.956(3)
<i>c</i> /Å	9.2559(16)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	96.226(5)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å ³	3738.0(11)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK _α
<i>θ</i> _{min} /°	3.048
<i>θ</i> _{max} /°	25.055
Measured Refl.	30651
Independent Refl.	6587
Reflections Used	3492
<i>R</i> _{int}	0.1438
Parameters	534
Restraints	0
Largest Peak	0.793
Deepest Hole	-0.559
GooF	0.995
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1297
<i>wR</i> ₂	0.1024
<i>R</i> ₁ (all data)	0.1451
<i>R</i> ₁	0.0566



BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. D. Zimmerman, V. V. Diev, K. Hanson, R. R. Lunt, E. K. Yu, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2780–2783.
- [2] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 30–31.
- [3] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048–16050.
- [4] M. Tanaka, S. Hayashi, S. Eu, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 2069–2071.
- [5] N. Fukui, S.-K. Lee, K. Kato, D. Shimizu, T. Tanaka, S. Lee, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4059–4066.
- [6] B. J. Brennan, M. J. Kenney, P. A. Liddell, B. R. Cherry, J. Li, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10034–10036.
- [7] S. Fox, R. W. Boyle, *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 1322–1323.
- [8] K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944–3947.
- [9] A. K. Sahoo, Y. Nakamura, N. Aratani, K. S. Kim, S. B. Noh, H. Shinokubo, D. Kim, A. Osuka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4141–4144.
- [10] Q. Ouyang, Y.-Z. Zhu, C.-H. Zhang, K.-Q. Yan, Y.-C. Li, J.-Y. Zheng, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5266–5269.
- [11] C.-M. Feng, Y.-Z. Zhu, Y. Zang, Y.-Z. Tong, J.-Y. Zheng, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6990–6993.
- [12] M. O. Senge, M. Davis, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2010**, *14*, 557–567.
- [13] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.
- [14] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, J. E. Falk, **1975**.
- [15] M. O. Senge, A. A. Ryan, K. A. Letchford, S. A. MacGowan, T. Mielke, *Symmetry* **2014**, *6*, 781–843.
- [16] E. D. Becker, R. B. Bradley, *J Chem Phys* **1959**, *31*, 1413.
- [17] J. Ellis, A. H. Jackson, G. W. Kenner, J. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 23–27.
- [18] R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. Warburton, *J. Chem. Soc. Resumed* **1963**, *0*, 853–862.
- [19] R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, *0*, 3468–3474.
- [20] R. J. Abraham, G. H. Barnett, E. S. Bretschneider, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 553–560.
- [21] R. J. Abraham, P. A. Burbidge, A. H. Jackson, D. B. Macdonald, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1966**, *0*, 620–626.
- [22] R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1969**, *0*, 903–908.
- [23] D. W. Clack, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4238–4242.
- [24] R. H. Felton, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1113–1116.
- [25] R. H. Wopschall, Irving. Shain, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1514–1527.
- [26] J. H. Furhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140–5147.
- [27] A. Wolberg, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982–2991.
- [28] G. S. Wilson, Gerald. Peychal-Heiling, *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 550–556.
- [29] D. Dolphin, R. H. Felton, D. C. Borg, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 743–745.
- [30] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. L. Mest, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 823–830.
- [31] K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254–258.
- [32] A. Brisach-Wittmeyer, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 129–137.
- [33] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267–270.
- [34] A. D. Adler, F. R. Longo, William. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145–3149.
- [35] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, Korsakoff, *J Org Chem* **1967**, *32*, 476.
- [36] D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275–283.
- [37] Y. Kuroda, auHiroaki Murase, Y. Suzuki, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2411–2412.
- [38] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.
- [39] R. G. Geier, J. S. Lindsey, *J Org Chem* **1999**, *64*, 1596–1603.
- [40] X. Feng, M. O. Senge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587–590.

- [41] G. R. Geier, J. B. Callinan, P. Dharma Rao, J. S. Lindsey, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2001**, *05*, 810–823.
- [42] S. Hatscher, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 157–160.
- [43] C. Brückner, J. J. Posakony, C. K. Johnson, R. W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **1998**, *02*, 455–465.
