



HAL
open science

Variation autour de la porphyrine

Fabien Sguerra

► **To cite this version:**

Fabien Sguerra. Variation autour de la porphyrine. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français.
NNT : 2012STRAF048 . tel-00840225

HAL Id: tel-00840225

<https://theses.hal.science/tel-00840225v1>

Submitted on 2 Jul 2013

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE

présentée par

Fabien SGUERRA

soutenue le : **28 septembre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline : Sciences Chimiques

Variations autour de la porphyrine

THÈSE dirigée par :

HOSSEINI Mir Wais

BULACH Véronique

Professeur, université de Strasbourg

Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

BLANCHARD-DESCHE Mireille

ISHOW Eléna

Docteur, université de Bordeaux

Professeur, université de Nantes

MEMBRES DU JURY :

GUILARD Roger

SAUVAGE Jean-Pierre

Professeur, université de Bourgogne

Professeur, université de Strasbourg

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres de mon jury : le Dr. Mireille Blanchard-Desce, le Pr. Eléna Ishow, le Pr. Roger Guilard et le Pr Jean-Pierre Sauvage pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

J'aimerais remercier chaleureusement mes encadrants de thèse : le Pr Mir Wais Hosseini et le Pr. Véronique Bulach. Merci Wais pour m'avoir donné l'occasion d'effectuer ma thèse au sein de ton laboratoire et pour la confiance que tu m'as témoignée pendant ces trois années et pour m'avoir donné le goût de la recherche. Merci Véro pour ton encadrement, tes nombreux conseils et surtout pour ta patience et ton aide lors de l'écriture du manuscrit de thèse.

Je tiens aussi à remercier le Pr Luisa de Cola et le Pr Paolo Samori pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Je remercie le Dr. Cristian Strassert pour le temps qu'il m'a consacré et pour m'avoir appris à effectuer des mesures photophysiques, et enfin un grand merci à Andrea Cadeddu pour n'avoir jamais baissé les bras, même lorsque les résultats n'étaient pas au rendez-vous.

Merci au Dr Fabrice Eckes qui a toujours fait en sorte de trouver du temps pour m'encadrer au cours de ses derniers mois de thèse, au Dr Aurélie Guenet pour ses nombreux conseils concernant l'aspect photophysique de mon travail et à Audrey Flucks pour avoir participé à la synthèse de certains de mes composés.

J'aimerais également remercier tous les autres membres du laboratoire : Aziz, Ernest, Nathalie, Stéphane, Sylvie et Valérie, pour leur aide précieuse, leur convivialité et pour les petits moments de détente en pause-café.

Un grand merci à tout la bande du labo : Antoine (Monsieur Muscle), Dimby (désolé pour toutes mes blagues de mauvais goût), Lucas (Ricky Spanish), Nico M. (le bon), Nico D. (la brute), Nico Z. (le truand), Patrick (qui n'a pas volé son statut d'Irlandais) et Thibault (je n'oublierai jamais notre journée extraction chlorophylle) pour tous les bons moments de détente passés hors du labo (et plus particulièrement au Happy Hour et à la Fouillotte !!!).

Mille mercis à tous les stagiaires, thésards, docteurs et post-docs avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler : Catherine, Chaojie, Cristina, Dmitry, Elena, Elisabeth, Hervé, Ivan, Maxime, Mohammed, Sacha, Ricardo, Thomas et Tim.

Je tiens tout particulièrement à remercier ma famille qui a toujours été une source de réconfort et d'encouragement.

J'aimerais remercier Nicolas, mon binôme-colocataire de toujours, pour son soutien et pour toutes les bonnes soirées pastis/ligue des champions que l'on a passées pendant ces trois dernières années.

Et enfin un grand merci à Laure qui a toujours été là pour moi, pour son soutien dans les moments de doutes et pour son aide précieuse pendant la période de rédaction de ce manuscrit de thèse.

Table des matières

Introduction : Porphyrines et dérivés

1.	La porphyrine	5
2.	Stratégies synthétiques	6
3.	Caractéristiques	8
4.	But du projet	10
5.	Bibliographie	12

Chapitre I : Porphyrines et sensibilisation des lanthanides émettant dans le proche-infrarouge

1.	Sensibilisation de l'émission des lanthanides	17
2.	Historique et porphyrines ciblées	32
3.	Porphyrines substituées par des oxamates	37
4.	Synthèse et étude photophysique de TBA[Ln(α 2QO)]	42
5.	Conclusion du chapitre	56
6.	Bibliographie	57

Chapitre II : Porphyrines et réseaux de coordination

1.	Réseaux de coordination	64
2.	Historique	68
3.	Synthèse	70
4.	Réseaux de coordination	76
5.	Conclusion	84
6.	Bibliographie	85

Chapitre III : Porphyrines et réseaux directionnels 1D

1.	Physisorption d'un réseau directionnel sur surface	92
2.	Chimisorption de réseaux directionnels sur surface	110

3.	Conclusion et perspective	118
4.	Bibliographie	119

Conclusion générale

1.	Conclusion générale	123
----	---------------------	------------

Experimental part

1.	Abreviations	131
2.	Experimental part	133
3.	Sensitization of near-infrared emission of lanthanides	135
4.	Porphyrins based metal-organic framework	145
5.	Surface functionalization by physisorption	154
6.	Surface functionalization by chemisorption	163
7.	Bibliography	170
8.	Cristallographic data	171
9.	Liste des communications	179

Introduction : Porphyrines et dérivés

Sommaire – Introduction : Porphyrines et dérivés

1. La porphyrine.....	5
1.1. Structure et nomenclature.....	5
1.2. Complexation.....	6
2. Stratégies synthétiques.....	6
3. Caractéristiques.....	8
3.1. Spectroscopie RMN.....	8
3.2. Spectroscopie UV-visible.....	8
3.3. Atropoisomérisation.....	9
4. But du projet.....	10
5. Bibliographie.....	12

Le travail décrit dans cette thèse est centré sur l'utilisation de la porphyrine dans un contexte abiotique. Cette molécule, très particulière (couleur, forme, répartition électronique, propension à coordiner des métaux, émetteur, fonctionnalisable), est souvent impliquée dans des phénomènes biologiques^[1] (hémoglobine, cytochrome P450).

Les premiers essais de synthèse de porphyrines abiotiques se sont focalisés sur la préparation d'octaéthylporphyrines^[2-3]. Par la suite, la synthèse de tétra-arylporphyrines^[4-6] fut étudiée car ces composés sont plus faciles à obtenir que les octaéthylporphyrines.

Dans cette partie introductive, la synthèse et les caractéristiques des *méso*-aryls porphyrines sont succinctement présentées. Ensuite, les différents axes de recherches centrés sur l'utilisation de la porphyrine développés au cours de ce travail de thèse sont décrits.

1. La porphyrine

1.1. Structure et nomenclature

Les porphyrines possèdent 12 positions fonctionnalisables (8 positions β -pyrroliques et 4 positions *méso*) (**figure 1**). Ces macrocycles aromatiques sont composés de 4 unités pyrroliques. Le système π est composé de 22 électrons dont 18 sont impliqués dans l'aromaticité du macrocycle porphyrinique. De plus, le cœur de cette molécule offre quatre atomes d'azote de type [16]N₄, il montre une très grande propension à coordiner un grand nombre d'éléments métalliques ou métalloïdes^[7]. En considérant la taille de ce macrocycle, le nombre de sites fonctionnalisables ainsi que son cœur coordinant, la porphyrine apparaît comme une entité particulièrement riche et intéressante à partir de laquelle, il est possible de concevoir des molécules et systèmes moléculaires d'une très grande diversité.

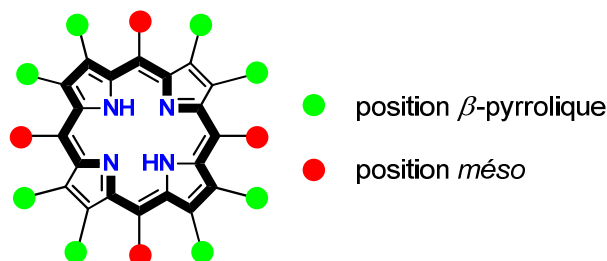


Figure 1 - Représentation d'une porphyrine et de ses différentes positions fonctionnalisables (les traits en gras mettent en évidence l'aromaticité de la porphyrine)

Les dérivés de porphyrines et leurs complexes ont été largement étudiés^[8-9] en raison de leurs propriétés chimiques (catalyse), physiques (redox et optique) et structurales. Ainsi ce

type de composé a été largement exploré pour des applications dans des domaines tels que la catalyse^[10-11], la chimie biomimétique^[12] ou la tectonique moléculaire.^[13]

1.2. Complexation

Une fois déprotonée, la cavité de la porphyrine forme un ligand tétradentate dianionique capable de complexer un grand nombre d'éléments^[14] (**figure 2**). La cavité centrale de la porphyrine possède une taille idéale pour être occupée par les métaux de transition de la première série, les ions métalliques plus volumineux sont localisés au-dessus du macrocycle, ce qui oblige la porphyrine à adopter une conformation en forme de dôme.

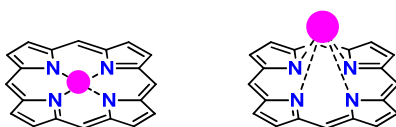


Figure 2 - Localisation du métal par rapport à la cavité porphyrinique en fonction de sa taille

En effet les porphyrines sont relativement flexibles et peuvent être déformées. A l'état cristallin plusieurs conformations peuvent être observées selon la nature des substituants en position *méso* et du métal présent dans sa cavité^[15] (**figure 3**).

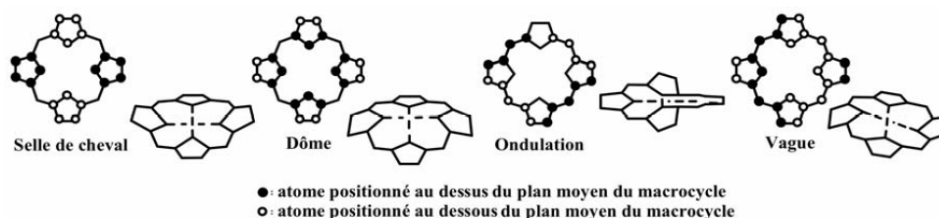


Figure 3 - Représentation schématique des différentes conformations adoptées par une porphyrine à l'état cristallin

La sphère de coordination de l'ion métallique peut être complétée par la coordination de ligands axiaux (de 0 à 5).

2. Stratégies synthétiques

En 1941 Rothemund décrit la première synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine **TPP**^[6]. La méthode consiste à introduire du pyrrole et du benzaldéhyde dans la pyridine et de chauffer le mélange à 220 °C dans un tube scellé pendant 48h (**figure 4**).

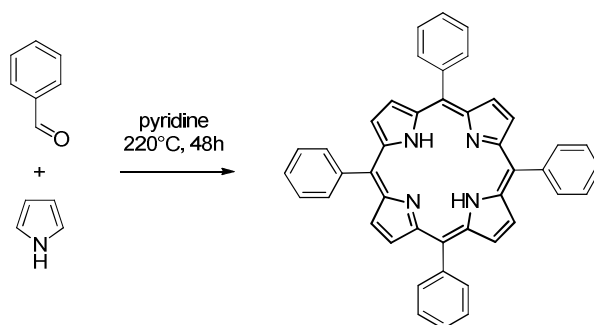


Figure 4 - Synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine mise au point par Rothemund

Plus tard, Alder et Longo proposent une synthèse améliorée^[16] de la **TPP**. Elle consiste à faire réagir un équivalent d'aldéhyde avec un équivalent de pyrrole dans de l'acide propionique à reflux. La réaction s'effectue en présence d'air, qui joue le rôle d'oxydant. Une simple filtration et un lavage au méthanol permettent d'obtenir la **TPP**.

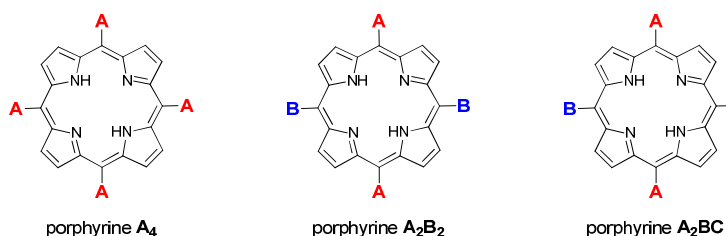


Figure 5 – Représentation schématique des porphyrines A_4 , A_2B_2 et A_2BC

Little et *al.*^[17] ont adapté la synthèse d'Adler et Longo pour obtenir des porphyrines possédant différents substituants *méso* (figure 5). Cette méthode dite « méthode des aldéhydes mixtes » conduit à un mélange de plusieurs porphyrines, souvent difficile à séparer (figure 6).

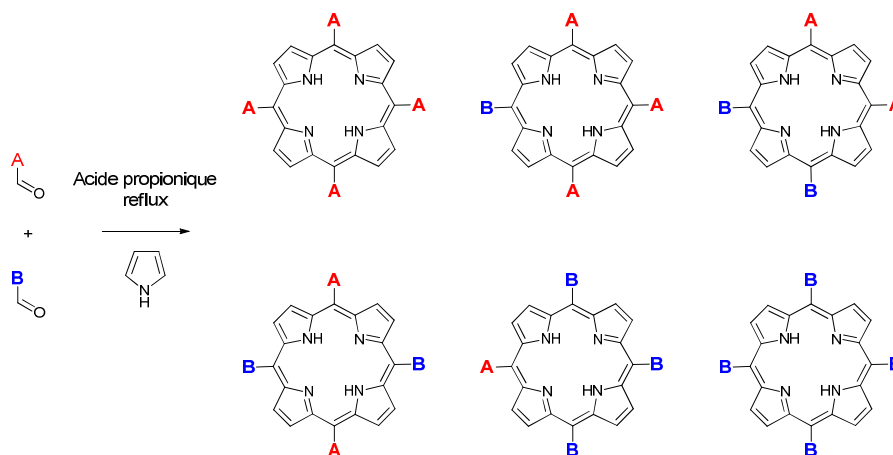


Figure 6 – Mélange de porphyrines obtenu lors de la synthèse par la méthode des aldéhydes mixtes.

Pour pallier ce problème, des synthèses séquentielles^[18-19] ont été mises au point. Elles nécessitent l'utilisation d'un dipyrrométhane (**figure 7**) ou d'un dérivé de dipyrrométhane.

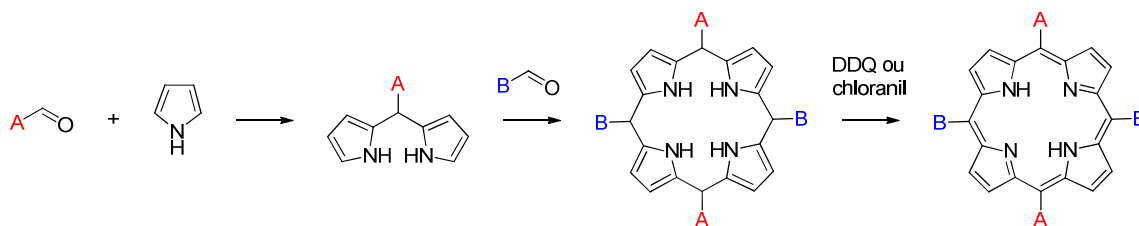


Figure 7 – Exemple de synthèse de porphyrines A_2B_2 utilisant un précurseur dipyrrométhane

3. Caractéristiques

3.1. Spectroscopie RMN

Les porphyrines possèdent deux signaux caractéristiques en RMN ^1H ^[20] :

- les protons β -pyrroliques aux alentours de 8-9 ppm. La multiplicité de ces protons dépend de la symétrie de la porphyrine et de la nature des substituants en position *méso*.
- les protons des azotes pyrroliques aux alentours de -2 ppm. Ces protons sont échangeables et forment un signal large.

Ces déplacements chimiques peu communs peuvent s'expliquer par la présence d'un cône de blindage. La présence d'un champ magnétique induit un mouvement des électrons autour du macrocycle aromatique^[21]. Ce courant de cycle crée à son tour un champ magnétique induit formant un cône d'anisotropie magnétique. Les protons à l'intérieur de ce cône (H des azotes pyrroliques) sont blindés alors que ceux à l'extérieur (H β -pyrroliques) sont déblindés.

Concernant la RMN ^{13}C , les carbones quaternaires ont des temps de relaxation de l'ordre de la seconde, ce qui conduit en général à des signaux très faibles^[22].

3.2. Spectroscopie UV-visibile

Les bandes d'absorption d'une porphyrine sont dues à des transitions de type π - π^* . Classiquement, le spectre d'absorption (**figure 8**) d'une porphyrine se décompose en deux parties^[23] :

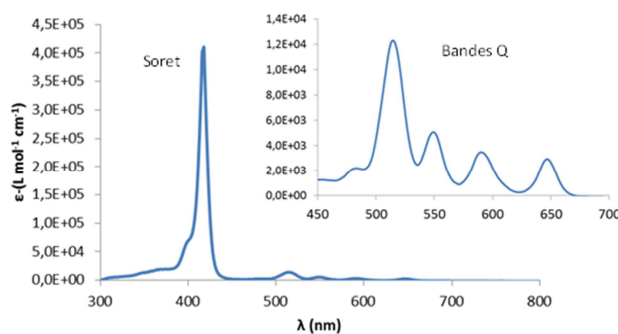


Figure 8- Spectre d'absorption de la 5,10,15,20-mésotétraphénylporphyrine (TPP) (CH_2Cl_2 , RT)

- la bande de Soret, une bande d'absorption intense aux alentours de 420 nm ($\epsilon \approx 4.10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
- les bandes Q sur la plage 500-700 nm ($\epsilon \approx 1.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), elles sont au nombre de quatre pour les bases libres et de deux pour les porphyrines métallées.

3.3. Atropoisomérisation

Outre la possibilité d'introduire des substituants dans le plan du macrocycle porphyrinique, il est possible de fonctionnaliser une porphyrine perpendiculairement au plan en tirant profit du phénomène d'atropoisomérisation. En effet, lorsqu'une porphyrine possède des substituants volumineux en position *ortho* des phényles en positions *mésos*, la rotation des phényles autour de la liaison $\text{C}_{\text{hypso}}-\text{C}_{\text{mésos}}$ à température ambiante est altérée. ^[24]

Le substituant *ortho* se trouve alors soit au-dessus du plan de la porphyrine (face α) soit en dessous du plan (face β). Ainsi, une porphyrine possédant quatre *mésos* phényles portant des substituants volumineux en position *ortho*, existe sous forme de quatre atropoisomères (figure 9).

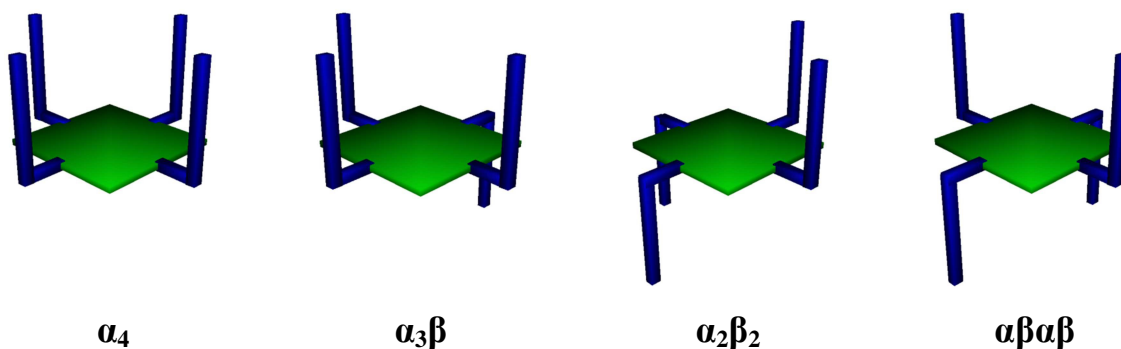


Figure 9 – Représentation des différents atropoisomères possibles pour une porphyrine possédant quatre substituants en *ortho* des phényles *mésos*

4. But du projet

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons exploité les nombreuses possibilités (géométrie, propriétés photophysiques, atropoisométrie) qu'offre un noyau porphyrinique (**figure 10**).