- [44] T. Ema, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4529–4532.
- [45] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384–4389.
- [46] A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807–3809.
- [47] M. O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2000**, *0*, 3615–3621.
- [48] X. Feng, I. Bischoff, M. O. Senge, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8693–8700.
- [49] L. Witte, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 361–363.
- [50] E. Samuels, R. Shuttleworth, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. C Org.* **1968**, *0*, 145–147.
- [51] L. R. Nudy, J. C. Coffey, F. R. Longo, J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1589–1590.
- [52] L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359–2363.
- [53] F. R. Longo, L. R. Nudy, C. Schieber, V. S. Agarwala, *HETEROCYCLES* **1987**, *26*, 1797.
- [54] D. E. Chumakov, A. V. Khoroshutin, A. V. Anisimov, K. I. Kobrakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 259.
- [55] S. G. DiMagno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983–5993.
- [56] G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 1539–1540.
- [57] T. E. O. Screen, K. B. Lawton, S. G. Wilson, N. Dolney, T. G. Ispasoiu, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, H. L. Anderson, *J Mater Chem* **2001**, *11*, 312–320.
- [58] H. J. Callot, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4987–4990.
- [59] G.-Y. Gao, J. V. Ruppel, D. B. Allen, Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9060–9066.
- [60] P. K. Kumar, P. Bhyrappa, B. Varghese, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4849–4851.
- [61] P. Hoffmann, G. Labat, A. Robert, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1991–1994.
- [62] M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance, I. A. Newsom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1564–1566.
- [63] Carl. Djerassi, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 271–317.
- [64] K. Fujimoto, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 972–975.
- [65] H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 8264–8265.
- [66] S. Yamaguchi, T. Katoh, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6392–6393.
- [67] H. Baba, J. Chen, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 4256–4262.
- [68] I. Hisaki, S. Hiroto, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5125–5128.
- [69] K. Fujimoto, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 972–975.
- [70] H. Wu, J. Hynes, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1192–1195.
- [71] N. Sugita, S. Hayashi, M. Shibata, T. Endo, M. Noji, K. Takatori, T. Takanami, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10189–10192.
- [72] L.-C. Gong, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 406–411.
- [73] M. C. Balaban, C. Chappaz-Gillot, G. Canard, O. Fuhr, C. Roussel, T. S. Balaban, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3733–3739.
- [74] K. Yamashita, K. Kataoka, M. S. Asano, K. Sugiura, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 190–193.
- [75] K. Yamashita, K. Kataoka, S. Takeuchi, K. Sugiura, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11176–11184.
- [76] C. H. Devillers, S. Hebié, D. Lucas, H. Cattey, S. Clément, S. Richeter, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6424–6434.
- [77] Q. Chen, Y.-Z. Zhu, Q.-J. Fan, S.-C. Zhang, J.-Y. Zheng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1590–1593.
- [78] L.-M. Jin, J.-J. Yin, L. Chen, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Synlett* **2005**, 2893–2898.
- [79] M. Kielmann, K. J. Flanagan, K. Norvaiša, D. Intrieri, M. O. Senge, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5122–5134.
- [80] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953–5961.
- [81] L.-M. Jin, J.-J. Yin, L. Chen, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Synlett* **2005**, *2005*, 2893–2898.
- [82] H. J. Callot, A. Louati, M. Gross, *Bull. Société Chim. Fr. N° 11-12* **1983**, 317–320.
- [83] O. Hammerich, J. H. P. Utley, L. Ebersson, *Organic Electrochemistry*, **2001**.
- [84] L. E. Kahef, M. E. Meray, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *0*, 621–622.

- [85] L. E. Kahef, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 0, 963–963.
- [86] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1996**, 0, 2007–2008.
- [87] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969–2979.
- [88] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6664–6667.
- [89] A. K. D. Dimé, C. H. Devillers, H. Cattey, D. Lucas, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14554–14564.
- [90] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, J. M. Saveant, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 30–35.
- [91] S. G. DiMagno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983–5993.
- [92] S. G. DiMagno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2513–2515.
- [93] H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11933–11944.
- [94] K. S. Chan, X. Zhou, Ming Tak Au, Chak Yue Tam, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3129–3136.