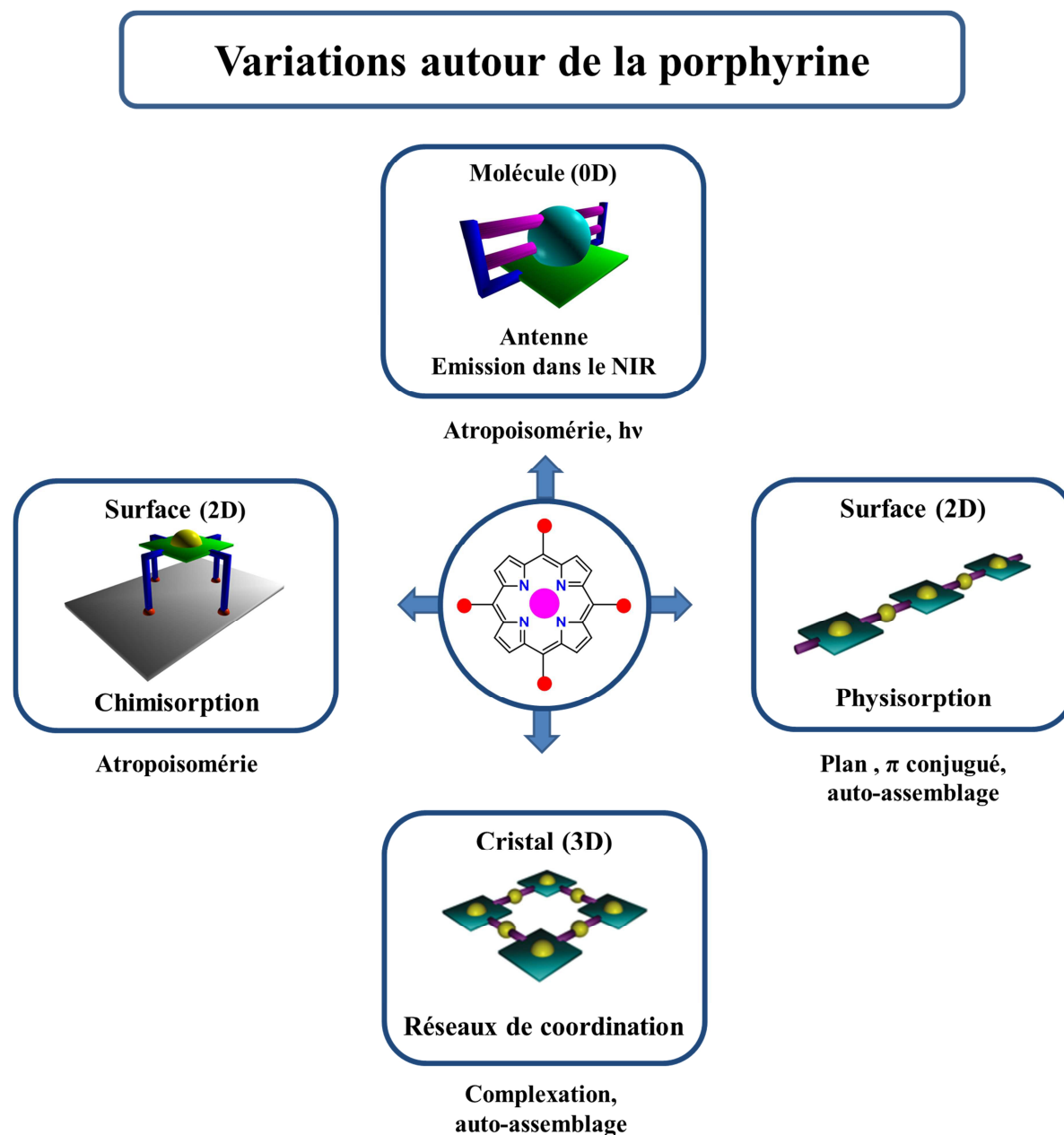


Figure 10 – Variations autour de la porphyrine

Dans un premier temps, nous avons mis à profit l'atropoisométrie dans le but de synthétiser une porphyrine possédant deux ligands bidentates orientés de façon convergente sur la même face du macrocycle. Ainsi, la cavité porphyrinique et les ligands bidentates constituent une cavité pré-organisée au sein de laquelle il est possible d'introduire un ion

lanthanide. Le ligand, un fort absorbeur dans le visible, sert alors d'antenne pour la sensibilisation de l'émission de lanthanides émettant dans le proche-infrarouge.

Ensuite, nous avons exploité la possibilité structurale qu'offre le noyau porphyrinique pour introduire en positions *méso-trans* des sites de coordination périphériques (pyridine ou des éthynylpyridine) orientés de façon divergente. Une fois métallées par du zinc (II), ces porphyrines se comportent comme des tectons auto-complémentaires et conduisent par auto-assemblage à la formation de réseaux de coordination bidimensionnels à l'état cristallin.

Enfin, nous avons exploré le caractère plan et aromatique de la porphyrine dans le but de fonctionnaliser, par physisorption, la surface de graphite. Pour ce faire, nous avons synthétisé des porphyrines possédant trois substituants différents (pyridine, terpyridine, groupe aryle ou alkyle) dans le but de générer des réseaux directionnels sur une surface de graphite. En parallèle, nous avons à nouveau mis à profit le phénomène d'atropoisomérisation pour synthétiser des porphyrines possédant deux ou quatre substituants soufrés orientés de façon convergente et perpendiculaire au plan du macrocycle. Une fois déposées sur une surface d'or *via* la formation de liaisons or-soufre, ces porphyrines devraient servir de point d'ancrage pour la formation de réseaux de coordination perpendiculairement à la surface.

5. Bibliographie

- [1] L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Ed. Oxford, **1997**.
- [2] H. Fischer, R. Bäumlner, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1929**, *468*, 58.
- [3] A. Stern, G. Klebs, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1933**, *505*, 295.
- [4] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- [5] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912.
- [6] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267.
- [7] J. Arnold, Alkali Metal Porphyrins, in *The porphyrin Handbook*, Vol. 3, Kadish K., Smith K.M., Guillard R., Academic Press : New York, **2000**.
- [8] K. M. Smith, in *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier, Amsterdam, **1975**.
- [9] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, in *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, **2000**.
- [10] J. T. Groves, K. Shalyaev, J. Lee, Oxometalloporphyryns in oxidative catalysis, in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 4, Ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Academic Press, **2000**.
- [11] T. Aida, S. Inoue, Metalloporphyryns as Catalysts for Precision Macromolecular Synthesis, in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6, Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, Academic Press, **2000**.
- [12] B. Morgan, D. Dolphin, Synthesis and structure of biomimetic porphyryns : Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands I, in *Structure and Bonding*, Vol. 64, Springer Berlin / Heidelberg, **1987**.
- [13] V. Bulach, M. W. Hosseini, Porphyrin-based tectons in molecular tectonics, in *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 13, **2011**.
- [14] J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H.-J. Kim, C. C. Mak, S. J. Webb, Axial Coordination Chemistry of Metalloporphyryns, in *The Porphyrin Handbook* Vol. 3, Ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Academic Press, **2000**.
- [15] W. R. Scheidt, Systematics of the Stereochemistry of Porphyrins and Metalloporphyryns, in *The Porphyrin Handbook*, Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, Academic Press, **2000**.
- [16] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem* **1967**, *32*, 476.
- [17] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 343.
- [18] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384.
- [19] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem* **1999**, *64*, 2864.
- [20] C. J. Medforth, NMR Spectroscopy of Diamagnetic Porphyrins, in *The porphyrin Handbook*, Vol. 5, Kadish K., Smith K.M., Guillard R., Academic Press : New York, **2000**.
- [21] D. P. Arnold, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 1111.
- [22] S. J. Shaw, S. Shanmugathan, O. J. Clarke, R. W. Boyle, A. G. Osborne, C. Edwards, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *05*, 575.
- [23] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **1961**, *6*, 138.
- [24] L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3071.

Chapitre I : Porphyrines et sensibilisation des lanthanides émettant dans le proche-infrarouge

Sommaire – Chapitre I : Porphyrines et sensibilisation des lanthanides émettant dans le proche-infrarouge

1.	Sensibilisation de l'émission des lanthanides	17
1.1.	Les lanthanides	17
1.2.	Effet antenne	18
1.3.	Généralités sur les propriétés photophysiques des porphyrines	21
1.3.1.	Absorption et émission	21
1.3.2.	La porphyrine comme antenne	22
1.4.	Systèmes à base de porphyrines	23
1.4.1.	Complexes monoporphyriniques de lanthanides (PoLn)	24
1.4.2.	Lanthanide hors de la porphyrine	26
1.5.	Systèmes à base de quinoléines	29
1.5.1.	Ligands indépendants	29
1.5.2.	Ligands pré-organisés	31
2.	Historique et porphyrines ciblées	32
2.1.	Porphyrines fonctionnalisées par 4 ligands bidentates	32
2.1.1.	Porphyrine α_4 CatOH	33
2.1.2.	Porphyrine α_4 QOH	34
2.2.	Porphyrines fonctionnalisées par 2 ligands bidentates	35
3.	Porphyrines substituées par des oxamates	37
3.1.	Réactions avec l'aniline	38
3.2.	Synthèse de porphyrines substituées par des oxamates	39
3.3.	Méallation	40
3.4.	Conclusion	42
4.	Synthèse et étude photophysique de TBA[Ln(α_2QO)]	42
4.1.	Synthèse des complexes TBA[Ln(α_2QO)]	42
4.2.	Propriétés photophysiques des complexes TBA[Ln(α_2QO)]	43
4.2.1.	Spectre d'absorption des complexes TBA[Ln(α_2QO)]	43

4.2.2.	Emission dans le visible des complexes TBA[Ln(α_2QO)]	45
4.2.3.	Emission dans le proche-infrarouge des complexes TBA[Ln(α_2QO)]	46
4.2.4.	Etude du mécanisme de transfert.....	48
5.	Conclusion du chapitre	56
6.	Bibliographie.....	57

L'un des thèmes abordé au cours de ces travaux de thèse a porté sur la synthèse et l'étude photophysique de porphyrines coordonnant des lanthanides. Ces complexes présentent en effet un réel intérêt car certains d'entre eux peuvent émettre dans le proche-infrarouge après excitation de la porphyrine^[1].

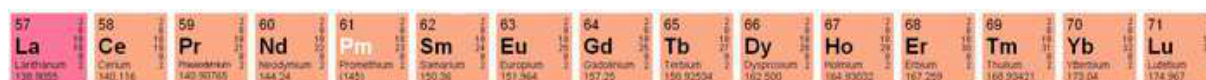
Dans un premier temps, nous donnons un bref rappel des exemples de systèmes luminescents à base de lanthanides présents dans la littérature en insistant plus particulièrement sur les systèmes à base de porphyrine et de 8-hydroxyquinoléine. Puis nous présentons les études préalables effectuées au laboratoire dans ce domaine.

Ensuite, la synthèse des ligands, leurs métallations avec des lanthanides ainsi que les études photophysiques réalisées sur ces complexes au cours de ces travaux de thèse sont présentées et discutées.

1. Sensibilisation de l'émission des lanthanides

1.1. Les lanthanides

Depuis de nombreuses années, un réel intérêt^[2-4] est porté aux sources de rayonnement proche-infrarouge. Ces rayonnements sont très peu absorbés par la silice et les milieux biologiques, ce qui fait d'eux de parfaits candidats pour des applications potentielles dans le domaine de l'imagerie médicale^[5-6], des télécommunications^[7] ou encore de la thérapie photodynamique^[8-9].



57 La Lanthanum 138,905	58 Ce Cérium 140,116	59 Pr Praseodyme 140,90765	60 Nd Néodyme 144,24	61 Pm Prométhium (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,964	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,92534	66 Dy Dysprosium 162,500	67 Ho Holmium 164,93032	68 Er Erbium 167,259	69 Tm Thulium 168,93421	70 Yb Ytterbium 173,04	71 Lu Lutetium 174,967
----------------------------------	-------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

Figure 1 - Les lanthanides dans la classification périodique des éléments

Les lanthanides (**figure 1**) ont des propriétés similaires au lanthane et adoptent en général un degré d'oxydation +3. Ils sont caractérisés par une sous-couche 4f en cours de remplissage, ce qui leur procure des propriétés de luminescence. Cette sous-couche est protégée de l'environnement de l'ion par les sous-couches 5s et 5p ; pour cette raison, les transitions 4f-4f conduisent à des bandes d'émission fines et de longueurs d'onde quasi-indépendantes de l'environnement du lanthanide.

Ces émissions couvrent l'intégralité du spectre lumineux (**figure 2**) tel que:

- l'UV pour le gadolinium (312 nm),
- le visible pour le terbium (550 nm), le samarium (590 nm) et l'euporium (620 nm),
- le proche-infrarouge pour le néodyme (1060 nm), l'ytterbium (980 nm) et l'erbium (1530 nm).

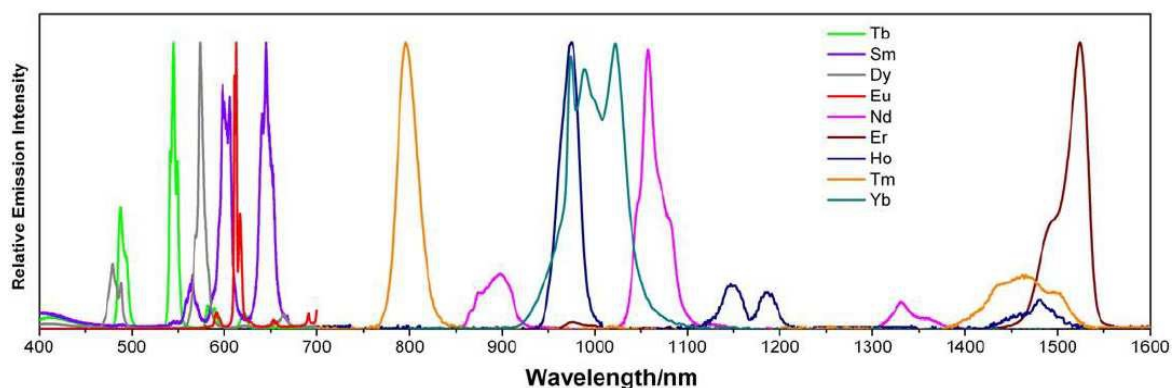


Figure 2 - Spectres d'émission normalisés de Ln(III)^[10]

Le nombre de coordination des lanthanides peut varier entre 6 et 12 en l'absence d'encombrement stérique significatif, avec une prédominance pour une coordination comprise entre 8 et 10. De plus, les ions lanthanides sont des acides durs, ils vont donc préférentiellement être coordonnés par l'oxygène et l'azote.

Au cours de ces travaux de thèse, notre intérêt s'est porté sur la synthèse et l'étude des complexes porphyriniques de lanthanides pouvant émettre dans le proche-infrarouge, et plus particulièrement les complexes de néodyme et d'ytterbium.

1.2. Effet antenne

Les transitions f-f sont interdites par la loi de Laporte^[11], les terres rares ont donc des coefficients d'absorption molaire très faibles ($\epsilon \approx 1 \text{ à } 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)^[2] et une excitation directe du métal n'est pas envisageable. Pour pallier ce problème, Weissman^[12] a démontré en 1942 qu'il était possible de sensibiliser l'émission du lanthanide *via* un chromophore organique, on parle alors d'**effet antenne** ou de **sensibilisation** de l'émission du lanthanide (**figure 3**).

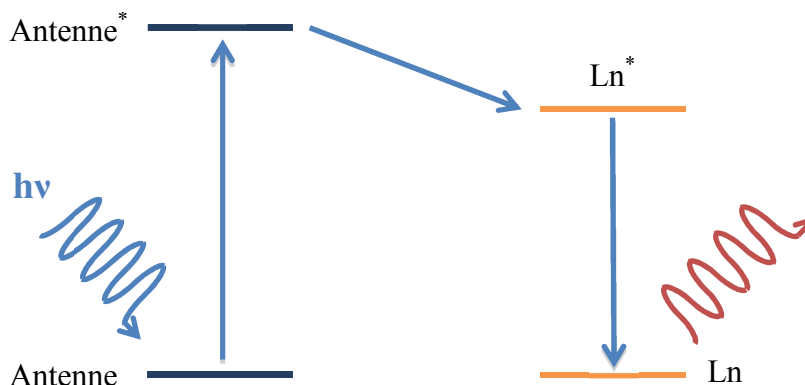


Figure 3 – Représentation schématique de l'effet antenne

La sensibilisation du lanthanide nécessite l'excitation préalable du chromophore suivie d'un transfert d'énergie vers le lanthanide (**figure 3**). Dans ce cadre, deux types de complexes peuvent être envisagés (**figure 4**) :

- le système **(a)** dans lequel le chromophore est également un ligand du lanthanide,
- le système **(b)** dans lequel le chromophore n'est pas directement impliqué dans la sphère de coordination du lanthanide.

L'efficacité d'un tel processus est directement liée à la proximité spatiale entre l'antenne et l'émetteur. De plus, elle est liée aux niveaux énergétiques impliqués dans le processus. Le choix du ligand et du chromophore (notamment les niveaux énergétiques des différents états excités) est donc très important, et détermine l'efficacité de la sensibilisation.

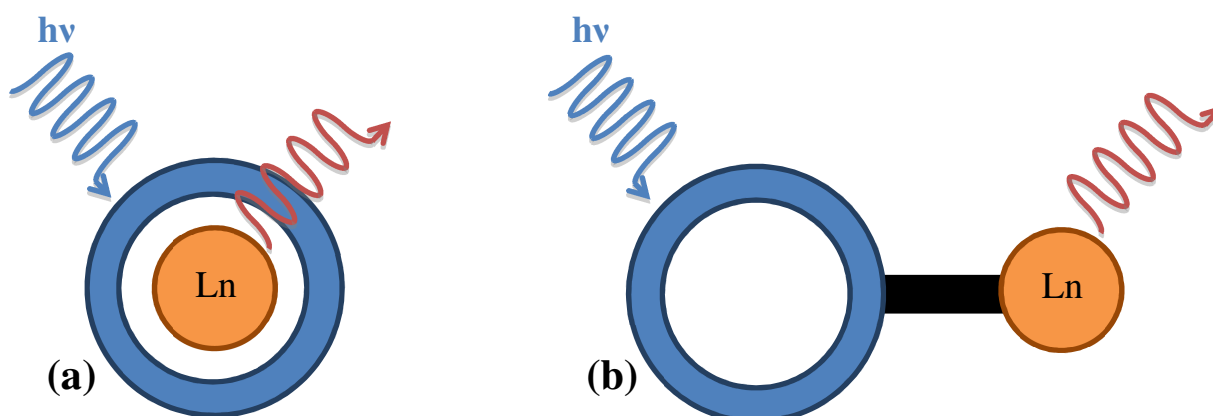


Figure 4 – Représentation schématique des systèmes chromophore/Ln(III)

La coordination de molécules d'eau ou de solvant sur le lanthanide favorise les processus de désactivation non-radiatifs et donc diminue l'intensité de l'émission du lanthanide^[13]. En effet, l'énergie de vibration des liaisons N-H, O-H et C-H est proche des niveaux énergétiques des états excités des lanthanides. Les ligands utilisés doivent donc présenter des coordinences élevées et appropriées afin de compléter la sphère de coordination du lanthanide et éviter ainsi la coordination de molécules de solvant (effet de protection).

Les ligands utilisés peuvent être indépendants, néanmoins l'utilisation de ligands pré-organisés permet de rigidifier les systèmes, d'augmenter leur stabilité et de diminuer les processus non radiatifs. De nombreux systèmes Antenne-Ln^[14] basés sur des ligands polydentates tels que des hydroxyquinoléines^[15], des acétylacétonates^[16] ou des porphyrines^[1] ont été décrits dans la littérature. La fabrication de laser émettant dans le proche-infrarouge avec des ligands absorbant en dessous de 330 nm obligerait à remplacer le verre par du quartz optique, d'où l'intérêt d'utiliser un chromophore pouvant être excité dans le visible. Les porphyrines absorbent intensément la lumière dans le visible et sont donc des antennes de choix pour la sensibilisation de l'émission dans le proche-infrarouge des lanthanides.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons poursuivi une étude menée depuis de nombreuses années au laboratoire sur un système basé sur l'utilisation d'une porphyrine fonctionnalisée par des groupements coordinants de type 8-hydroxyquinoléine.

Après un résumé de la littérature concernant les propriétés photophysiques des porphyrines, leur utilisation pour la sensibilisation de l'émission des lanthanides et les propriétés de coordination des 8-hydroxyquinoléines, un bref historique des résultats antérieurs obtenus au laboratoire est donné. Puis, les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse portant sur des complexes monoporphyriniques possédant deux ligands 8-hydroxyquinoléine sont présentés et discutés.

1.3. Généralités sur les propriétés photophysiques des porphyrines

1.3.1. Absorption et émission

Les bandes d'absorption d'une porphyrine sont dues à des transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$. Le spectre d'absorption classique (**figure 5**) d'une porphyrine se décompose en deux parties :

- la bande de Soret, aux alentours de 420 nm. Il s'agit d'une bande d'absorption intense ($\epsilon \approx 2 \text{ à } 4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) qui correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$,
- les bandes Q sur la plage 500-700 nm qui correspondent à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Elles sont au nombre de quatre pour les bases libres et de deux pour les porphyrines métallées.

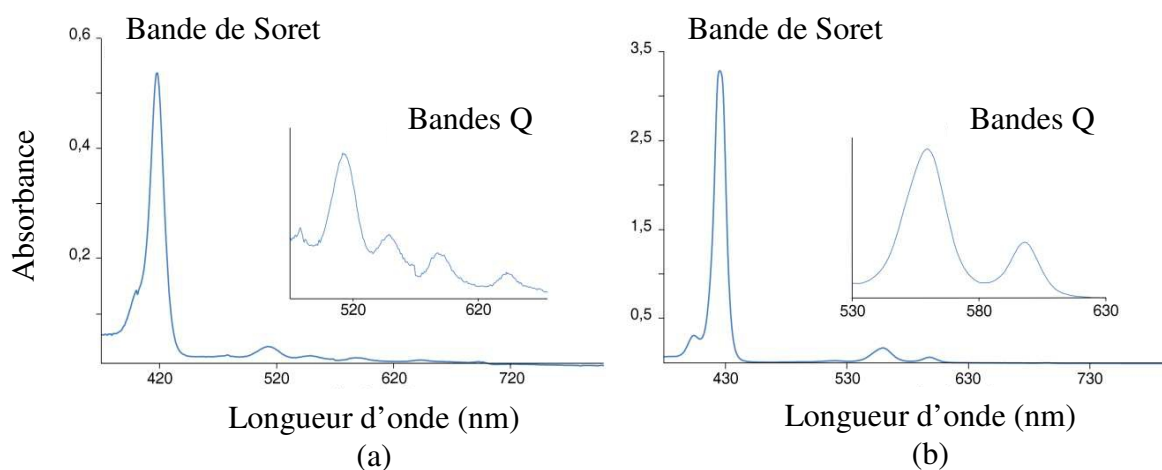


Figure 5- Spectre d'absorption de la 5,10,15,20-méso-tétraphénylporphyrine (TPP) (a) et de la 5,10,15,20-méso-tétraphénylporphyrinato Zn(II) (ZnTPP) (b) (CH_2Cl_2 , RT)

Lorsqu'une porphyrine est à l'état excité suite à l'absorption d'un photon plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu (**figure 6**) :

- une conversion interne (IC) ou désexcitation non-radiative, c'est-à-dire une désexcitation sans émission de lumière et sans changement de spin. L'énergie est dissipée par dégagement de chaleur ou par vibration des liaisons,
- un transfert vers l'état triplet T_1 appelé croisement inter-système (ISC). L'état triplet peut à son tour se désexciter de façon radiative ou non,
- une désexcitation radiative (avec émission de lumière), pour une transition $S_n \rightarrow S_0$ on parle de fluorescence et pour $T_n \rightarrow S_0$ on parle de phosphorescence.

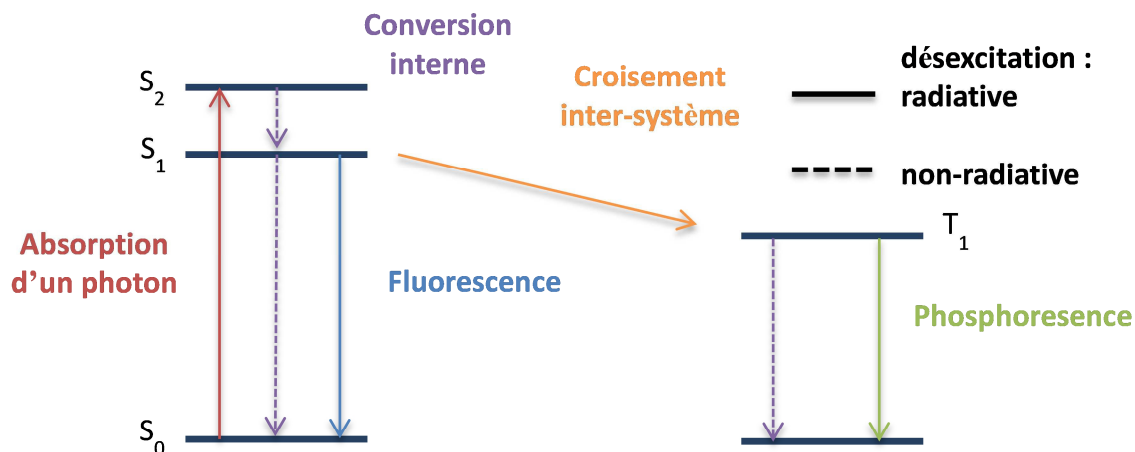


Figure 6 - Diagramme d'énergie d'une porphyrine

Les états triplet ont en général des temps de vie relativement longs (de l'ordre de la microseconde à la milliseconde), ils sont donc très sensibles aux processus de désactivation non radiatifs, notamment l'annihilation triplet-triplet, et sont de ce fait sensibles à la présence d'oxygène.

1.3.2. La porphyrine comme antenne

Le mécanisme généralement admis^[14, 17] pour la sensibilisation de l'émission dans le proche-infrarouge d'un lanthanide met en jeu l'état triplet de la porphyrine (**figure 7**). Néanmoins, pour certains systèmes la possibilité d'un mécanisme de transfert *via* l'état singlet du chromophore vers le lanthanide est également observée^[18-21].

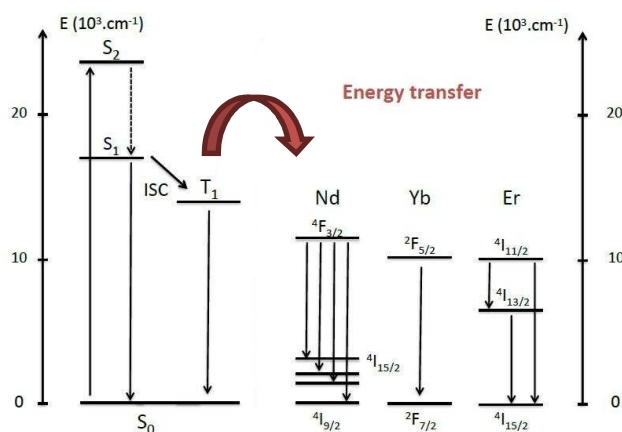


Figure 7 – Diagramme de Jablonski des niveaux énergétiques des lanthanides et du chromophore porphyrinique

L'efficacité du processus est quantifiée *via* le rendement quantique. Il y a quatre paramètres à prendre en compte lors de l'étude d'un système porphyrine-lanthanide, Po-Ln (**figure 8**) :

- Φ_{VIS} : le rendement quantique d'émission dans le visible mesurant l'efficacité de l'émission centrée sur la porphyrine ($\text{Po}^* \rightarrow \text{Po}$). L'étude de la diminution de Φ_{VIS} après métallation du ligand avec un lanthanide permet de donner un indice sur la nature du mécanisme de transfert de la porphyrine vers le lanthanide ainsi que de son efficacité,
- η_{sens} : l'efficacité de la sensibilisation qui décrit la part d'énergie reçue par l'antenne qui est transférée au lanthanide ($\text{Po}^* \rightarrow \text{Ln}^*$),
- Φ_{Ln} : le rendement quantique intrinsèque du lanthanide, qui reflète la capacité qu'a le lanthanide à se désexciter radiativement ($\text{Ln}^* \rightarrow \text{Ln}$), il peut être approximé grâce à la mesure du temps de vie d'émission du lanthanide,
- Φ_{NIR} : le rendement quantique d'émission dans le proche-infrarouge traduisant l'efficacité globale du système ($\text{Po}^* \rightarrow \text{Ln}$), Φ_{NIR} est le produit du rendement quantique intrinsèque et de l'efficacité de la sensibilisation.

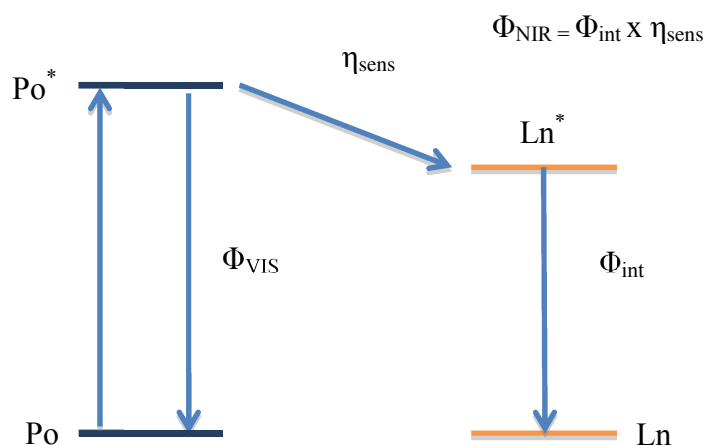


Figure 8 – Rendements quantiques

Φ_{VIS} et Φ_{NIR} sont calculés à l'aide d'une référence absorbant et émettant dans la même gamme de longueurs d'onde que le système étudié, et possédant un rendement quantique connu et du même ordre de grandeur que les rendements quantiques des complexes étudiés.

1.4. Systèmes à base de porphyrines

Ces macrocycles ont 12 positions (4 positions *méso* et 8 positions β -pyrroliques) pouvant être fonctionnalisées dans le plan ou perpendiculairement au plan de la porphyrine. De plus,

ces chromophores possèdent une cavité au sein de laquelle il est possible d'inclure un métal (**figure 9**).

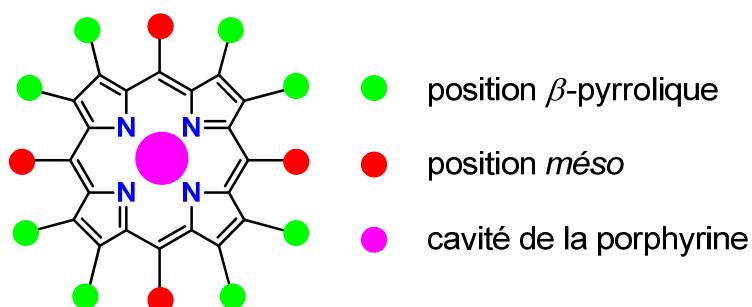


Figure 9 – Positions fonctionnalisables dans une porphyrine

Les complexes monoporphyriques à base de lanthanides décrits dans la littérature peuvent être classés en deux catégories suivant l'implication **(a)** ou non **(b)** des azotes pyrroliques dans la sphère de coordination du lanthanide (**figure 10**). Une troisième catégorie concerne les complexes sandwich^[22-23] bisporphyriques **(c)**, mais celle-ci ne sera pas présentée dans ce manuscrit car elle ne permet pas la sensibilisation de l'émission des lanthanides dans le proche-infrarouge. En effet les complexes bisporphyriques absorbent dans le proche-infrarouge^[24] et sont de ce fait sujet à des phénomènes d'auto-absorption.

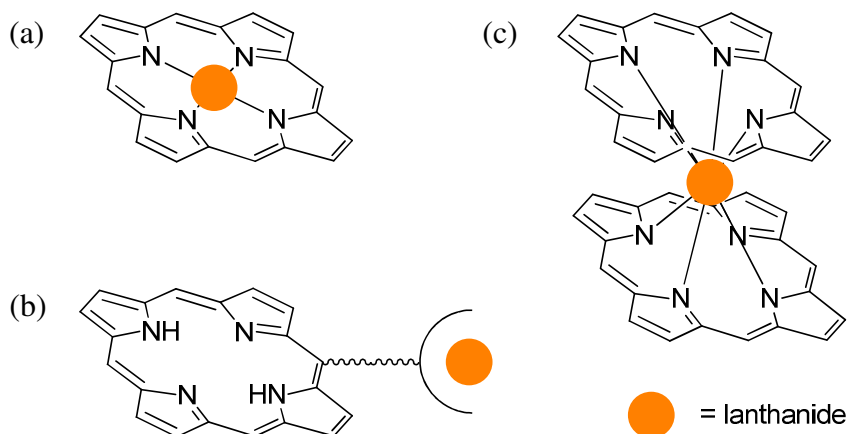


Figure 10 – Différents systèmes porphyrine-lanthanide décrits dans la littérature

1.4.1. Complexes monoporphyriques de lanthanides (PoLn)

Il existe de nombreux exemples de complexes monoporphyriques **PoLn** coordonnant un lanthanide. Dans ces complexes la sphère de coordination du lanthanide est complétée par des molécules de solvant, des halogénures et/ou un ligand bidentate ou tridentate.

Le premier exemple de porphyrine métallée avec un lanthanide, **Ln[(TPP)(acac)]**, a été synthétisé en faisant réagir la 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine **TPP** avec un acétylacétonate

de lanthanide $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans du 1,2,4 trichlorobenzène (TCB) à reflux (**figure 11**). En solution, la sphère de coordination peut être complétée par une molécule de solvant^[25]. Cette synthèse a d'abord été décrite pour la métallation à l'euporium^[26], puis étendue à l'ensemble des lanthanides quelques années plus tard^[27]. Ces composés monporphyriniques sont capables de sensibiliser l'émission des lanthanides, les rendements quantiques intrinsèques estimés pour ces complexes sont de l'ordre de 0.1 à 1%^[28]

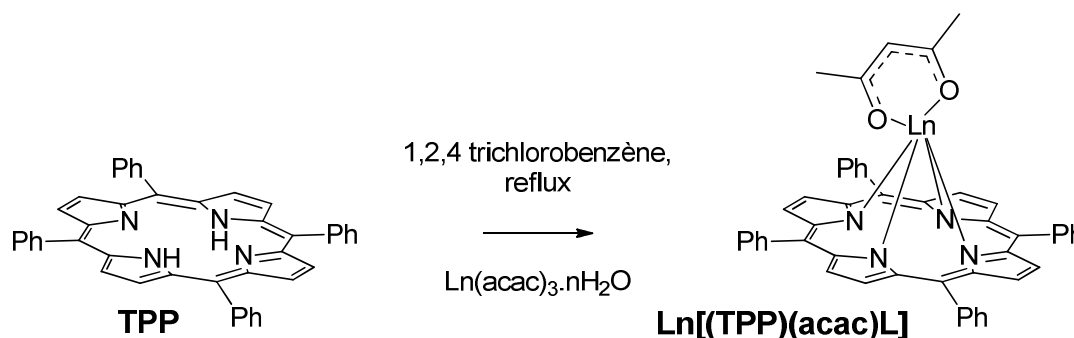


Figure 11 – Synthèse de $\text{Ln}[(\text{TPP})(\text{acac})\text{L}]$ ^[26-27]

Afin d'éviter la coordination de solvant et d'optimiser le transfert d'énergie vers le lanthanide, des complexes PoLn à base de ligands tridentates ont été développés dans les années 2000. Deux familles de complexes avec des ligands sont largement décrites : la première à base de trispyrazolylborate (TPB) et la seconde à base de cyclopentadiényltris (dialkoxyphosphito)cobaltate (L_RCo). Les complexes $\text{Ln}[(\text{TPP})(\text{TPB})]$ ^[29] et $\text{Ln}[(\text{TPP})(\text{L}_R\text{Co})]$ ^[29-30] peuvent être obtenus en faisant réagir le complexe $\text{Ln}[(\text{TPP})(\text{X})_n]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou une molécule de solvant) avec un équivalent de NaTPB ou de L_RCo (**figure 12**).

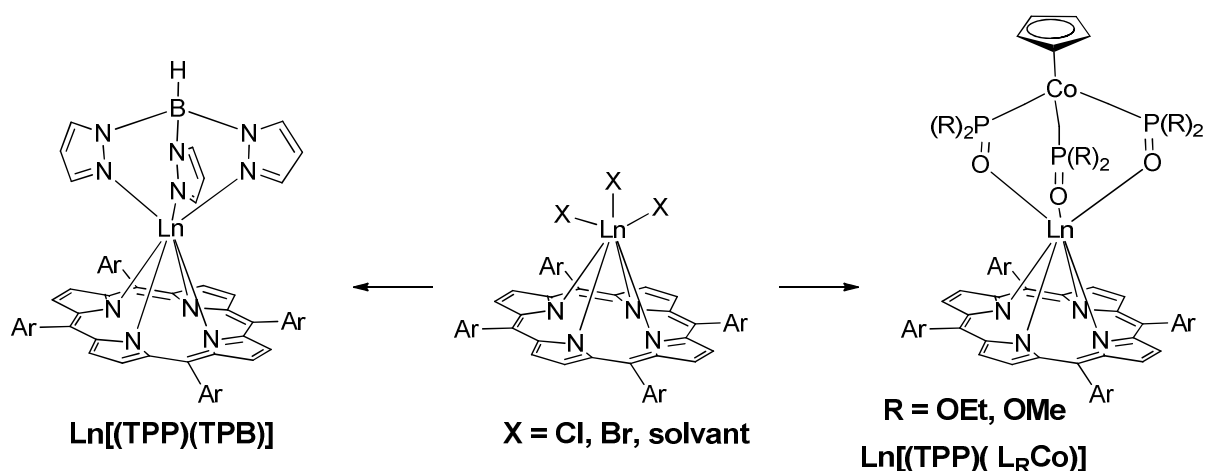


Figure 12 - Synthèses de $\text{Ln}[(\text{Po})(\text{TPB})]$ et $\text{Ln}[(\text{Po})(\text{L}_R\text{Co})]$ ^[29-30]

Concernant l'émission dans le proche-infrarouge, le rendement quantique d'émission dans le proche-infrarouge Φ_{NIR} de **Er[(TPP)(acac)]** est de 0.04 %^[31], et il double lorsque les protons β -pyrroliques sont remplacés par des bromes. Les meilleurs rendements quantiques sont obtenus lorsqu'un ligand tridentate complète la sphère de coordination du lanthanide, empêchant ainsi la coordination de molécules de solvant. Les rendements quantiques d'émission de **Ln[(TPP)(L_{OEt}Co)]** et de **Ln[(TPP)(TBP)]**^[29] sont donnés dans le **tableau 1**.

LnPo	Yb	Nd	Er
Ln[(TPP)acac]	/	/	0.04 %
Ln[(TPP)(L_{OEt}Co)]	2.4 %	0.20 %	0.10 %
Ln[(TPP)(TBP)]	3.2 %	0.24 %	0.09 %

Tableau 1 - Rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge de complexes à base de lanthanides

Un système possédant quatre ligands triazole orientés du même côté du plan de la porphyrine a été décrit très récemment^[32]. Le macrocycle porphyrinique ainsi que les quatre triazoles forment une cavité pré-organisée au sein de laquelle il est possible d'insérer un lanthanide (**figure 13**). Lorsque la bande de Soret (442 nm) du complexe **triazole-Er** est excitée, l'émission de l'Erbium est observée dans le proche-infrarouge (1530 nm), néanmoins aucune mesure de rendement quantique d'émission n'a été reportée.

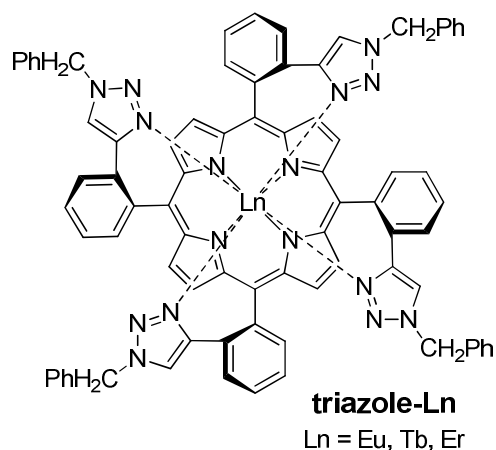


Figure 13 – Porphyrine avec quatre ligands triazole orientés de façon convergente^[32]

1.4.2. Lanthanide hors de la porphyrine

Les exemples de systèmes où le lanthanide n'est pas coordonné directement par la porphyrine sont plus rares. Une des raisons est probablement le fait que l'obtention de telles entités nécessite en général des procédures synthétiques beaucoup plus longues. Ce type de système a néanmoins l'avantage de pouvoir inclure un métal du bloc d dans la cavité de la porphyrine et ainsi moduler la nature et l'énergie des niveaux excités de la porphyrine

impliqués dans le processus. En effet, des travaux d'Harriman^[33-35] et de Gouterman^[36] ont montré que la nature du métal présent dans le macrocycle porphyrinique influence ses propriétés d'émission. En effet, les porphyrines non métallées ou les complexes monoporphyriniques de zinc sont en général fluorescents (émission *via* l'état singulet), alors que les porphyrines métallées avec des atomes plus lourds (palladium, platine, or) seront phosphorescentes (émission *via* l'état triplet).

Le premier exemple du genre fut décrit en 2000 par Beeby et *al.*^[37], où le complexe d'ytterbium est composé d'un cyclène chiral (ligand octadentate) connecté à une porphyrine au palladium *via* une position β -pyrrolique (**figure 14**). Lorsque la porphyrine est excitée aux alentours de 530 nm (bandes Q), l'émission de l'ytterbium est observée à 980 nm, néanmoins aucune mesure de rendement quantique d'émission n'a été reportée pour ce composé.

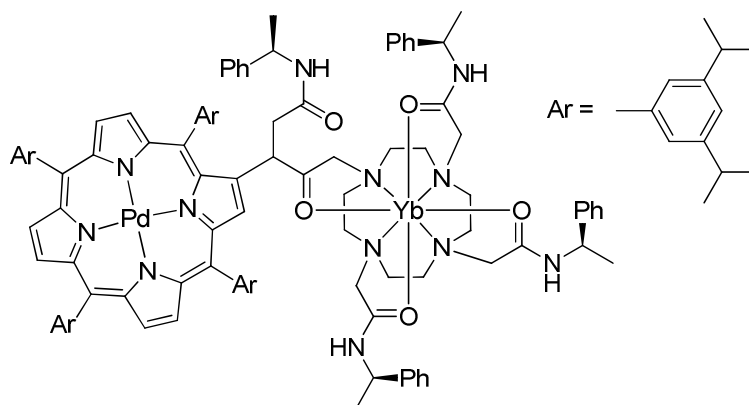


Figure 14 - Complexe porphyrinique lié à un complexe d'ytterbium^[37]

Un complexe similaire^[38] a été synthétisé en introduisant un ligand de type acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) ou acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) *via* une jonction amide sur l'un des phényles en position *méso* (**figure 15**). L'émission de l'ytterbium est observée après excitation de la porphyrine, le passage de EDTA à DTPA conduit à une légère augmentation de l'intensité de l'émission dans le proche-infrarouge car l'ion lanthanide est mieux protégé de la coordination de molécules de solvant. La métallation de l'antenne par du zinc conduit à une diminution de l'émission dans le proche-infrarouge. Cette extinction peut être expliquée par le fait que pour ce système, la sensibilisation de l'émission de lanthanide a lieu *via* l'état triplet de l'antenne. Le zinc favorise la fluorescence, la métallation de la porphyrine dépeuple l'état triplet de l'antenne et le transfert d'énergie vers le lanthanide n'est plus possible.

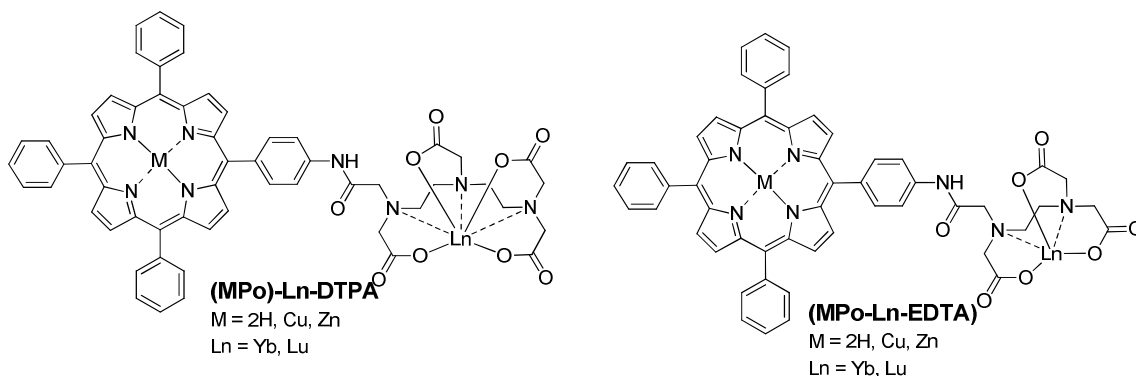


Figure 15 - Complexe porphyrinique avec un ligand DTPA ou EDTA^[38]

Un autre exemple met en jeu des dendrimères^[39] (figure 16). Le système se compose de trois porphyrines de platine coordonnées à un ion erbium *via* des carboxylates présents à la périphérie de la porphyrine. La sphère de coordination de l'erbium est complétée par une terpyridine pour $\text{Er}(\text{Pt-Po})_3(\text{terpy})$ ou par trois molécules d'eau pour $\text{Er}(\text{Pt-Po})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[40].