- [95] X. Zhou, M. K. Tse, T. S. M. Wan, K. S. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3590–3593.
- [96] A. G. Hyslop, M. A. Kellett, P. M. Iovine, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12676–12677.
- [97] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458–6459.
- [98] E. B. Fleischer, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3498–3502.
- [99] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808–1812.
- [100] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
- [101] D. K. Lavalley, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 55–96.
- [102] R. F. Pasternack, N. Sutin, D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1908–1913.
- [103] P. Hambright, P. B. Chock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3123–3131.
- [104] J. Turay, P. Hambright, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 562–564.
- [105] F. R. Longo, E. M. Brown, D. J. Quimby, A. D. Adler, M. Meot-Ner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 420–442.
- [106] E. I. Choi, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 94–97.
- [107] D. A. Brisbin, G. D. Richards, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2849–2850.
- [108] D. A. Brisbin, R. J. Balahura, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3431–3436.
- [109] E. B. Fleischer, E. I. Choi, P. Hambright, A. Stone, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1284–1287.
- [110] Hilary. Baker, Peter. Hambright, Lorenz. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5942–5946.
- [111] C. Grant, P. Hambright, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4195–4198.
- [112] A. Shamim, P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1645–1647.
- [113] M. Tabata, M. Tanaka, *Anal. Lett.* **1980**, *13*, 427–438.
- [114] M. Tabata, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 0, 1955–1959.
- [115] M. Tanaka, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 151–158.
- [116] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399–8402.
- [117] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135–137.
- [118] M. Kasha, H. R. Rawls, E.-B. M. Ashraf, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [119] C. Clausen, D. T. Gryko, A. A. Yasserli, J. R. Diers, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7371–7378.
- [120] X. Shi, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1665–1671.
- [121] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1458–1462.
- [122] A. Takai, B. Habermeyer, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6804–6806.
- [123] A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3023–3027.
- [124] N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 55–56.
- [125] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176–179.
- [126] T. Ogawa, T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Ono, N. Yoshida, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 0, 337–338.
- [127] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3994–4001.
- [128] K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 0, 1957–1958.
- [129] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 558–561.
- [130] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2549–2552.
- [131] A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, *293*, 79–82.

- [132] A. Tsuda, A. Osuka, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 75–79.
- [133] M. Kamo, A. Tsuda, Y. Nakamura, N. Aratani, K. Furukawa, T. Kato, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2079–2082.
- [134] F. Cheng, J. Zhu, A. Adronov, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3188–3194.
- [135] B. J. Brennan, J. Arero, P. A. Liddell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2013**, *17*, 247–251.
- [136] A. A. Ryan, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 3700–3711.
- [137] C.-M. Feng, Y.-Z. Zhu, S.-C. Zhang, Y. Zang, J.-Y. Zheng, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2566–2569.
- [138] F. Cheng, S. Zhang, A. Adronov, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 6062–6070.
- [139] J. P. Lewtak, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10069–10086.
- [140] P. Chen, Y. Fang, K. M. Kadish, J. P. Lewtak, D. Koszelewski, A. Janiga, D. T. Gryko, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9532–9538.
- [141] Y. Saegusa, T. Ishizuka, K. Komamura, S. Shimizu, H. Kotani, N. Kobayashi, T. Kojima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15001–15011.
- [142] Y. Saegusa, T. Ishizuka, T. Kojima, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1106–1115.
- [143] A. N. Cammidge, P. J. Scaife, G. Berber, D. L. Hughes, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3413–3416.
- [144] J. P. Lewtak, D. Gryko, D. Bao, E. Sebai, O. Vakuliuk, M. Ścigaj, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8178–8181.
- [145] V. V. Diev, C. W. Schlenker, K. Hanson, Q. Zhong, J. D. Zimmerman, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 143–159.
- [146] N. K. S. Davis, M. Pawlicki, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3945–3947.
- [147] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2124–2127.
- [148] O. Yamane, K. Sugiura, H. Miyasaka, K. Nakamura, T. Fujimoto, K. Nakamura, T. Kaneda, Y. Sakata, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2003**, *33*, 40–41.
- [149] L. Jiang, J. T. Engle, L. Sirk, C. S. Hartley, C. J. Ziegler, H. Wang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3020–3023.