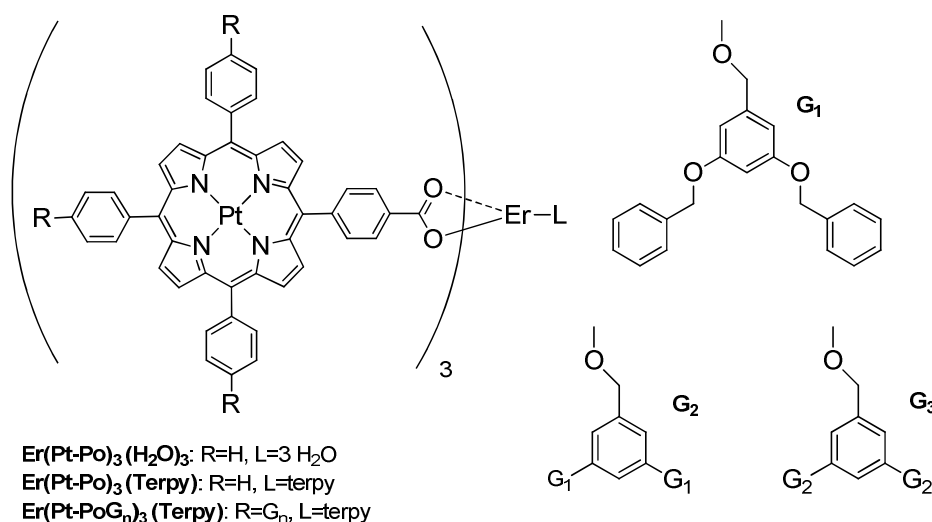


Figure 16 – Porphyrines fonctionnalisées par des dendrimères et coordiant de l'erbium^[40]

Lorsque le système est excité à 430 nm, une émission à 1525 nm est observée. L'émission dans le proche-infrarouge est multipliée par 6 lorsque les trois molécules d'eau sont remplacées par une terpyridine, et elle est multipliée par 2 (n=1), 3,5 (n=2) et 20 (n=3) en passant de $\text{Er}(\text{Pt-Po})_3(\text{terpy})$ à $\text{Er}(\text{Pt-PoG}_n)_3(\text{terpy})$. Les dendrimères ne participent pas à la sensibilisation de l'erbium mais protègent le complexe de l'environnement extérieur, ce qui explique l'augmentation de l'émission dans le proche-infrarouge lorsque la taille du dendron augmente.

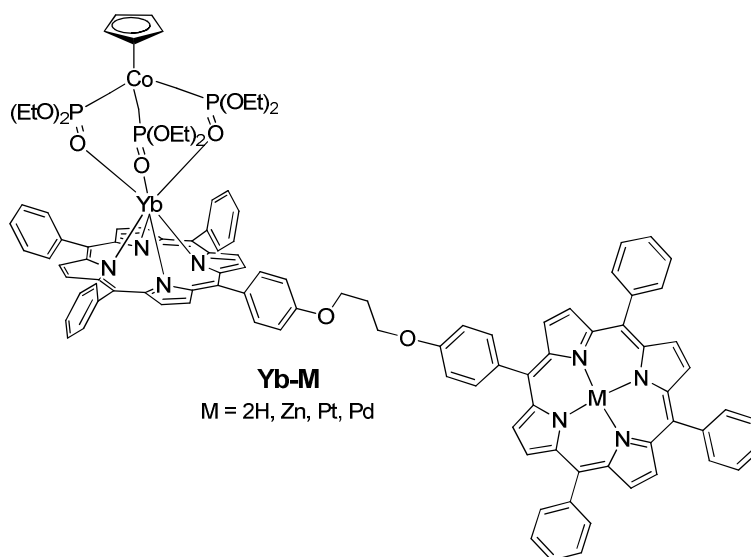


Figure 17 – Systèmes utilisant deux porphyrines en tant qu’antennes dont une en tant que ligand^[41]

Le dernier exemple^[41] est à mi-chemin entre les stratégies (a) et (b) décrites en **figure 4**. Le système est composé d’une porphyrine **Yb[(TPP)(L_{OEt}Co)]** et d’une métalloporphyrine. Les deux macrocycles sont connectés *via* un des phényles-*méso* par une chaîne flexible (**figure 17**).

Les deux macrocycles porphyriniques font office d’antennes. Notons que l’efficacité du transfert est plus importante lorsque la porphyrine est métallée au palladium ou au platine. Ceci peut s’expliquer par le fait que le croisement inter-système (passage de l’état singulet à l’état triplet) est favorisé pour les porphyrines métallées avec du palladium ou du platine (effet de l’atome lourd^[42]).

1.5. Systèmes à base de quinoléines

1.5.1. Ligands indépendants

La chimie des 8-hydroxyquinoléines est très riche. Ces composés furent utilisés pour la solubilisation et l’extraction d’ions métalliques trivalents^[43] (notamment Al^{III}). Plus récemment, les quinoléines furent utilisées pour préparer des complexes luminescents de lanthanides^[7, 44]. Pour ces complexes, il est possible d’optimiser les processus radiatifs par l’introduction d’halogènes à la périphérie des quinoléines^[45]. De plus, l’introduction de groupes fonctionnels permet de moduler les propriétés du ligand. En effet, la fonctionnalisation de quinoléines par des substituants riches en densité électronique permet de

diminuer l'énergie des états excités de l'antenne et l'utilisation de substituants pauvres en électrons permet de les augmenter^[46].

Il fut longtemps admis^[47] que les complexes à base de lanthanides et d'hydroxyquinoléines étaient neutres et adoptaient une stœchiométrie $\text{Ln}(\text{QO})_3$. Les travaux de Van Deun et *al.*^[48] ont démontré que l'utilisation de 8-hydroxyquinoléines substituées conduit généralement à la formation d'un mélange de complexes adoptant différentes stœchiométries. Selon la nature du ligand et les conditions de réaction, il est possible d'isoler des complexes possédant des stœchiométries ligand/métal (4/1) (**figure 18**) (6/2) et (8/3).

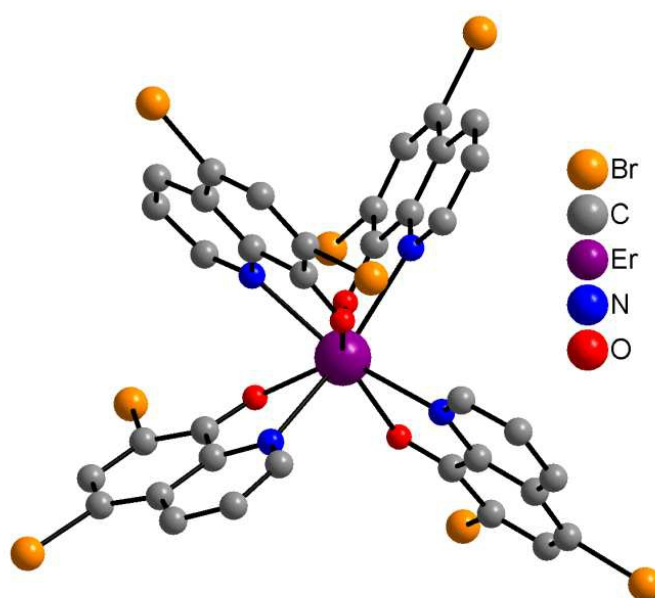


Figure 18 - Complexe Er(III) coordonné par quatre hydroxyquinoléines adoptant une stœchiométrie ligand/métal (4/1)^[48]

L'introduction de groupements encombrants à la périphérie des quinoléines permet également de moduler la stœchiométrie du complexe formé. Albrecht et *al.*^[45] ont montré que l'utilisation de ligands 8-hydroxyquinoléines fonctionnalisés par une diéthylamide en position 2 permettait de contrôler la stœchiométrie tout en évitant la coordination de molécules d'eau ou de solvant (**figure 19**).

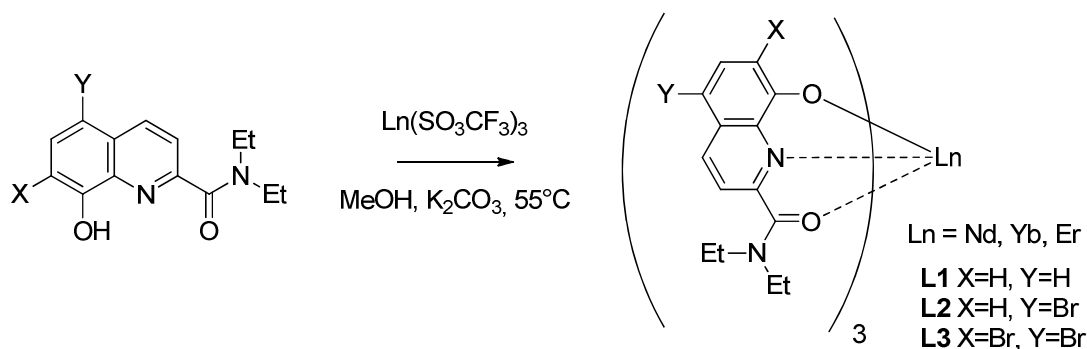


Figure 19 – Synthèse d'un complexe avec un ratio ligand/métal (3/1)^[45]

Les propriétés de luminescence dans le proche-infrarouge de ces complexes ont été mesurées en phase solide (**tableau 2**). Celles-ci dépendent du lanthanide et peuvent être optimisées par l'introduction d'halogènes en position 5 et 7.

Ligand	Nd	Er	Yb
L1	0.14%	0.012%	0.56%
L2	0.23%	0.021%	0.60%
L3	0.40%	0.033%	1.40%

Tableau 2 - Rendements quantiques des complexes LnL₃ (21°C, phase solide, $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{-}400\text{ nm}$)

1.5.2. Ligands pré-organisés

La synthèse de ligands pré-organisés contenant plusieurs hydroxyquinoléines a également été décrite (**figure 20**). L'utilisation de dimère d'hydroxyquinoléine^[49] **L4** ou bien de trois hydroxyquinoléines connectées à un tripode^[50] **L5** permet la formation d'une cage autour de l'ion. Ceci permet de protéger le lanthanide de la coordination de molécules de solvant.

Ligand	Nd	Er	Yb
L5	0.10 %	0.043 %	0.60 %

Tableau 3 - Rendements quantiques des complexes LnL₄

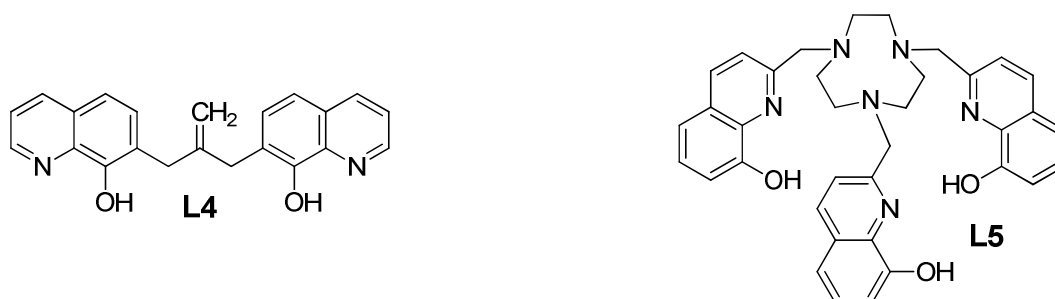


Figure 20 – Exemple de ligands pré-organisés à base de 8-hydroxyquinoléines^[49-50]

Néanmoins, dans ce type de systèmes, la quinoléine joue à la fois le rôle de ligand et d'antenne ce qui oblige à exciter le système dans l'UV.

2. Historique et porphyrines ciblées

La synthèse d'un émetteur dans le proche-infrarouge basé sur une porphyrine substituée par quatre ligands bidentates est une thématique de recherche étudiée au laboratoire depuis plus d'une dizaine d'années.^[51-53] Le système étudié à l'origine était basé sur la fonctionnalisation d'une porphyrine par quatre ligands bidentates. Celui-ci a ensuite été étendu à une porphyrine fonctionnalisée par deux ligands bidentates.

2.1. Porphyrines fonctionnalisées par 4 ligands bidentates

La première stratégie adoptée fut la synthèse de porphyrines possédant quatre ligands bidentates (**figure 21**) orientés de façon convergente au-dessus du macrocycle porphyrinique. Les quatre ligands devraient ainsi compléter la sphère de coordination du lanthanide et former une cavité pré-organisée dans laquelle il devrait être possible d'inclure un lanthanide (en bleu). De plus, la cavité de la porphyrine restant libre, il doit être possible d'y introduire un métal du groupe d (en jaune). Dans ce type d'assemblage, la distance entre l'émetteur et le chromophore est de l'ordre de 5 Å ce qui est suffisamment proche pour permettre un transfert efficace. La présence de quatre ligands bidentates doit permettre de protéger le lanthanide de la coordination de molécules de solvant et ainsi d'optimiser le rendement quantique du système.

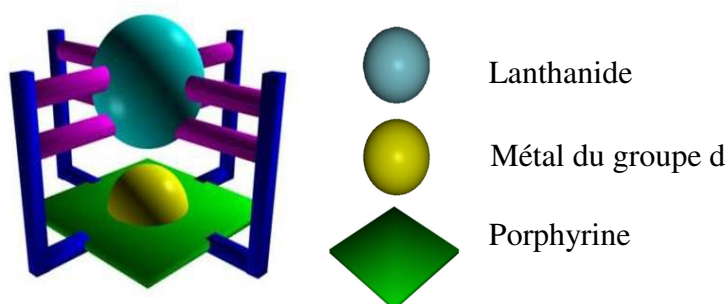


Figure 21 – Représentation schématique de la porphyrine avec 4 ligands bidentates

L'accès à une telle entité nécessite le positionnement convergent des quatre ligands bidentates au-dessus du plan de la porphyrine. Pour ce faire il faut mettre à profit le phénomène d'atropoisomérisation lié à la présence de substituants volumineux en *ortho* des phényles des *méso*-arylporphyrines.

En effet, lorsqu'une porphyrine possède des substituants volumineux en position *ortho* des phényles, il n'y a pas de libre rotation possible du phényle autour de la liaison $C_{\text{hypso}}-C_{\text{méso}}$

à température ambiante. Le substituant *ortho* se trouve alors soit au-dessus du plan de la porphyrine (α) soit en dessous du plan (β). Une porphyrine possédant quatre phényles-*méso* avec des substituants volumineux en position *ortho* va donc présenter quatre atropoisomères (**figure 22**) en proportions statistiques.

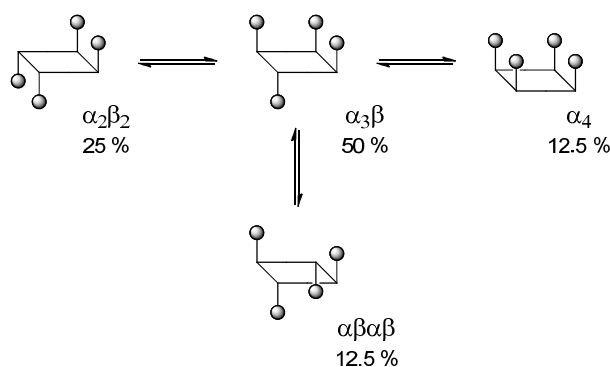


Figure 22 – Représentation du mélange statistique des différents atropoisomères

Concernant la porphyrine *méso*-tétra-(*o*-aminophenyl) $\text{Po}(\text{NH}_2)_4$, Collman^[54-55] a démontré qu'il était possible de déplacer l'équilibre vers l'atropoisomère α_4 le plus polaire (que nous appellerons $\alpha_4\text{NH}_2$). Par conséquent, il est possible d'isoler cet atropoisomère avec 80 % de rendement. Cette porphyrine a servi de précurseur aux systèmes obtenus au laboratoire et décrits ci-dessous.

2.1.1. Porphyrine $\alpha_4\text{CatOH}$

La première stratégie envisagée au laboratoire ciblait une porphyrine fonctionnalisée par quatre catéchols^[51-52, 56] (**figure 23**).

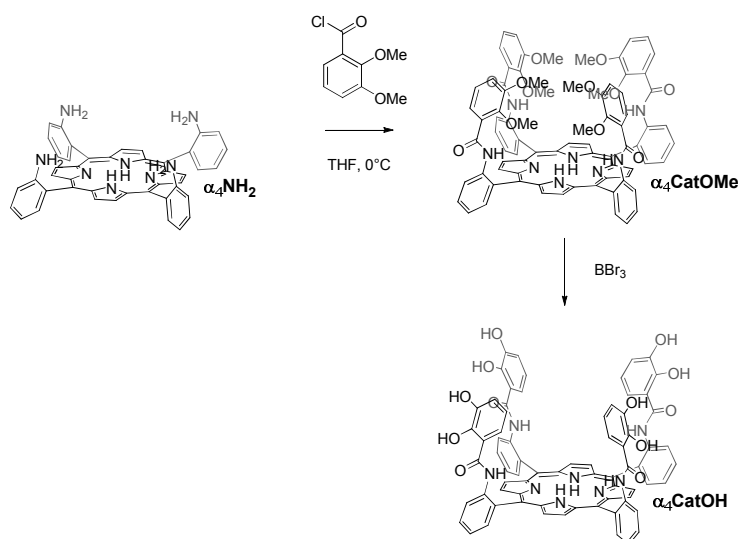


Figure 23 - Synthèse de $\alpha_4\text{Cat-OH}$

La porphyrine $\alpha_4\text{CatOMe}$ est synthétisée en faisant réagir l'atropoisomère $\alpha_4\text{NH}_2$ avec du chlorure de 2,3-diméthoxybenzoyle à 0 °C afin d'éviter la formation d'un mélange d'atropoisomères. Ensuite $\alpha_4\text{CatOH}$ est obtenue par déprotection des catéchols par du BBr_3

Malheureusement toutes les tentatives de métallation avec un lanthanide conduisent à la formation d'espèces insolubles. Il est probable que la densité de charge soit trop importante après déprotonation (-8) conduisant à une orientation divergente des catécholates, ce qui conduit à la formation d'oligomères.

2.1.2. Porphyrine $\alpha_4\text{QOH}$

Dans le but de diminuer la densité de charge après déprotonation du ligand, la synthèse de porphyrines tétra-substituées par des ligands 8-hydroxyquinoléines^[53, 57-58] a été effectuée.

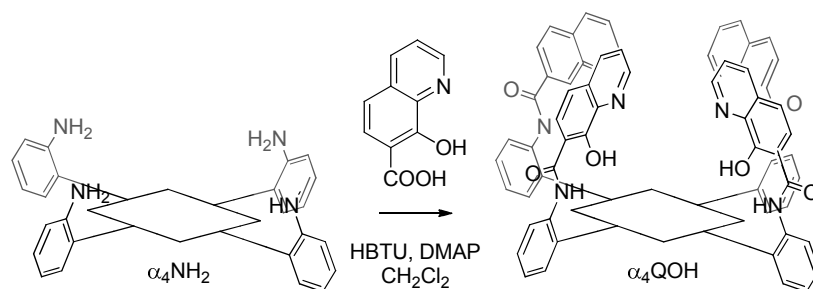


Figure 24 - Synthèse de $\alpha_4\text{QOH}$

De nombreux essais de couplage ont été effectués. Au final, la porphyrine ciblée $\alpha_4\text{QOH}$ a été obtenue en effectuant un couplage peptidique (figure 24). L'accès à la porphyrine $\text{Pd}\alpha_4\text{QOH}$ est possible selon la même méthode à partir du complexe $\text{Pd}\alpha_4\text{NH}_2$ (figure 25)

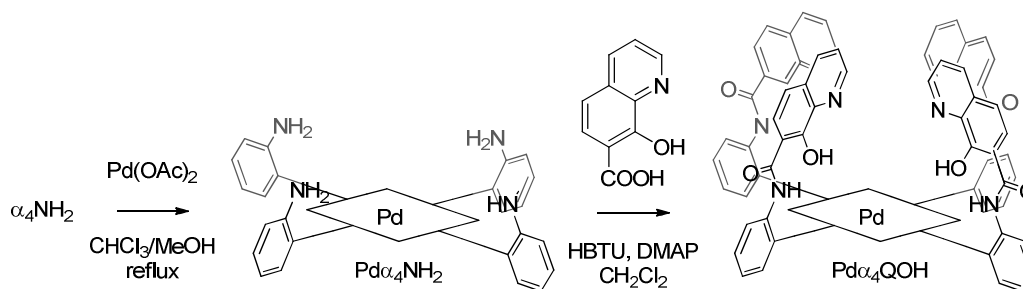


Figure 25 - Synthèse de $\text{Pd}\alpha_4\text{QOH}$

L'introduction d'un lanthanide dans la cavité formée par les quatre ligands chélatants a été effectuée avec un équivalent de $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) comme base. Le TBAOH permet la génération d'un contre-ion TBA^+ qui aura pour effet d'augmenter la solubilité du complexe formé dans les solvants

organiques. Les complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_4\text{QO})]$ et de $\text{TBA}[\text{Ln-Pd}(\alpha_4\text{QO})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ et Nd) (**figure 26**) ont ainsi été synthétisés avec des rendements de 52 à 77 % (**tableau 4**).

	$\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_4\text{QO})]$	$\text{TBA}[\text{Ln-Pd}(\alpha_4\text{QO})]$
Y	52 %	/
La	61 %	77 %
Nd	65 %	55 %

Tableau 4 – Rendements de synthèse des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_4\text{QO})]$ et $\text{TBA}[\text{Ln-Pd}(\alpha_4\text{QO})]$

Les complexes de lanthane sont moins stables en solution que les complexes de néodyme, une démétallation de la porphyrine est rapidement observée en solution. Les tentatives de métallation avec l'ytterbium semblent conduire à la formation d'un dimère.

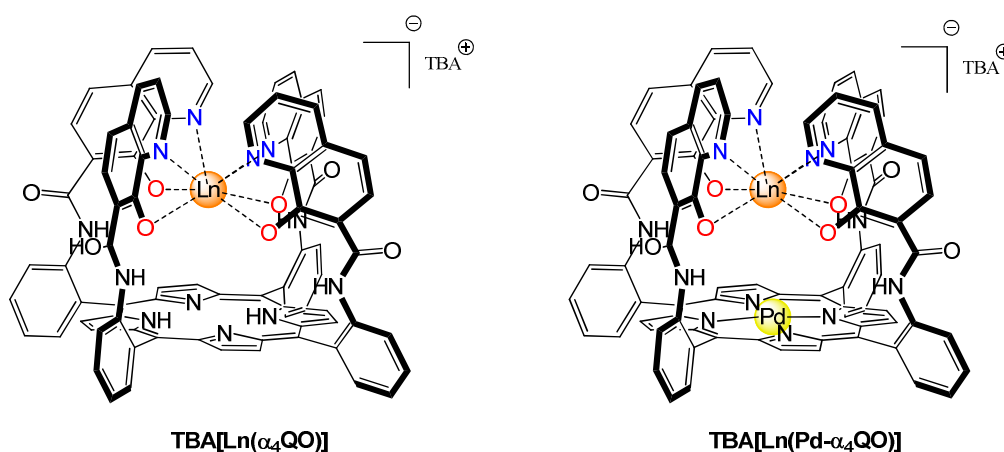


Figure 26 – Complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_4\text{QO})]$ et $\text{TBA}[\text{Ln-Pd}(\alpha_4\text{QO})]$

Les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge de $\text{TBA}[\text{Nd}(\alpha_4\text{QO})]$ et $\text{TBA}[\text{Nd-Pd}(\alpha_4\text{QO})]$ ont été mesurés en collaboration avec le laboratoire du Professeur L. De Cola. Ils sont respectivement de $0,4 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-4}$ ce qui est comparable aux systèmes décrits dans la littérature ($2 \cdot 10^{-3}$ pour $\text{Nd}[(\text{TPP})(\text{LOEtCo})]^{[29]}$, $1,6 \cdot 10^{-4}$ pour un système utilisant une BODIPY pour sensibiliser l'émission du néodyme^[59])

L'étude du mécanisme de transfert a permis de montrer que la sensibilisation de l'émission du néodyme a lieu majoritairement *via* l'état singulet de la porphyrine.

2.2. Porphyrines fonctionnalisées par 2 ligands bidentates

Afin d'augmenter la stabilité des complexes et de tenter d'améliorer les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge, la synthèse de porphyrines possédant deux ligands 8-hydroxyquinoléines orientés de façon convergente a été effectuée^[53]. Dans ce cas, le lanthanide serait coordonné par les ligands bidentates et la sphère de coordination du métal

serait complétée par les azotes pyrroliques. Il devrait en résulter une plus grande stabilité du complexe ainsi qu'une plus grande proximité entre l'antenne et le lanthanide, ce qui devrait améliorer l'efficacité du transfert.

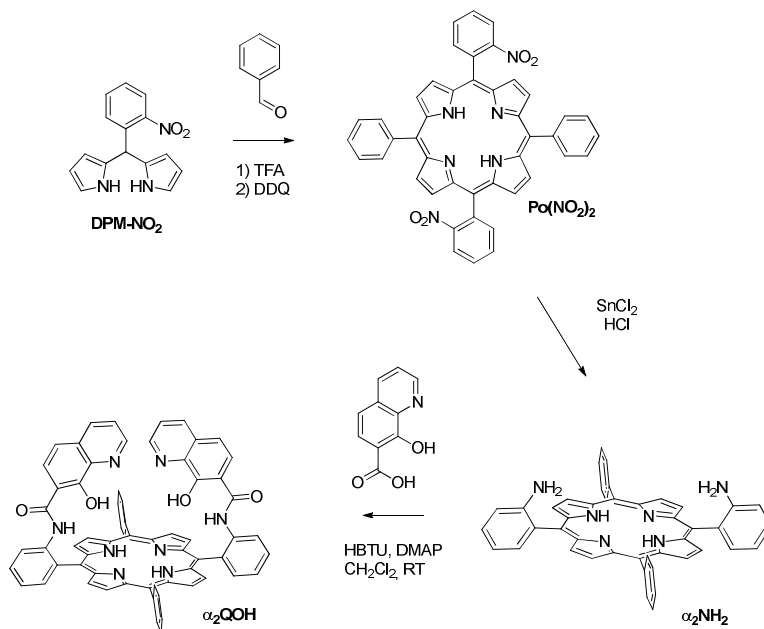


Figure 27 – Synthèse de la porphyrine $\alpha_2\text{QOH}$

La porphyrine $\text{Po}(\text{NO}_2)_2$ a été synthétisée en faisant réagir le dipyrrométhane DPM-NO_2 ^[60] avec un équivalent de benzaldéhyde en présence de TFA avec un rendement de 18 %. $\text{Po}(\text{NO}_2)_2$ est ensuite réduit par du chlorure stanneux dans de l'acide chlorhydrique chaud pour donner un mélange de deux atropoisomères $\alpha\beta\text{NH}_2$ et $\alpha_2\text{NH}_2$ qui sont séparés par colonne chromatographique. $\alpha_2\text{NH}_2$ est isolé avec un rendement de 30 %. Enfin les groupements 8-hydroxyquinoléines sont introduits à température ambiante par un couplage peptidique avec un rendement de 89 % pour conduire au ligand $\alpha_2\text{QOH}$ (figure 27).

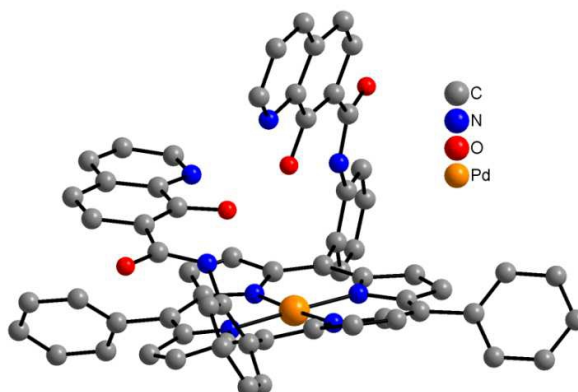


Figure 28 – Structure par diffraction des Rayons X de $\text{Pd}\alpha_2\text{QOH}$

Le composé **Pd α_2 QOH** est obtenu par métallation au palladium du précurseur **α_2 NH $_2$** avant l'introduction des 8-hydroxyquinoléines. La structure par diffraction des rayons X du ligand **Pd α_2 QOH** (**figure 28**) confirme l'orientation convergente des deux quinoléines et met en évidence la flexibilité du site de coordination formé par les deux 8-hydroxyquinoléines.

Des essais préliminaires de métallation avec de l'yttrium de **α_2 QOH** ont été effectués par Fabrice Eckes à la fin de sa thèse. Le complexe **TBA[Y(α_2 QO)]** a été synthétisé en se basant sur la voie de synthèse développée pour le complexe **TBA[Y(α_4 QO)]**. La porphyrine **α_2 QOH** est mise à réagir avec un équivalent de **Y(acac) $_3$.2H $_2$ O** et un équivalent de **TBAOH** pour conduire à la formation de **TBA[Y(α_2 QO)]** avec un rendement de 66 % (**figure 29**).

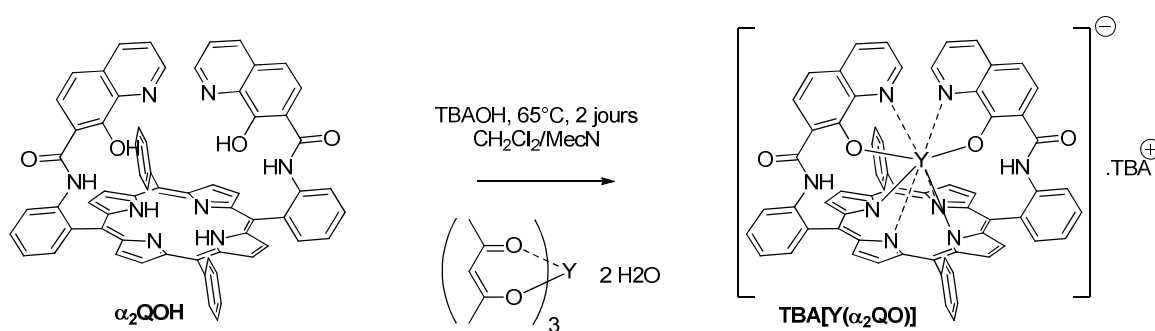


Figure 29 – Synthèse de TBA[Y(α_2 QO)]

Dans le cadre de ce travail de thèse, il m'a été proposé de poursuivre cette étude selon deux axes :

- la synthèse de ligands porphyriniques fonctionnalisés par des substituants de type oxamate. Cette étude est présentée dans le prochain paragraphe,
- la métallation de **α_2 QOH** par des Lanthanides et l'étude des propriétés de luminescence des complexes obtenus.

3. Porphyrines substituées par des oxamates

Les ligands ciblés **α_2 OxOH** et **α_4 OxOH** (**figure 30**) devraient permettre une plus grande proximité entre le chromophore et le lanthanide comparé aux systèmes précédents, ainsi qu'une diminution des possibilités de désexcitations non-radiatives *via* la vibration des liaisons C-H. Les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge devraient ainsi être améliorés pour cette nouvelle famille de complexes

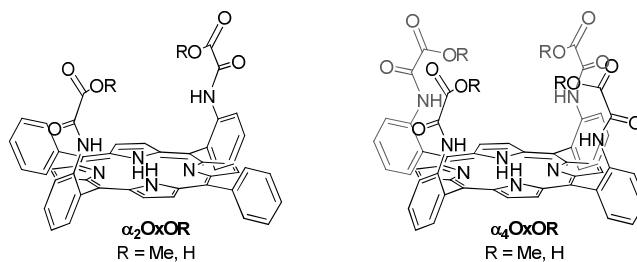


Figure 30 – Porphyrines $\alpha_4\text{OxOR}$ et $\alpha_2\text{OxOR}$

Le schéma de synthèse envisagé est inspiré des essais précédents à savoir l'utilisation de l'atropoisomère adéquat du précurseur $\text{Po}(\text{NH}_2)_n$ ($n = 2$ ou 4) (figure 31).

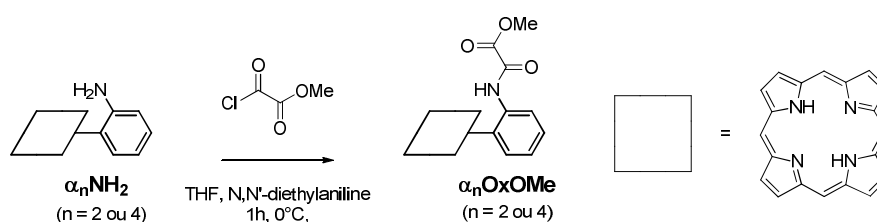


Figure 31 – Voie de synthèse envisagée pour la synthèse de porphyrines possédant des fonctions oxamates

3.1. Réactions avec l'aniline

Dans un premier temps, nous avons souhaité valider la stratégie synthétique en la testant sur de l'aniline avant de pouvoir l'étendre aux porphyrines $\alpha_2\text{NH}_2$ et $\alpha_4\text{NH}_2$. Afin d'éviter la formation de mélanges d'atropoisomères ou de porphyrines partiellement substituées, le couplage doit être effectué à 0°C avec des rendements quasi-quantitatifs.

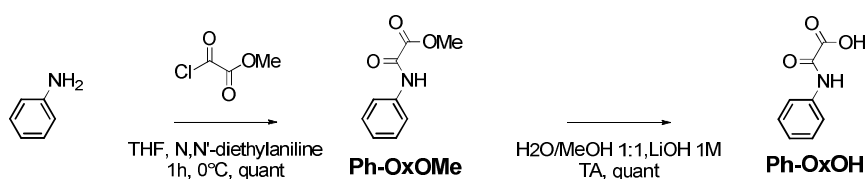


Figure 32 - Synthèse de Ph-OxOH

Le couplage entre une amine et un chlorure d'acide est généralement quasi-quantitatif, nous avons donc testé cette réaction en utilisant l'aniline et un chlorure d'acide commercial. Le méthyl-2-oxo-2-(phénylamino)acétate **Ph-OxOMe** a été obtenu quantitativement en faisant réagir de l'aniline avec un 1.1 équivalents de méthyl-2-chloro-2-oxoacétate et de la N,N'-diéthylaniline dans du THF distillé. **Ph-OxOMe** est ensuite saponifié avec une solution aqueuse 1M de LiOH dans un mélange eau/éthanol (1/1) pour donner **Ph-OxOH** quantitativement (figure 32).

3.2. Synthèse de porphyrines substituées par des oxamates

Le ligand $\alpha_4\text{OxOMe}$ (**figure 33**) a été synthétisé en utilisant la méthode mise au point sur l'aniline. Un équivalent de porphyrine $\alpha_4\text{NH}_2$ est mis à réagir avec 4.1 équivalents de méthyl-2-chloro-2-oxoacétate dans du THF à 0 °C pour donner la porphyrine $\alpha_4\text{OxOMe}$ avec un rendement de 91 %.

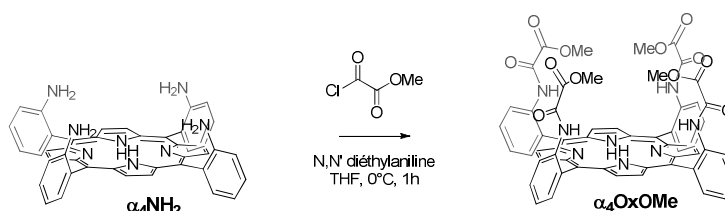


Figure 33 – Synthèse de $\alpha_4\text{OxOMe}$

La porphyrine $\alpha_4\text{OxOMe}$ a été caractérisée par RMN ^1H . L'apparition du signal des groupements méthoxy à 3.09 ppm sous la forme d'un singulet intégrant pour 12 protons permet de confirmer l'introduction des groupements ester d'oxamate. De plus, l'obtention d'un singulet intégrant pour huit protons à 8.79 ppm pour les protons β -pyrroliques confirme la formation d'un seul atropoisomère $\alpha_4\text{OxOMe}$. Des monocristaux du ligand ont été obtenus. Une étude structurale par diffraction des rayons X confirme l'orientation convergente des quatre substituants en position *ortho* des phényles (**figure 34**). Elle met en évidence la formation de liaisons hydrogène intra-bras entre le N-H de l'amide et le C-O de l'oxamate (distance N-O = 2.68 – 2.76 Å). Les oxygènes du groupement OMe se trouvent à une distance comprise entre 4.40 et 5.77 Å du plan moyen formé par les 24 atomes du macrocycle porphyrinique.

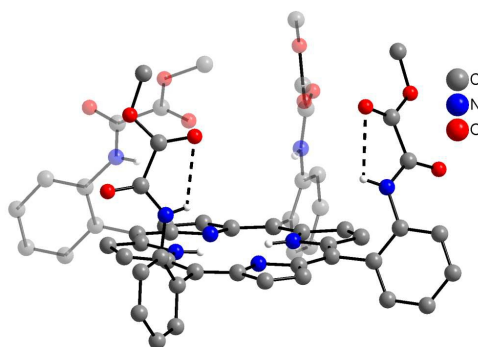


Figure 34 - Structure par diffraction des rayons X de $\alpha_4\text{OxOMe}$

De façon analogue, nous avons synthétisé le complexe $\alpha_2\text{OxOMe}$ possédant deux ligands bidentates à partir du précurseur $\alpha_2\text{NH}_2$. Dans ce cas, la chélation d'un lanthanide devrait

impliquer également les azotes pyrroliques permettant ainsi de rapprocher l'antenne de l'émetteur.

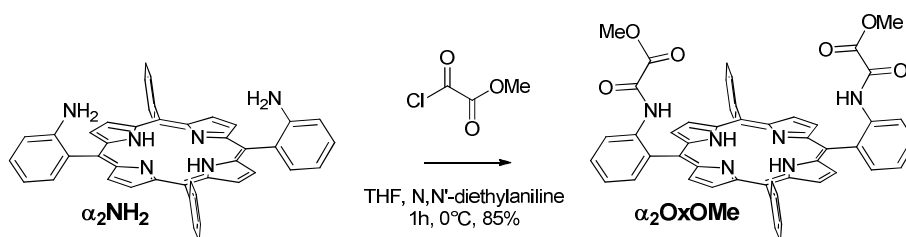


Figure 35 - Synthèse de $\alpha_2\text{OxOMe}$

Le ligand $\alpha_2\text{OxOMe}$ a été obtenu avec un rendement de 85 % (figure 35). La RMN ^1H permet de confirmer l'introduction de deux esters d'oxamate de façon convergente. Les protons β -pyrroliques apparaissent sous la forme de deux doublets.

3.3. Métallation

Nous avons ensuite étudié la métallation de ces deux ligands. Dans un premier temps, nous avons étudié la réactivité du ligand modèle **Ph-OxOH**. Lors de la réaction de **Ph-OxOH** avec 0.25 équivalent de $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (7/3) à reflux en présence de TBAOH, aucune réaction n'est observée. Par contre, l'utilisation de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec du TBAOH permet la formation du complexe ciblé $\text{TBA}[\text{Y}(\text{Ph-OxO})_4]$ avec un rendement de 75 % (figure 36).

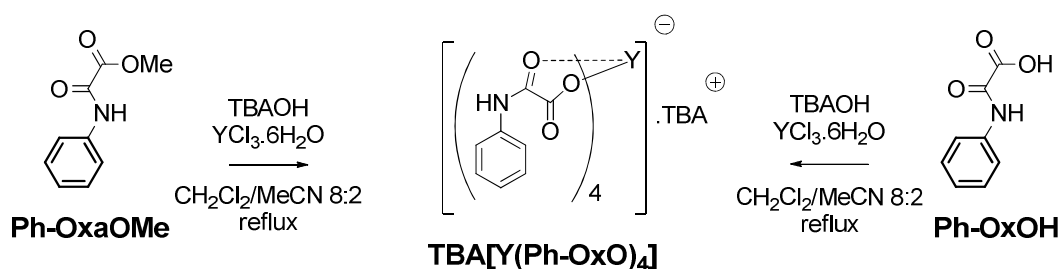


Figure 36 – Synthèse de $\text{TBA}[\text{Y}(\text{Ph-OxO})_4]$

Il est également possible d'effectuer la réaction à partir du dérivé estérifié **Ph-OxOMe** en réalisant la réaction de saponification *in situ*. En faisant réagir quatre équivalents de **Ph-OxOMe** en présence de 4 équivalents de TBAOH avec un équivalent de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (7/3) à reflux, le complexe désiré est obtenu avec un rendement de 72 %.

La spectrométrie de masse met en évidence un pic à 1528.320 relatif à une espèce anionique monochargée, ce qui est en accord avec $[Y(\text{Ph-OxO})_4]^-$.

La RMN du proton nous indique la formation d'un complexe de stœchiométrie ligand/métal (4/1). En effet, un ratio ligand/TBA de (4/1) est observé et les quatre ligands apparaissent équivalents en RMN. De plus, le signal du groupement OMe n'est plus présent. Le signal de l'amide est déplacé de 8.84 ppm à 9.40 ppm après coordination de l'Yttrium (**figure 37**).

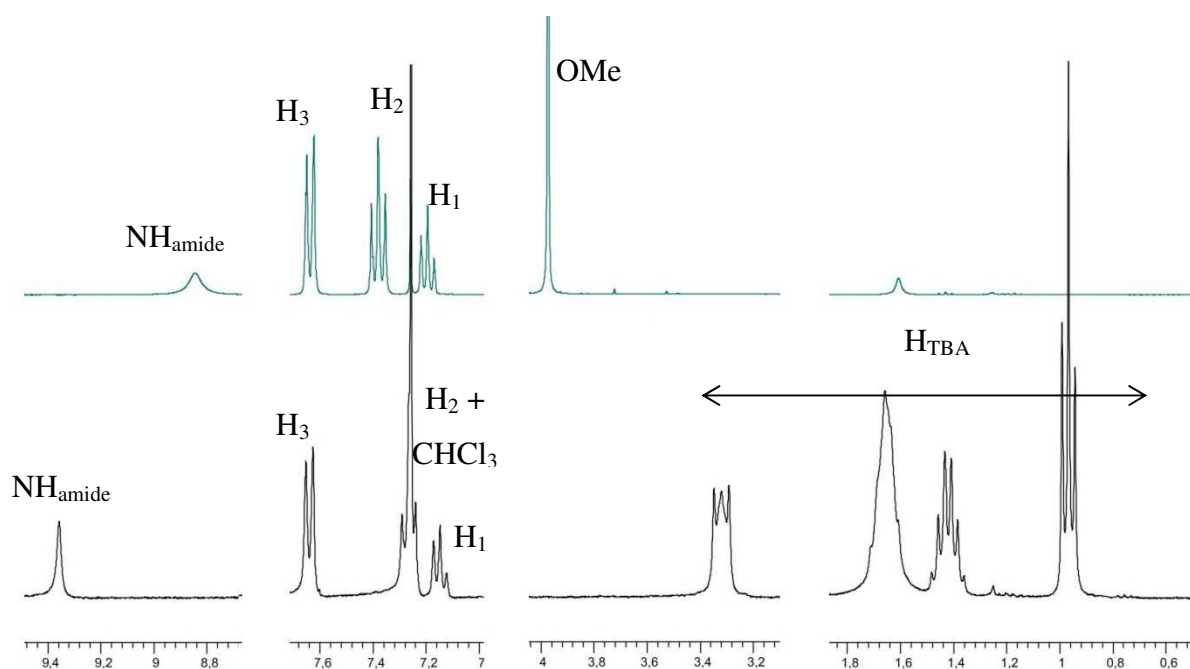


Figure 37 – RMN ^1H de Ph-OxOMe et TBA[Y(Ph-OxO) $_4$] (CDCl $_3$, RT, 300 MHz)

Nous avons appliqué ces conditions aux porphyrines $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ en utilisant quatre équivalents de TBAOH et un équivalent de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y et La). Malheureusement la précipitation d'un composé insoluble est observée. Ce précipité n'a pu être caractérisé car il est insoluble dans les solvants organiques et l'eau. Une explication peut être la formation d'oligomères due à une rigidité trop importante des bras chélatants. La préparation des complexes à partir des dérivés saponifiés $\alpha_4\text{OxOH}$ et $\alpha_2\text{OxOH}$ a également été envisagée. Cependant, la saponification des porphyrines $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ en utilisant quatre équivalents de NaOH ou de TBAOH a conduit à la formation de composés insolubles et que nous n'avons pas réussi à caractériser. L'insolubilité observée pourrait être due à la formation d'agrégats maintenus par la formation de liaisons H intermoléculaires.