- [150] D. Myśliwiec, B. Donnio, P. J. Chmielewski, B. Heinrich, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4822–4833.
- [151] C. Jiao, L. Zhu, J. Wu, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 6610–6614.
- [152] J. Luo, M. Xu, R. Li, K.-W. Huang, C. Jiang, Q. Qi, W. Zeng, J. Zhang, C. Chi, P. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 265–272.
- [153] C. Jiao, K.-W. Huang, Z. Guan, Q.-H. Xu, J. Wu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4046–4049.
- [154] J. Luo, S. Lee, M. Son, B. Zheng, K.-W. Huang, Q. Qi, W. Zeng, G. Li, D. Kim, J. Wu, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 3708–3715.
- [155] C. Jiao, J. Wu, *Synlett* **2012**, *2012*, 171–184.
- [156] C. Jiao, K.-W. Huang, C. Chi, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 661–664.
- [157] Y. Mitsushige, S. Yamaguchi, B. S. Lee, Y. M. Sung, S. Kuhri, C. A. Schierl, D. M. Guldi, D. Kim, Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16540–16543.
- [158] L. Barloy, D. Dolphin, D. Dupre, T. P. Wijesekera, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7976–7985.
- [159] Y. Fang, D. Koszelewski, K. M. Kadish, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8864–8867.
- [160] Q. Chen, L. Brambilla, L. Daukiya, K. S. Mali, S. De Feyter, M. Tommasini, K. Müllen, A. Narita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11233–11237.
- [161] M. Pawlicki, K. Hurej, K. Kwiecińska, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11362–11365.
- [162] N. Fukui, W.-Y. Cha, S. Lee, S. Tokuji, D. Kim, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9728–9732.
- [163] A. Nowak-Król, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5618–5621.
- [164] N. Fukui, W. Cha, D. Shimizu, J. Oh, K. Furukawa, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2016**, *8*, 189–199.
- [165] J.-F. Lefebvre, M. Lo, J.-P. Gisselbrecht, O. Coulembier, S. Clément, S. Richeter, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 15652–15660.
- [166] J.-F. Lefebvre, D. Leclercq, J.-P. Gisselbrecht, S. Richeter, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 1912–1920.
- [167] S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 2148–2150.
- [168] M. Lo, J.-F. Lefebvre, D. Leclercq, A. van der Lee, S. Richeter, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3110–3113.

- [169] F. Mandoj, A. D'Urso, S. Nardis, D. Monti, M. Stefanelli, C. M. A. Gangemi, R. Randazzo, F. R. Fronczek, K. M. Smith, R. Paolesse, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5662–5665.
- [170] S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Graff, R. Ruppert, H. J. Callot, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 251–263.
- [171] G. Popp, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3058–3062.
- [172] T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 3211–3214.
- [173] B. Habermeyer, A. Takai, C. P. Gros, M. El Ojaimi, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 10670–10681.
- [174] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
- [175] C. H. Devillers, S. Hebié, D. Lucas, H. Cattey, S. Clément, S. Richeter, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6424–6434.
- [176] F. Shirini, M. Esm-Hosseini, Z. Hejazi, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 2913–2919.
- [177] F. Shirini, H. Tajik, A. Aliakbar, A. Akbar, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 767–770.
- [178] V. Corcé, S. Renaud, I. Cannie, K. Julienne, S. G. Gouin, O. Loréal, F. Gaboriau, D. Deniaud, *Bioconjug. Chem.* **2014**, *25*, 320–334.
- [179] A. A. Ryan, S. Plunkett, A. Casey, T. McCabe, M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2013**, *50*, 353–355.
- [180] H. A. Collins, M. Khurana, E. H. Moriyama, A. Mariampillai, E. Dahlstedt, M. Balaz, M. K. Kuimova, M. Drobizhev, V. X. D. Yang, D. Phillips, et al., *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 420–424.
- [181] S. Hebié, A. K. D. Dimé, C. H. Devillers, D. Lucas, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 8281–8289.
- [182] S. Lipstman, I. Goldberg, *CrystEngComm* **2009**, *12*, 52–54.