3.4. Conclusion

Nous avons mis au point la synthèse de porphyrines ayant deux ou quatre ligands oxamates $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ à partir de précurseurs de type PoNH_2 . Ces ligands ont été obtenus avec des rendements de 91 et 85 % respectivement. $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ ont été caractérisés par RMN ^1H , et le ligand tétrasubstitué a pu être caractérisé par diffraction des rayons X ce qui a confirmé l'orientation convergente des quatre ligands bidentates. Malheureusement, les essais de saponification de $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ n'ont pas abouti et ont conduit à la formation d'espèces composés insolubles.

Même si le ligand de référence Ph-OxOMe a pu être métallé avec Y(III), la méthode employée n'a malheureusement pu être étendue aux ligands $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$. Ces résultats ont été attribués à un manque de solubilité des complexes formés, il nous faudrait donc envisager par la suite d'introduire des groupements solubilisants sur les phényles de la porphyrine dans le but de pallier ce problème.

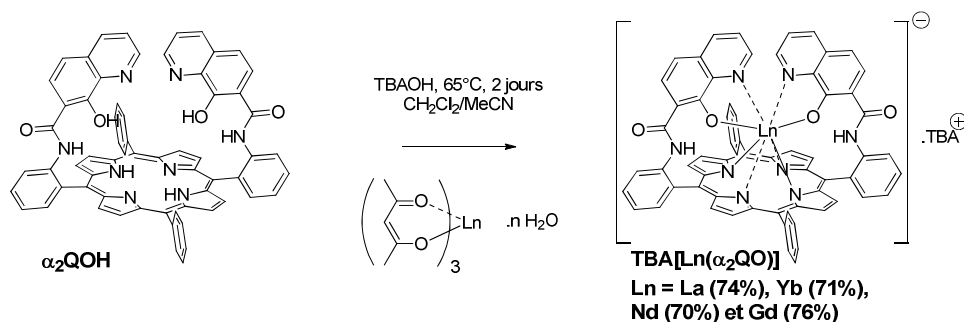
4. Synthèse et étude photophysique de $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$

La synthèse de $\text{TBA}[\text{Y}(\alpha_2\text{QOH})]$ a été mise au point par Fabrice Eckes^[53]. Une partie de ce travail de thèse était d'étendre cette étude à La(III), Yb(III), Nd(III) et Gd(III) et d'effectuer une étude photophysique complète des propriétés d'émission de ces complexes.

Le lanthane possède une sous-couche 4f vide et aucun niveau énergétique accessible disponible. Le complexe $\text{TBA}[\text{La}(\alpha_2\text{QOH})]$, présentant des caractéristiques très similaires (géométrie, rigidité et connectivité) aux deux autres complexes ($\text{TBA}[\text{Yb}(\alpha_2\text{QOH})]$ et $\text{TBA}[\text{Nd}(\alpha_2\text{QOH})]$), devrait servir de référence pour l'étude photophysique. Concernant le gadolinium, les états excités émissifs sont trop hauts en énergie ($>30000\text{ cm}^{-1}$) pour pouvoir être sensibilisés par la porphyrine, néanmoins, les complexes de gadolinium peuvent être utilisés comme agent de contraste pour l'imagerie médicale. Nous n'avons pas abordé cette possibilité au cours de ce travail.

4.1. Synthèse des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$

La réaction de $\alpha_2\text{QOH}$ avec un équivalent de $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Nd}$ et Gd) en présence d'un équivalent de TBAOH conduit à quatre nouveaux complexes avec un rendement proche de 75 % (**figure 38**).

Figure 38 - Métallation de $\alpha_2\text{QOH}$

Même si le complexe de lanthane est diamagnétique, l'analyse par RMN ^1H a mis en évidence l'apparition d'un massif large s'étendant de 7 à 9 ppm que ce soit dans CDCl_3 , CD_2Cl_2 ou MeOD. Cet élargissement peut être dû à des processus de complexation-décomplexation d'un ou deux bras chélatants avec une cinétique relativement lente (par rapport à l'échelle de temps de la RMN). Le ratio porphyrine/métal (1/1) a pu être confirmé par spectrométrie de masse. Ces composés sont stables en solution et aucune variation du spectre d'absorption ou du spectre de masse n'est observée après plusieurs jours en solution dans le THF ou le dichlorométhane.

Nous avons étudié les propriétés photophysiques des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$ en collaboration avec le laboratoire du Professeur Luisa De Cola (Münster, Allemagne). J'ai effectué les mesures photophysiques avec l'aide du Dr Cristian Strassert et de Malte Grüner (doctorant au laboratoire du Pr De Cola).

4.2. Propriétés photophysiques des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$

4.2.1. Spectre d'absorption des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$

Les spectres d'absorption des complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$ et $\alpha_2\text{QOH}$ ont été obtenus à température ambiante dans le dichlorométhane (figure 39).

Les différentes porphyrines portant des sites périphériques de type quinoléine absorbent aux alentours de 280 nm, cette bande d'absorption est caractéristique des quinoléines contenant une fonction amide. Une diminution de l'intensité de l'absorption et un déplacement bathochrome sont observés après coordination aux lanthanides.

Comme précédemment observé pour le composé portant quatre bras chélatants, une diminution des coefficients d'absorption molaire et un déplacement bathochrome de l'ordre

de 15 nm des bandes de Soret sont observés lorsque le composé $\alpha_2\text{QOH}$ est métallé avec un lanthanide.

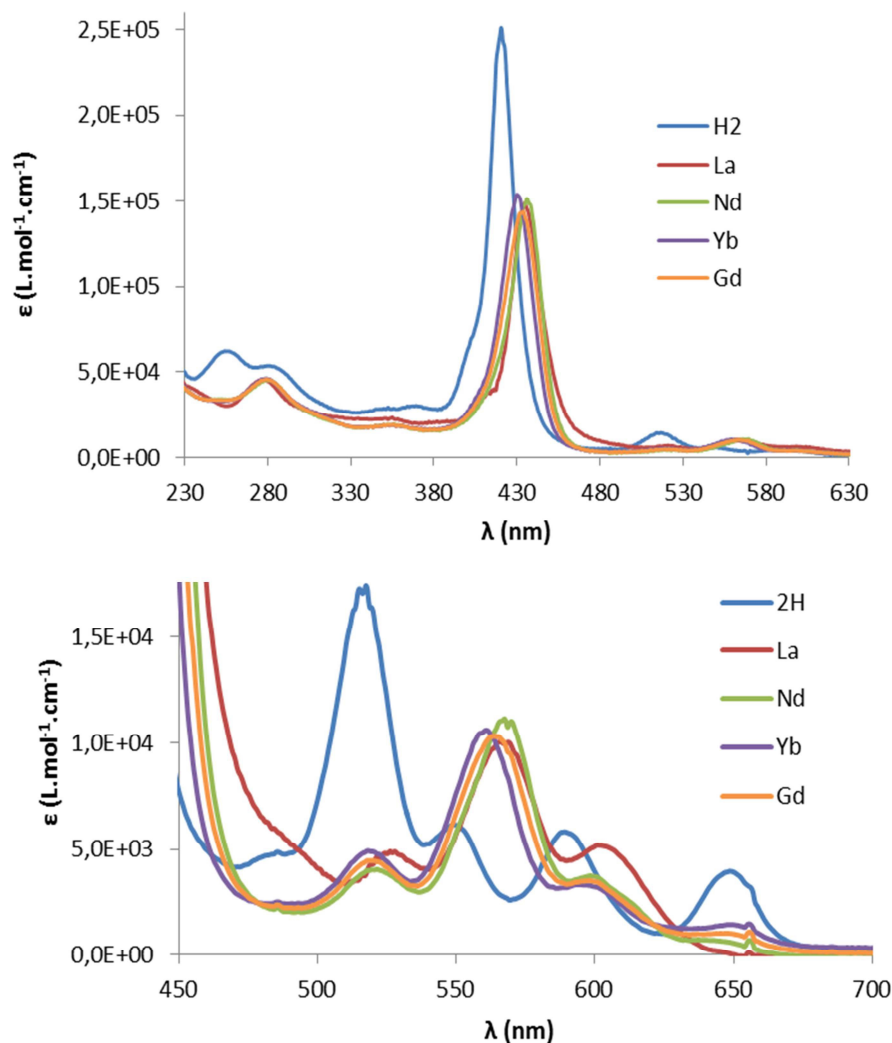


Figure 39 - Spectres d'absorption de $\alpha_2\text{QOH}$ et de $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$ (CH_2Cl_2 , TA)

Comme attendu, la porphyrine base libre présente quatre bandes Q. Alors que pour les porphyrines métallées, en principe, on s'attendrait à la présence de deux bandes Q pour des raisons de symétrie, en réalité, on observe trois bandes, dont une plus intense que les deux autres. Ce type de profil d'absorption est parfois observé pour les porphyrines métallées aux lanthanides^[29] et peut être expliqué par une déformation du macrocycle porphyrinique suite à l'introduction du lanthanide^[61].

Les maxima d'absorption sont donnés dans le **tableau 5**.

M	2H	La	Yb	Nd	Gd
Quinoléine	256 (6.19), 280 (5.34)	277 (4.56)	279 (4.51)	279 (4.52)	279 (4.56)
Soret	420 (25.09)	432 (14.85)	430 (15.38)	436 (15.14)	432 (14.31)
Bandes Q	515 (1.73)	528 (0.49)	518 (0.49)	521 (0.41)	520 (0.44)
	549 (0.61)	566 (1.01)	561 (1.03)	567 (1.11)	563 (1.03)
	589 (0.58) 649 (0.39)	602 (0.52)	595 (0.33)	598 (0.37)	598 (0.35)

Tableau 5 – Propriétés d'absorption de TBA[Ln(α_2 QO)] [λ -nm (ϵ -10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹)]

4.2.2. Emission dans le visible des complexes TBA[Ln(α_2 QO)]

Les spectres d'émission de solutions isoabsorbantes des complexes **TBA[Ln(α_2 QO)]** ($A_{\lambda=425\text{nm}} = 0.1$) ont été obtenus à température ambiante (solutions dégazées et aérées) ainsi qu'à 77K dans le 2-méthyl-tétrahydrofurane (2-MeTHF) (**figure 40**).

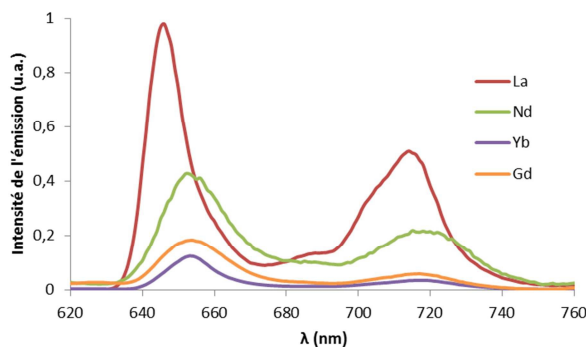


Figure 40 - Spectres d'émission de TBA[Ln(α_2 QO)] (solutions isoabsorbantes, 77 K, 2-MeTHF)

L'émission dans le visible correspond à une transition $S_1 \rightarrow S_0$ typique des porphyrines fluorescentes.^[36] L'intensité de l'émission de **TBA[Ln(α_2 QO)]** (Ln = Nd, Yb, Gd) est moins élevée que celle de **TBA[La(α_2 QO)]**. Cette observation est en accord avec le fait que pour Nd, Yb ou Gd, un transfert vers le métal est envisageable, ce qui n'est pas le cas pour le La dont la sous-couche 4f est vide. L'état singulet est dépeuplé et l'émission dans le visible est moins intense.

Afin de quantifier l'extinction de luminescence observée pour les complexes de Nd, Yb et Gd par rapport au complexe au La, nous avons déterminé le rendement quantique d'émission dans le visible Φ_{VIS} grâce à la méthode développée par Crosby et Demas^[62] :

$$\Phi_{VIS} = \Phi_{ref} \times \frac{I_{porph}}{I_{ref}} \times \frac{1 - 10^{-A_{ref}}}{1 - 10^{-A_{porph}}} \times \left(\frac{n_{porph}}{n_{ref}} \right)^2$$

Avec :

- Φ_{VIS} le rendement quantique d'émission dans le visible,
- I l'aire sous la courbe d'émission,
- A l'absorption du composé à la longueur d'onde d'excitation,
- n l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est faite.

Nous avons quantifié le rendement quantique d'émission dans le visible en utilisant le complexe **ZnTPP** ($\Phi_{\text{ref}} = 0.033$ dans le toluène aéré^[63]) comme référence (**tableau 6**).

Ln	$\Phi_{\text{VIS}} \text{ dégazé}$	$1 - (\Phi_{\text{VIS Ln}} / \Phi_{\text{VIS La}})$	$\Phi_{\text{VIS}} \text{ aéré}$	$1 - (\Phi_{\text{VIS Ln}} / \Phi_{\text{VIS La}})$
La	1.7 %	/	1.5 %	/
Nd	1.1 %	0.3	1.0 %	0.3
Yb	0.2 %	0.9	0.2 %	0.9
Gd	0.5 %	0.7	0.4 %	0.7

Tableau 6 - Rendements quantiques d'émission dans le visible des complexes TBA[Ln(α_2 QO)] (TA, 2-MeTHF)

Une diminution de 30 à 90 % de l'intensité de la fluorescence est observée lorsque le lanthane est remplacé par l'un des autres lanthanides (Nd, Yb, Gd). Les temps de vie d'émission dans le visible de ces mêmes solutions isoabsorbantes ont été mesurés. Ils sont de l'ordre de 9 à 9.5 ns en conditions dégazées, ce qui est en accord avec les données publiées pour d'autres porphyrines fluorescentes.^[36] Dans le cas de **TBA[Yb(α_2 QO)]**, une diminution sensible du temps de vie est observée (**tableau 7**), cela implique que l'état singulet de la porphyrine est plus affecté par la présence de l'ytterbium .

Ln	$\tau_{\text{VIS}} \text{ dégazé (ns)}$	$\tau_{\text{VIS}} \text{ aéré (ns)}$
2H	9.3	8.6
La	9.5	8.8
Nd	9.1	8.5
Yb	7.7	7.2
Gd	9.3	8.6

Tableau 7 - Temps de vie fluorescence (TA, 2-MeTHF)

4.2.3. Emission dans le proche-infrarouge des complexes TBA[Ln(α_2 QO)]

En accord avec la théorie, aucune émission dans le proche infrarouge n'est observée pour les complexes de lanthane et de gadolinium après excitation de la porphyrine.

Par contre, lorsque les complexes **TBA[Yb(α_2 QO)]** et **TBA[Nd(α_2 QO)]** sont excités aux alentours de la bande de Soret (430 et 436 nm respectivement), une émission dans le proche

infrarouge centrée sur le lanthanide est observée (970, 1010 et 1020 nm pour l'ytterbium, 1070 et 1340 nm pour le néodyme) (**figure 41**).

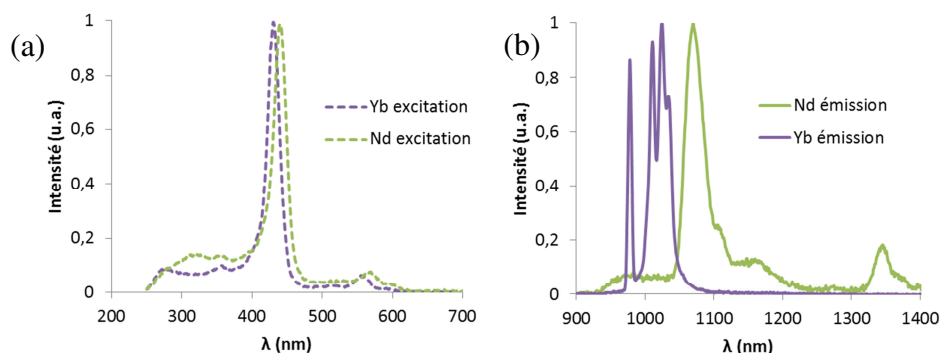


Figure 41 - Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) normalisés de TBA[Yb(α_2 QO)] et TBA[Nd(α_2 QO)] (77 K, 2-MeTHF)

Les spectres d'excitation de TBA[Yb(α_2 QO)] et TBA[Nd(α_2 QO)] suggèrent que la bande de Soret et les bandes Q participent majoritairement à la sensibilisation de l'émission du lanthanide dans le proche-infrarouge.

Les rendements quantiques dans le proche-infrarouge ont été mesurés en utilisant le complexe TBA[NdQO₄] ($\Phi_{\text{ref}} = 1.10^{-4}$ dans le THF dégazé^[21], $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) comme référence (**tableau 8**).

M	$\Phi_{\text{NIR}}^{\text{dégazé}} (10^{-4})$	$\Phi_{\text{NIR}}^{\text{aéré}} (10^{-4})$	Quenching O ₂
Nd	0.5×10^{-4}	0.4×10^{-4}	20 %
Yb	6.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	19 %

Tableau 8 - Rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge (TA, 2-MeTHF)

L'extinction due à l'oxygène est calculée grâce à la relation suivante :

$$\text{Quenching} = \frac{\Phi_{\text{NIR}}^{\text{dégazé}} - \Phi_{\text{NIR}}^{\text{aéré}}}{\Phi_{\text{NIR}}^{\text{dégazé}}}$$

Le rendement quantique du complexe de néodyme est de l'ordre de grandeur du système à quatre quinoléines^[21] ($\Phi_{\text{NIR}} = 0.43 \times 10^{-4}$ en conditions dégazées) décrit par Fabrice Eckes. Le fait de rapprocher le chromophore du métal ne permet donc pas d'améliorer sensiblement l'efficacité du transfert. Néanmoins, ces complexes sont bien plus stables en solution que le système TBA[Ln(α_4 QO)], ce qui a permis d'étudier en détail le mécanisme de transfert mis en jeu lors de la sensibilisation de l'émission des lanthanides dans ces complexes.

4.2.4. Etude du mécanisme de transfert

Une étude photophysique plus détaillée a été menée afin de déterminer le mécanisme de transfert et de quantifier l'efficacité des différentes étapes intervenant dans le transfert d'énergie du chromophore vers le lanthanide. Pour ce faire, nous avons utilisé le complexe **TBA[La(α_2 QO)]** comme référence.

Le mécanisme de transfert envisagé dans un premier temps passe par l'état triplet de la porphyrine (**figure 42**).

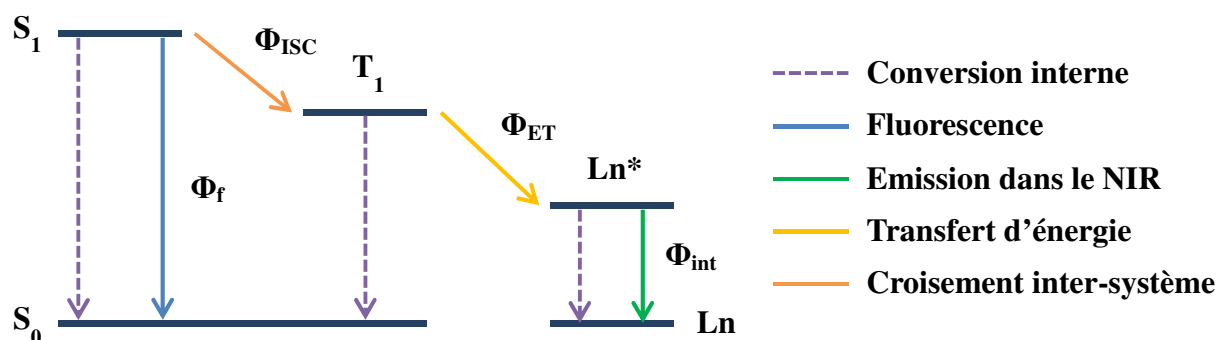


Figure 42 - Mécanisme de transfert envisagé

Dans ce cas, le rendement quantique dans le proche-infrarouge serait le produit de trois phénomènes :

$$\Phi_{NIR} = \Phi_{ISC} \times \Phi_{ET} \times \Phi_{int}$$

- Φ_{ISC} l'efficacité du croisement inter-système,
- Φ_{ET} le transfert d'énergie du chromophore vers le métal,
- Φ_{int} le rendement quantique intrinsèque du métal.

Un tel mécanisme devrait être sensible à la présence de dioxygène puisqu'il implique le passage par un état triplet. Or, on ne constate qu'une faible diminution (de l'ordre de 20 %) de l'émission dans le proche-infrarouge en présence de dioxygène.

Il y a deux explications possibles à ce phénomène :

- le transfert de T₁ vers le métal est suffisamment rapide pour qu'aucune extinction due à l'oxygène ne puisse opérer,
- le mécanisme de transfert ne passe pas par l'état triplet de la porphyrine.

4.2.4.1. Collision avec des atomes lourds

Afin d'identifier les processus impliqués, nous avons donc effectué des mesures supplémentaires en utilisant la technique dite de collision des atomes lourds. En effet, la collision de chromophores avec des atomes lourds (halogènes, palladium, xénon, etc.) en solution, est connue pour favoriser le couplage spin-orbite^[64] et ainsi augmenter l'efficacité du croisement inter-système (passage de l'état singulet vers l'état triplet).

Une expérience classique^[42, 64] consiste à ajouter un excès d'iodure de méthyle (MeI). Nous avons effectué cette expérience avec les complexes **TBA[Ln(α_2 QO)]**. Tout d'abord nous avons validé le fait que l'ajout de CH₃I ne conduit pas à la variation du spectre d'absorption du système.

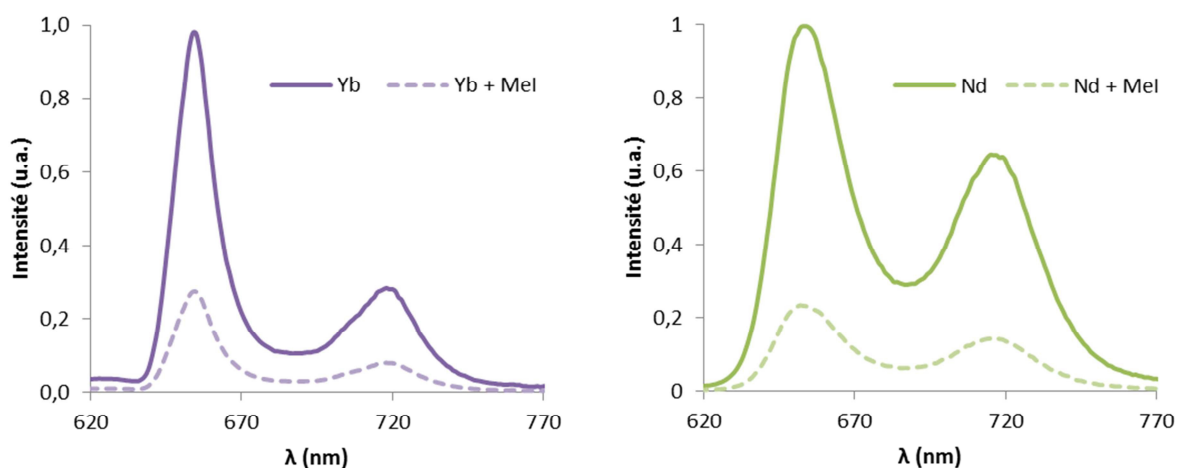


Figure 43 – Spectres de fluorescence de TBA[Nd(α_2 QO)] avec et sans MeI (TA, CH₂Cl₂ aéré)

Par contre, l'ajout de MeI conduit à une forte diminution de l'intensité d'émission dans le visible (de l'ordre de 80 %) (**figure 43** et **tableau 9**) pour les quatre complexes lanthanides. Cette observation est en accord avec le fait que l'émission de la porphyrine dans le visible est issue de l'état singulet du chromophore. L'ajout de MeI conduit à un dépeuplement de ce niveau *via* une augmentation du croisement inter-système.

La diminution de l'émission après ajout de MeI est calculée selon la formule :

$$\Delta_{em} = \frac{\Phi - \Phi_{MeI}}{\Phi}$$

M	Φ_{vis} ($\times 10^{-2}$)	Φ_{vis} ($\times 10^{-2}$)	$\Delta_{\text{em VIS}}$	Φ_{NIR} ($\times 10^{-4}$)	Φ_{NIR} ($\times 10^{-4}$)	$\Delta_{\text{em NIR}}$
	sans MeI	avec MeI		sans MeI	avec MeI	
La	1,5	0,3	0.8	/	/	/
Nd	1,0	0,2	0.8	0.5	0.3	0.4
Yb	0,2	0,04	0.8	6.3	0.9	0.8
Gd	0,4	0,1	0.8	/	/	/

Tableau 9 – Rendements quantiques d'émission dans le visible et dans le proche-infrarouge avant et après ajout de MeI (TA, CH₂Cl₂ aéré)

De plus, l'ajout de CH₃I conduit à une diminution significative de l'émission dans le proche-infrarouge (**figure 44** et **tableau 9**). Dans le cas de l'ytterbium, une diminution de l'ordre de 80 % de l'intensité de l'émission dans le proche-infrarouge est observée. Cette diminution est du même ordre de grandeur que celle observée pour la fluorescence de la partie porphyrine dans le visible. Cette observation indique clairement que la sensibilisation de l'émission de l'ytterbium a lieu majoritairement *via* l'état singulet.

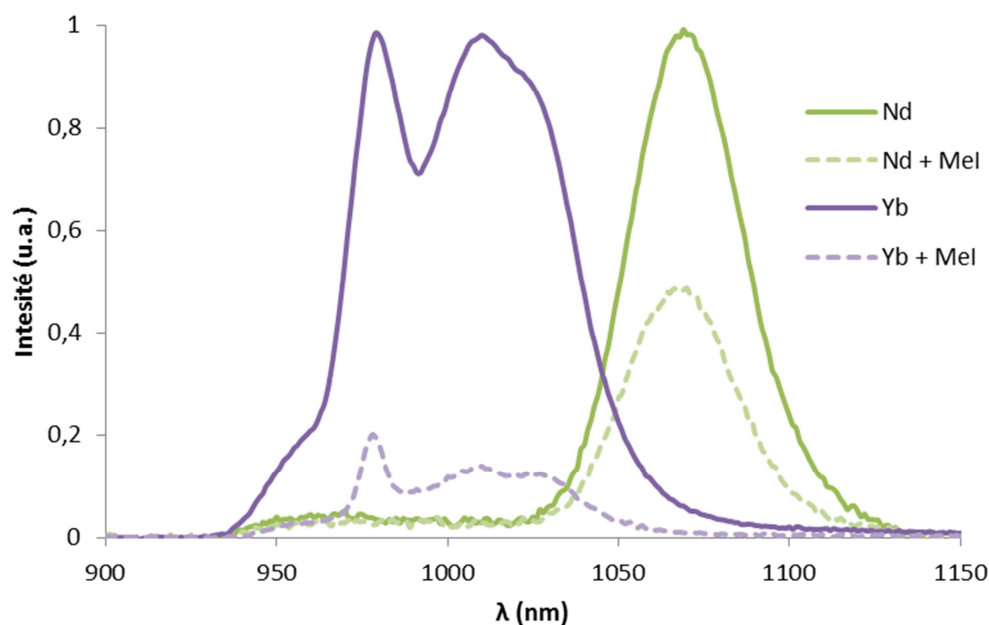


Figure 44 - Emission dans le proche-infrarouge avant et après ajout de MeI (TA, 2-MeTHF, aéré)

Concernant le néodyme, une diminution de 40 % de l'intensité de l'émission est notée. Celle-ci est moins importante que celle observée pour l'ytterbium et suggère que la sensibilisation de l'émission du néodyme pourrait impliquer à la fois l'état singulet et l'état triplet de la porphyrine. Ces premières conclusions sont résumées sur le schéma global de transfert représenté **figure 45**.

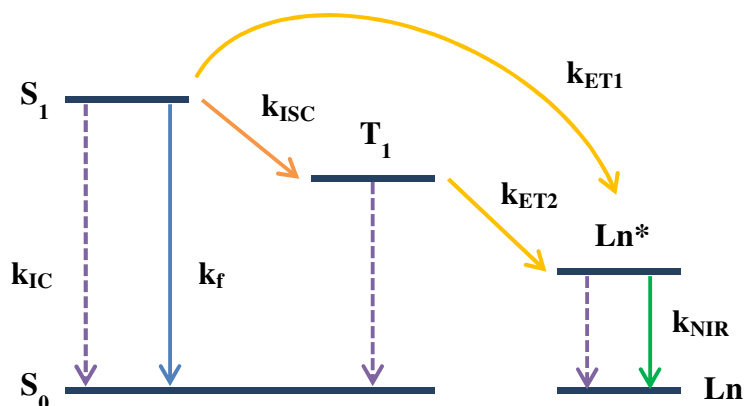


Figure 45 - Mécanisme de transfert envisagé dans les complexes TBA[Ln(α₂QO)]

Par la suite nous distinguerons les transferts d'énergie de l'antenne vers le lanthanide et comme étant un transfert d'énergie *via* l'état singulet (ET1) et l'état triplet (ET2) respectivement.

4.2.4.2. Détermination des constante de vitesse

Nous avons souhaité quantifier la part d'implication de chacun des états excités T₁ et S₁ dans le processus. Considérons le complexe TBA[La(α₂QO)], lorsque le système se trouve à l'état excite singulet S₁ en conditions dégazées, plusieurs phénomènes peuvent se produire (désexcitation non radiative, désexcitation radiative). Nous appellerons k'_{nr} la constante apparente d'émission non-radiative. Elle est la somme de tous les processus ne conduisant pas à de la fluorescence

$$k'_{nr} = k_{ISC} + k_{IC} + k_{ET1}$$

- k_{ISC} le croisement inter-système,
- k_{IC} la conversion interne,
- k_{ET1} le transfert d'énergie vers le lanthanide depuis l'état singulet de la porphyrine.

Le temps de vie de fluorescence τ_{VIS} et le rendement quantique d'émission dans le visible Φ_{VIS} sont des fonctions de la constante d'émission radiative k_f et de la constante apparente d'émission non-radiative k'_{nr} :

$$\tau_{VIS} = \frac{1}{k_f + k'_{nr}} \text{ et } \Phi_{VIS} = k_f \times \tau_{VIS} = \frac{k_f}{k_f + k'_{nr}}$$

De ces deux équations il est possible de déduire les relations suivantes :

$$k_f = \frac{\Phi_{VIS}}{\tau_{VIS}} \text{ et } k'_{nr} = \frac{1 - \Phi_{VIS}}{\tau_{VIS}} = \frac{1}{\tau_{VIS}} - k_f$$

Le temps de vie de fluorescence et le rendement quantique dans le visible ayant été déterminés précédemment, nous avons été en mesure de calculer la constante de vitesse d'émission k_f dans le visible et la constante de vitesse apparente d'émission non-radiative k'_{nr} .

M	Φ_{vis}	τ_{vis} (ns)	$k_f (10^6 s^{-1})$	$k'_{nr} (10^8 s^{-1})$
La	0.017	9.5	1.79	1.03
Nd	0.011	9.1	1.21	1.09
Yb	0.002	7.7	0.26	1.30
Gd	0.005	9.3	0.54	1.07

Tableau 10 - Constantes de vitesse déterminées à partir des rendements quantiques et des temps de vie de fluorescence (CH₂Cl₂, dégazé, TA)

La constante de vitesse de fluorescence k_f de la porphyrine diminue lorsque La est remplacé par Nd, Yb et Gd. Cette observation est en accord avec la diminution de l'intensité de fluorescence observée précédemment. Concernant la constante de vitesse non-radiative k'_{nr} , elle n'est que très peu affectée lorsque le lanthane est remplacé par le néodyme ou le gadolinium.

Dans le cas de l'ytterbium, une augmentation de l'ordre de 30% de k'_{nr} et une diminution de 70 % de k_f sont observées. Cette augmentation peut être expliquée par le fait qu'une nouvelle voie de désexcitation est offerte au système, *i.e.* le transfert *via* l'état singulet de la porphyrine (ET1). Cette observation ainsi que l'expérience de collision avec des atomes lourds effectuée précédemment militent en faveur de l'émission dans le proche-infrarouge majoritairement sensibilisée par l'état singulet de la porphyrine.

Concernant le gadolinium et le néodyme, une faible variation de k'_{nr} est observée ce qui peut signifier un faible transfert de l'état singulet de la porphyrine vers le lanthanide.

Les constantes de vitesse non-radiative de **TBA[Yb(α_2 QO)]** et **TBA[La(α_2 QO)]** sont définies par :

$$k'_{nr}{}^{Yb} = k_{ISC}^{Yb} + k_{IC}^{Yb} + k_{ET1}^{Yb} \text{ et } k'_{nr}{}^{La} = k_{ISC}^{La} + k_{IC}^{La}$$

Les deux complexes ont des géométries et des rigidités similaires, nous faisons l'approximation que les constantes de vitesse de croisement-intersystème et de conversion interne sont *a priori* du même ordre de grandeur.

$$k_{ISC}^{Yb} + k_{IC}^{Yb} \approx k_{ISC}^{La} + k_{IC}^{La}$$

$$d'où \ k'_{nr}{}^{Yb} - k'_{nr}{}^{La} \approx k_{ET1}^{Yb}$$

Il est alors possible d'estimer la quantité d'énergie transférée de l'antenne vers l'ytterbium.

$$k_{ET1} \approx 2.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET1}}{k_f + k'_{nr}} \approx 20 \%$$

Le même calcul pour **TBA[Nd(α_2 QO)]** nous permet d'estimer un transfert de l'état singulet de la porphyrine vers le néodyme de l'ordre 5 %.

4.2.4.3. Rendement quantique de sensibilisation d'oxygène singulet

Les complexes étudiés ne présentent pas de phosphorescence, l'étude de l'émission photoproduite d'oxygène singulet va nous permettre d'étudier plus en détails l'état triplet des porphyrines. Nous avons mesuré le rendement quantique de sensibilisation d'oxygène singulet Φ_{Δ} (à savoir la part de photons absorbés conduisant à la génération d'une molécule d'oxygène singulet) ce qui devrait nous donner des informations supplémentaires sur la nature du transfert d'énergie du chromophore vers le lanthanide.

La désexcitation de $^1\text{O}_2$ conduit à une émission à 1270 nm, Φ_{Δ} a été mesurée en utilisant la **ZnTPP** comme référence ($\Phi_{\Delta} = 0.68$ dans le CD_2Cl_2 saturé en oxygène^[65]).

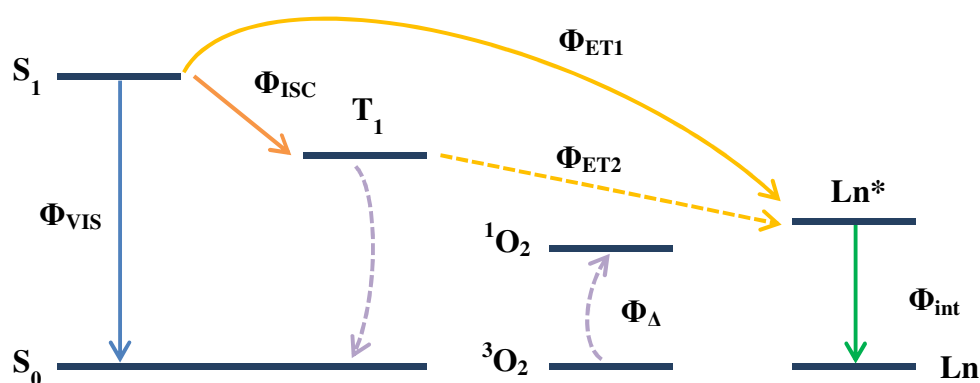


Figure 46 – Mécanisme de quenching de l'état triplet par l'oxygène (CD_2Cl_2 saturé en oxygène, TA)

Les valeurs de rendements quantiques de sensibilisation d'oxygène singulet sont données dans le **tableau 11** :

M	La	Gd	Yb	Nd
Φ_{Δ}	≈ 1	0.6	0.4	0.015

Tableau 11 – Rendements quantiques d'émission d'oxygène singulet (TA, CD_2Cl_2)

Concernant le lanthane, le rendement quantique de sensibilisation d'oxygène singlet est de l'ordre de l'unité (à l'erreur expérimentale près). Le croisement inter-système semble prédominer sur la fluorescence et la conversion interne ($\Phi_{ISC} \gg \Phi_{IC} + \Phi_{VIS}$). Le mécanisme de transfert global est donné **figure 47**.

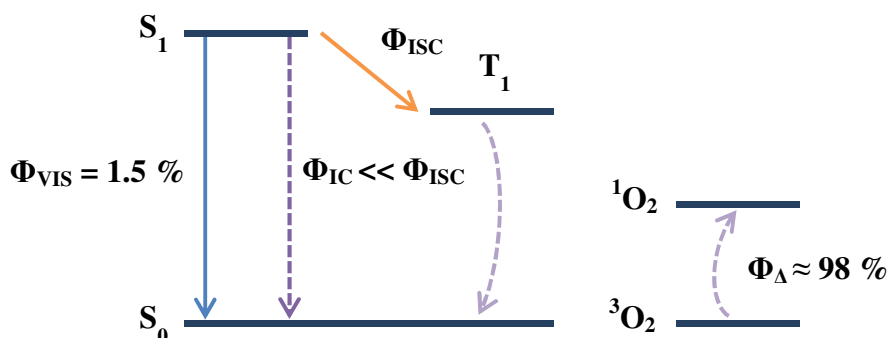


Figure 47 - Mécanisme de transfert mis en jeu dans TBA[La(α_2 QO)]

Φ_{Δ} diminue de 40 % lorsque le lanthane est remplacé par le gadolinium. La constante de vitesse non radiative étant peu influencée par le changement de métal, il est peu probable qu'une diminution du croisement-intersystème soit responsable de ce phénomène. Une explication à cette diminution peut être l'effet paramagnétique du gadolinium connu pour favoriser le croisement-intersystèmes^[66].

Concernant le complexe TBA[Yb(α_2 QO)], le rendement quantique de sensibilisation d'oxygène singlet diminue de 60 % ce qui est en accord avec le fait que le transfert vers l'ytterbium ET1 est en compétition avec le croisement-intersystème. Le croisement inter-système décroît au profit d'un transfert d'énergie de l'état singlet vers l'ytterbium (**figure 48**). En effet, d'après les résultats de l'expérience de collision avec des atomes lourds, l'état triplet participe marginalement à la sensibilisation de l'émission de l'ytterbium.

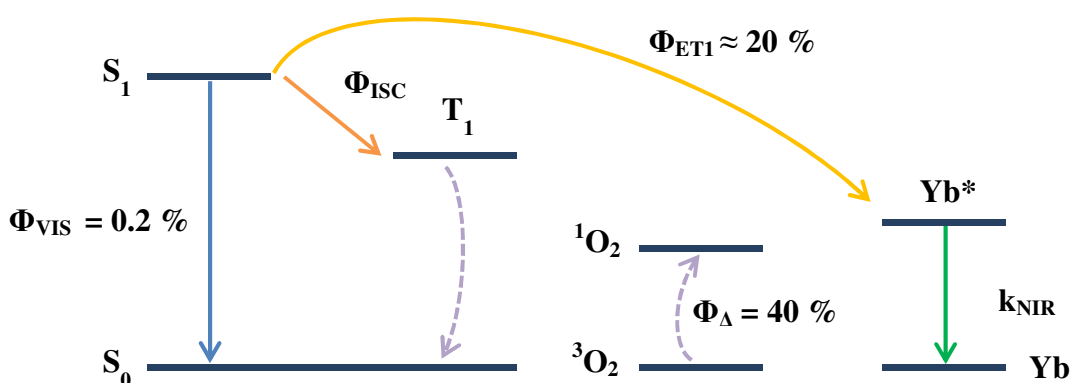


Figure 48 - Mécanisme de transfert mis en jeu dans TBA[Yb(α_2 QO)]

Enfin il est intéressant de noter que la sensibilisation de l'oxygène singulet du complexe **TBA[Nd(α_2 QO)]** est totalement éteinte, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle le transfert d'énergie de l'antenne vers le métal a lieu *via* l'état triplet de la porphyrine. La génération d'oxygène singulet est altérée au profit d'un transfert d'énergie ET2 de l'état triplet de la porphyrine vers le néodyme. Les résultats obtenus précédemment semblaient indiquer que l'émission du néodyme était sensibilisée par l'état triplet et l'état singulet de la porphyrine (**figure 49**).

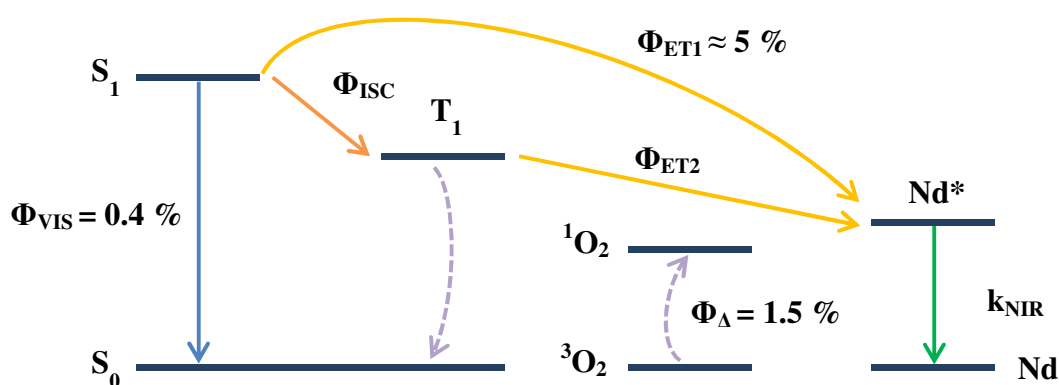


Figure 49 - Mécanisme de transfert mis en jeu dans TBA[Nd(α_2 QO)]

Concernant la sensibilisation de l'émission du lanthanide *via* l'état triplet de la porphyrine, un mécanisme de type Dexter^[67] est envisageable car le recouvrement orbitalaire entre l'état triplet de la porphyrine et l'état excité du lanthanide est possible. Par contre dans le cas de la sensibilisation de l'émission du lanthanide *via* l'état singulet de la porphyrine, il n'y a pas de recouvrement possible et un mécanisme de type Förster^[68] est plus probable.

4.2.4.4. Conclusion

En conclusion, le fait de rapprocher le lanthanide du chromophore ne semble pas conduire à une augmentation du rendement quantique d'émission dans le proche-infrarouge. Cependant, le complexe **TBA[La(α_2 QO)]** est stable en solution ce qui n'est pas le cas du complexe **TBA[La(α_4 QO)]** portant quatre bras chélatants. Cela a permis de mener une analyse photophysique détaillée permettant de proposer un mécanisme pour le transfert.

Pour les porphyrines **TBA[Nd(α_4 QO)]** et de **TBA[Nd-Pd(α_4 QO)]** portant quatre bras chélatants, le mécanisme de transfert a lieu majoritairement *via* l'état singulet.^[21] Pour les complexes **TBA[Ln(α_2 QO)]** (Ln = Nd, Yb) portant deux bras chélatants, le mécanisme, dépendant de la nature du lanthanide, semble impliquer l'état singulet de la porphyrine. Dans le cas de l'ytterbium le transfert a lieu essentiellement *via* l'état singulet de la porphyrine,

alors que dans le cas du néodyme le transfert a lieu à la fois *via* l'état singulet et l'état triplet de l'antenne.

Les faibles valeurs de rendements quantiques peuvent s'expliquer par le fait que la vibration des liaisons CH, NH et OH favorise les désexcitations non-radiatives des lanthanides. Afin d'augmenter les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge, une alternative serait d'introduire des halogènes ou des deutériums sur les ligands 8-hydroxyquinoléines dans le but de diminuer ces vibrations.