- [183] D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, X. Li, I. S. Neretin, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, Y. L. Slovokhotov, P. Coppens, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3638–3646.
- [184] C. H. Devillers, A. K. D. Dimé, H. Cattey, D. Lucas, *Comptes Rendus Chim.* **2013**, *16*, 540–549.
- [185] C. H. Devillers, A. K. D. Dime, H. Cattey, D. Lucas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1893–1895.
- [186] M. W. Renner, C. Bochet, A. Héroux, D. Mansuy, P. Battioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2426–2433.
- [187] S. Hiroto, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4054–4058.
- [188] E. F. V. Scriven, J. E. Toomey, R. Murugan, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **n.d.**, *20*, 1–33.
- [189] A. K. D. Dime, C. H. Devillers, H. Cattey, B. Habermeyer, D. Lucas, *Dalton Trans.* **2011**, *41*, 929–936.
- [190] A. Marini, A. Muñoz-Losa, A. Biancardi, B. Mennucci, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17128–17135.
- [191] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [192] A. Albert, J. N. Philips, *J Chem Soc* **1956**, 1294–1304.
- [193] S. Sowmiah, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 453–493.
- [194] T.-L. HO, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1–20.
- [195] D. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, **2011**.
- [196] K. Yamashita, K. Kataoka, S. Takeuchi, K. Sugiura, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11176–11184.
- [197] H. Borsook, G. Keighley, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1933**, *19*, 875–878.
- [198] H. Borsook, H. W. Davenport, C. E. P. Jeffreys, R. C. Warner, *J. Biol. Chem.* **1937**, *117*, 237–279.
- [199] R. W. Adamiak, E. Biata, B. Skalski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1054–1055.
- [200] R. Lavilla, F. Gullón, X. Barón, J. Bosch, *Chem. Commun.* **1997**, *0*, 213–214.
- [201] R. Lavilla, R. Kumar, O. Coll, C. Masdeu, A. Spada, J. Bosch, E. Espinosa, E. Molins, *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6*, 1763–1772.
- [202] R. Lavilla, A. Spada, I. Carranco, J. Bosch, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1487–1491.
- [203] R. Lavilla, M. Carmen Bernabeu, E. Brillas, I. Carranco, J. Luis Díaz, N. Llorente, M. Rayo, A. Spada, *Chem. Commun.* **2002**, *0*, 850–851.
- [204] E. Pop, M. E. Brewster, M.-J. Huang, N. Bodor, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1993**, *283*, 27–32.
- [205] V. Carelli, F. Liberatore, L. Scipione, R. Musio, O. Sciacovelli, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1235–1240.
- [206] M. E. Brewster, A. Simay, K. Czako, D. Winwood, H. Farag, N. Bodor, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3721–3726.
- [207] G. Seshadri, C. Lin, A. B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 145–150.

- [208] E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.
- [209] E. E. Barton, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6342–6344.
- [210] A. B. Bocarsly, Q. D. Gibson, A. J. Morris, R. P. L'Esperance, Z. M. Detweiler, P. S. Lakkaraju, E. L. Zeitler, T. W. Shaw, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1684–1692.
- [211] N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, B. H. Dennis, F. M. MacDonnell, D. J. Boston, K. Rajeshwar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *15*, B5–B8.
- [212] Y. Yan, E. L. Zeitler, J. Gu, Y. Hu, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14020–14023.
- [213] M. Z. Ertem, S. J. Konezny, C. M. Araujo, V. S. Batista, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 745–748.
- [214] A. Wittmeyer, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *Comptes Rendus Chim.* **2002**, *5*, 353–358.
- [215] A. K. D. Dimé, H. Cattet, D. Lucas, C. H. Devillers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 4834–4841.
- [216] J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181–11193.
- [217] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [218] P. Panne, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 22–23.
- [219] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [220] Y. Y. Enakieva, J. Michalak, I. A. Abdulaeva, M. V. Volostnykh, C. Stern, R. Guillard, A. G. Bessmertnykh-Lemeune, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, K. M. Kadish, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 4881–4892.
- [221] A. A. Ryan, S. Plunkett, A. Casey, T. McCabe, M. O. Senge, *Chem. Commun.* **2013**, *50*, 353–355.