5. Conclusion du chapitre

Afin de rendre les processus de transfert d'énergie entre une entité porphyrinique (antenne) liée de façon covalente à un centre de type lanthanide (émetteur dans proche-infrarouge) plus efficace, nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse des ligands $\alpha_4\text{OxOMe}$ et $\alpha_2\text{OxOMe}$ portant des groupes chélatants de type oxamate. L'idée suivie était de rigidifier le système afin de diminuer les possibilités de désexcitations non-radiatives. Malheureusement les essais de métallation de ces ligands avec des lanthanides (Y(III) et La(III)) a conduit à la formation de précipités insolubles dans les solvants organiques, probablement à cause de la formation d'oligomères résultant de la rigidité importante des bras chélatants.

En parallèle, nous avons synthétisé les complexes $\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$ (Ln = La, Nd, Yb, Gd) à base d'une porphyrine portant deux bras chélatants de type hydroxyquinoléine localisés sur la même face du macrocycle (atropoisomère α_2). Les complexes de Nd, Yb, stables en solution, émettent dans le proche infra-rouge (NIR) lorsqu'ils sont irradiés dans le visible (bande de Soret de la porphyrine). En collaboration avec le laboratoire du Pr Luisa De Cola, nous avons mené une étude photophysique détaillée. Fondés sur des mesures photophysiques approfondies, il a été possible de proposer des mécanismes de transfert de photon dépendants de la nature du lanthanide. En effet, l'émission du néodyme est sensibilisée par l'état singulet et l'état triplet de la porphyrine alors que l'émission de l'ytterbium est sensibilisée essentiellement par l'état singulet de l'antenne. Afin d'apporter une preuve supplémentaire aux mécanismes de transfert proposés, une perspective à ce travail serait de mesurer les temps de vie d'émission dans le proche-infrarouge, ce qui permettrait d'évaluer les rendements quantiques intrinsèques des complexes.

6. Bibliographie

- [1] V. Bulach, F. Sguerra, M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 1468.
- [2] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [3] G. Muller, *Dalton Trans.* **2009**, 9692.
- [4] S. V. Eliseeva, J. C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165.
- [5] A. Thibon, V. Pierre, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 107.
- [6] J. C. G. Bünzli, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 104.
- [7] W. P. Gillin, R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 798.
- [8] M. Pędziwiatr, R. Wiglusz, A. Graczyk, J. Legendziewicz, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 46.
- [9] A. Jurczak, B. Szramka, M. Grinholc, J. Legendziewicz, K. P. Bielawski, *Acta Biochim. Pol.* **2008**, *55*, 581.
- [10] H. Uh, S. Petoud, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 668.
- [11] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459.
- [12] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- [13] Y. Haas, G. Stein, *Chem. Phys. Lett* **1972**, *15*, 12.
- [14] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
- [15] F. Artizzu, M. L. Mercuri, A. Serpe, P. Deplano, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2514.
- [16] K. Binnemans, Rare-Earth Beta-Diketonates., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2005**.
- [17] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
- [18] M. Kleinerman, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2370.
- [19] V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6461.
- [20] J. H. Ryu, Y. K. Eom, J.-C. G. Bünzli, H. K. Kim, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 723.
- [21] A. Guenet, F. Eckes, V. Bulach, C. A. Strassert, L. De Cola, M. W. Hosseini, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, doi : 10.1002/cphc.200.
- [22] J. W. Buchler, H. G. Kapellmann, M. Knoff, K. L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B.* **1983**, *38B*, 1339.
- [23] J. W. Buchler, M. Knoff, *Opt. Prop. Struct. Tetrapyrroles*, **1985**.
- [24] J. K. Duchowski, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8807.
- [25] G. A. Spyroulias, A. Despotopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **1997**, 783.
- [26] C.-P. Wong, R. F. Venteicher, W. D. Horrocks, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7149.
- [27] W. D. Horrocks, C.-P. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7157.
- [28] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.
- [29] T. J. Foley, B. S. Harrison, A. S. Knefely, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5023.
- [30] W.-K. Wong, A. Hou, J. Guo, H. He, L. Zhang, W.-Y. Wong, K.-F. Li, K.-W. Cheah, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **2001**, 3092.
- [31] R. Pizzoferrato, R. Francini, S. Pietrantonio, R. Paolesse, F. Mandoj, A. Monguzzi, F. Meinardi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4163.
- [32] E.-J. Kim, P. Kim, C.-H. Lee, J. Sung, H. Yoon, D. Kim, W.-D. Jang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5611.
- [33] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1978.
- [34] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 369.
- [35] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1281.
- [36] M. Gouterman, *The Porphyrins Vol.III*, Ed.: Dolphin D., Academic press, **1978**.
- [37] A. Beeby, R. S. Dickins, S. FitzGerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, G. Siligardi, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **2000**, 1183.

- [38] N. Rusakova, N. Semenishyn, Y. Korovin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 166.
- [39] J. B. Oh, Y. H. Kim, M. K. Nah, H. K. Kim, *J. Lumin.* **2005**, *111*, 255.
- [40] J. B. Oh, K. L. Paik, J.-W. Ka, S.-G. Roh, M.-K. Nah, H. K. Kim, *Mat. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 257.
- [41] F.-L. Jiang, W.-K. Wong, X.-J. Zhu, G.-J. Zhou, W.-Y. Wong, P.-L. Wu, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, C. Ye, Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3365.
- [42] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 71.
- [43] H. Schimbour, J. Lettenbauer, D. L. Wilkinson, G. Müller, O. Kumberger, *Z. Naturforsch. B.* **1991**, *46*.
- [44] R. J. Curry, W. P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1380.
- [45] M. Albrecht, O. Osetska, J. Klankermayer, R. Frohlich, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Commun.* **2007**, 1834.
- [46] V. A. Montes, G. Li, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2001.
- [47] T. I. Pirtea, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1936**, *107*, 191.
- [48] R. Van Deun, P. Fias, P. Nockemann, A. Schepers, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8461.
- [49] M. Albrecht, O. Osetska, R. Fröhlich, J.-C. G. Bünzli, A. Aebischer, F. Gumy, J. Hamacek, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14178.
- [50] A. Nonat, D. Imbert, J. Pécaut, M. Giraud, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4207.
- [51] B. Zimmer, *Réseaux moléculaires à base de porphyrines*, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2002**.
- [52] E. Deiters, *Tectonique moléculaire: Réseaux moléculaires à base de porphyrines*, Thèse Université de Strasbourg, **2006**.
- [53] F. Eckes, *Dispositifs Luminescents à base de Porphyrines et de Lanthanides*, Thèse Université de Strasbourg, **2009**.
- [54] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427.
- [55] J. Lindsey, *J. Org. Chem* **1980**, *45*, 5215.
- [56] B. Zimmer, V. Bulach, C. Drexler, S. Erhardt, M. W. Hosseini, A. De Cian, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 43.
- [57] F. Eckes, V. Bulach, A. Guenet, C. A. Strassert, L. D. Cola, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 619.
- [58] F. Eckes, E. Deiters, A. Métivet, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2531.
- [59] R. F. Ziessel, G. Ulrich, L. Charbonnière, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5060.
- [60] T. S. Huang Dan, *Chemical journal on internet* **2004**, *6*, 86.
- [61] Z. Valicsek, G. Eller, O. Horvath, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13120.
- [62] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7262.
- [63] J.-P. Strachan, S. Gentemann, J. Seth, W. A. Kalsbeck, J. S. Lindsey, D. Holten, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11191.
- [64] S. P. McGlynn, R. Sunseri, N. Christodouleas, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1818.
- [65] M. Pineiro, A. L. Carvalho, M. M. Pereira, A. M. d. A. R. Gonsalves, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2299.
- [66] W. F. Sager, N. Filipescu, F. A. Serafin, *J. Phys. Chem* **1965**, *69*, 1092.
- [67] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [68] T. Forster, *Disc. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.

Chapitre II : Porphyrines et réseaux de coordination

Sommaire – Chapitre II : Porphyrines et réseaux de coordination

1. Réseaux de coordination	64
1.1. Metal-organic frameworks et porphyrines	64
1.2. Porphyrines et séparation.....	64
1.3. Porphyrines et catalyse	65
1.4. Porphyrines et stockage	66
2. Historique	68
3. Synthèse	70
3.1. Synthèse de porphyrines A_2B_2 et A_2BC	70
3.2. Synthèse de porphyrines fonctionnalisées par des éthynylpyridines.....	72
4. Réseaux de coordination	76
4.1. Porphyrine symétrique Zn-1	76
4.2. Porphyrine dissymétrique Zn-2	80
4.3. Porphyrine dissymétrique Zn-3	83
5. Conclusion.....	84
6. Bibliographie	85

La tectonique moléculaire^[1] s'intéresse à l'auto-assemblage de tectons *via* des processus itératifs de reconnaissance basés sur des interactions réversibles (liaisons hydrogènes, interactions π - π , coordination de métaux). La topologie et la dimensionnalité des assemblages formés sont liées entre autres à la géométrie du tecton, à sa taille ainsi qu'au nombre et à la position des sites de reconnaissance (**figure 1**).

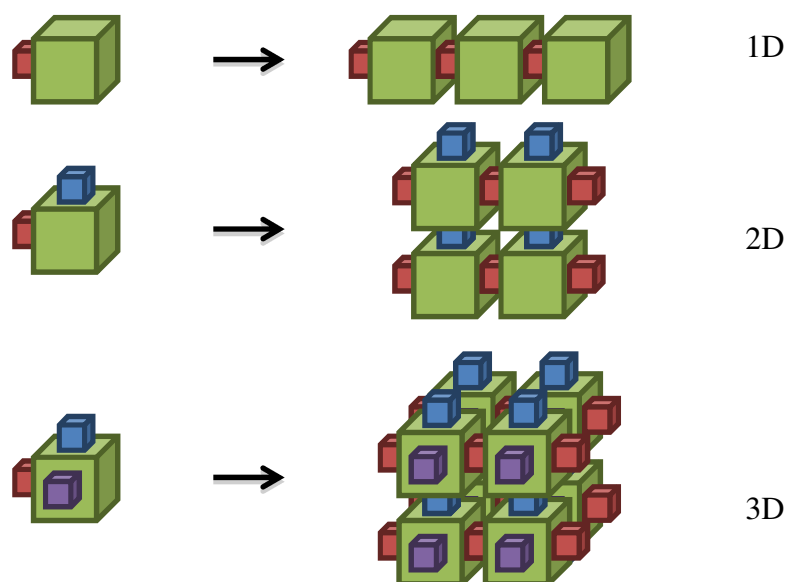


Figure 1 - Représentation schématique de réseaux 1D, 2D et 3D obtenus par auto-assemblage de tectons

Le macrocycle d'une porphyrine possède plusieurs positions fonctionnalisables, il est donc possible d'obtenir une large variété de tectons à base de porphyrine. Cela fait de ces composés des entités de choix dans le domaine de la tectonique moléculaire^[2-3].

Le but de ce travail de thèse était de générer des cristaux poreux stables permettant le piégeage sélectif de molécules. Dans ce cadre, nous avons mis au point la synthèse de nouveaux tectons à base de porphyrines. Ces tectons ont permis l'obtention de nouveaux réseaux de coordination ou MOFs (Metal-Organic Frameworks).

Dans un premier temps, nous donnons un bref historique des MOFs à base de porphyrines décrits dans la littérature. Nous présentons ensuite les études préalablement effectuées au laboratoire dans ce domaine, puis nous décrivons la synthèse de tectons composés d'un macrocycle porphyrinique possédant des ligands pyridine ou éthynylpyridine et les réseaux de coordination obtenus par leur métallation au zinc (II).

1. Réseaux de coordination

1.1. Metal-organic frameworks et porphyrines

Au cours des années 1990 la chimie des MOFs s'est développée notamment sous l'impulsion des groupes de Robson^[4], Fujita^[5], Zaworotko^[6], Yaghi^[7], Hosseini^[8] ou Férey^[9]. Le premier exemple de MOF contenant des porphyrines fut décrit par Robson^[10] en 1994.

Le principal intérêt des MOFs réside dans le fait qu'il est possible de créer des structures cristallines présentant une porosité variée et dans lesquelles il est possible d'inclure des molécules sans altérer la structure du cristal^[11]. De cette porosité peuvent découler plusieurs applications telles que le stockage^[12-13], la catalyse^[14] ou encore la séparation^[15].

Récemment de nombreuses revues se sont intéressées à la préparation de MOF^[16], et notamment aux MOFs contenant des porphyrines^[2, 17-19]

1.2. Porphyrines et séparation

En 2002 le groupe de Suslick^[20] a décrit la préparation d'un MOF (PIZA-1 : Porphyrin Illinois Zeolite Analogue 1) composé de tétra(*para*-carboxyphényl)porphyrines de cobalt (III) coordonnant des clusters de cobalt (II) (**figure 2**).

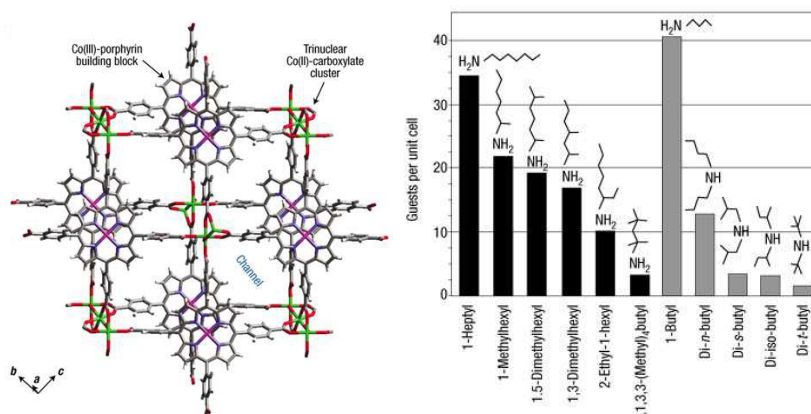


Figure 2 – Structure et capacité de séparation de PIZA-1^[20]

Le cristal forme un réseau de coordination 3D présentant une grande stabilité thermique. Il fut montré qu'il était possible de retirer les molécules de solvant présentes dans les pores du cristal sans altérer son intégrité structurale. Ces pores présentent une grande hydrophilie et il

est possible d'y introduire des molécules (eau, amines, alcools). Une discrimination des molécules peut être effectuée en fonction de leurs tailles et de leurs volumes (**figure 2**).

1.3. Porphyrines et catalyse

Les métalloporphyrines sont connues pour leur activité catalytique, notamment en réactions d'oxydation^[21]. Leur incorporation à l'intérieur de MOFs permet d'utiliser les cristaux ainsi formés en catalyse hétérogène.

On peut par exemple citer le cas du PIZA-3^[17], un analogue du PIZA-1 dans lequel le cobalt est remplacé par du manganèse. Suslick et *al.* ont montré que ce MOF permettait de catalyser la réaction d'oxydation de cycloalcanes et cycloalcènes avec un rendement de 20 à 74 %. Par contre, il a été démontré que la catalyse ne se faisait qu'à la surface du MOF, les cavités étant trop étroites pour permettre la pénétration du substrat.

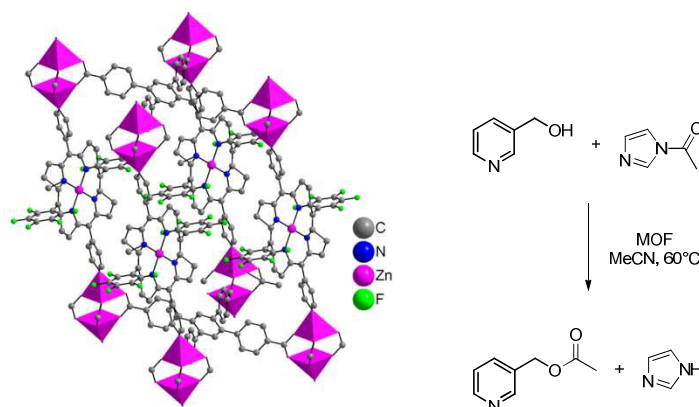


Figure 3 – MOF permettant la catalyse d'une réaction de transfert d'acétyle^[22]

Plus récemment, Hupp et *al.* ont décrit la synthèse de MOFs utilisant deux ligands organiques : une porphyrine possédant deux pyridines en position *méso-trans* et du 1,2,4,5-tétrakis(4-carboxyphényl)benzène^[22] (**figure 3**) ou une tétra(p-carboxyphényl) porphyrine^[23].

Le premier système permet de catalyser la réaction de transfert d'acétyle d'un N-acétylimidazole vers un pyridylcarbinol, celle-ci est largement favorisée pour le 3-pyridylcarbinol par rapport aux réactifs substitués en position *ortho* ou *para* (**figure 3**). La vitesse de réaction est augmentée d'un facteur 10^3 par rapport à la porphyrine **ZnTPP**. Les composés azotés coordinent les porphyrines de zinc et la préconcentration des différents réactifs à l'intérieur du MOF permet alors d'expliquer cette augmentation de l'efficacité.

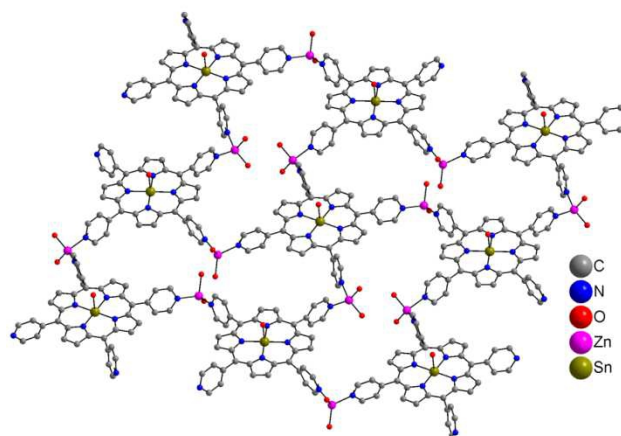


Figure 4 – MOF pour la photocatalyse d'oxydation de sulfures^[24]

Wu et *al.*^[24] ont décrit un système capable d'oxyder photocatalytiquement des sulfures. Le MOF est obtenu en chauffant une tétra(4-pyridyl)porphyrine d'étain (IV) et du nitrate de zinc dans la DMF pour donner un réseau de coordination 2D (**figure 4**). Le cristal est stable et il est possible de retirer les molécules de solvant des pores du MOF et d'y introduire des sulfures. Après irradiation par une lampe au xénon, il est possible d'oxyder 99 % des sulfures en sulfoxydes, le catalyseur peut ensuite être filtré et réutilisé plusieurs fois sans perte d'activité. Le MOF ainsi que la tétra(4-pyridyl)porphyrine d'étain (IV) seule catalysent quantitativement l'oxydation de sulfure, néanmoins le MOF ne montre aucune baisse d'activité catalytique après quatre cycles (> 99.9 %), ce qui n'est pas le cas de la porphyrine seule (17 %).

1.4. Porphyrines et stockage

Les MOFs à base de porphyrines ont également été étudiés pour leurs propriétés de stockage de gaz^[25-26]. Férey et *al.*^[27] ont décrit la synthèse de MOFs obtenus par la réaction d'une tétra(4-méthylbenzoate)porphyrine de nickel (II) avec du fer (III). La porphyrine est saponifiée par une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin AOH puis chauffée dans la DMF à 150 °C pendant deux jours.

Le réseau est formé par la coordination d'un atome de fer (III) par quatre carboxylates. Lors de la cristallisation, le contre-ion A^+ est présent de façon désordonnée à l'intérieur des pores du cristal (**figure 5**).

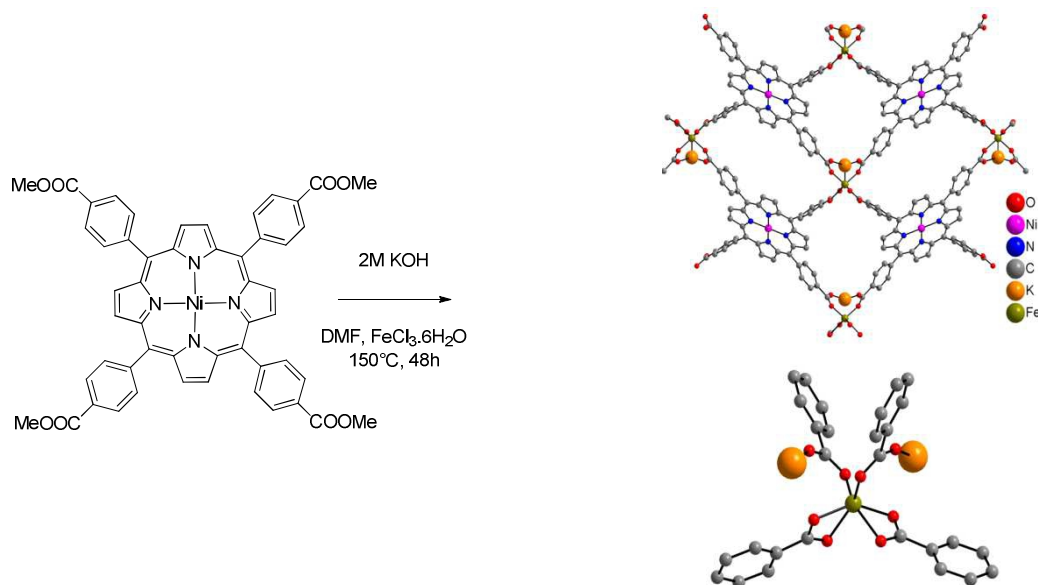


Figure 5 – Structure par diffraction des rayons X du réseau de coordination obtenu avec la base KOH^[27]

Lorsque le cristal est désolvaté, la taille des pores du MOF a tendance à diminuer, ce phénomène est atténué par la présence d'un contre-ion volumineux. De ce fait, la taille des pores du MOF est dépendante de la taille du métal alcalin (l'espace disponible dans les pores augmente de presque 50 % lors du passage de Na à Cs). La nature de l'ion alcalin influence ainsi la capacité de stockage de gaz du MOF.

Plus récemment, Ma et *al.*^[28] ont décrit l'obtention d'un MOF par réaction de la 5,15-bis(3,5-dicarboxyphényl)porphyrine avec du cuivre (II). La structure par diffraction des rayons X sur des monocristaux a mis en évidence la formation de MOF possédant des pores sous la forme de rhomboèdre à 16 faces (**figure 6**).

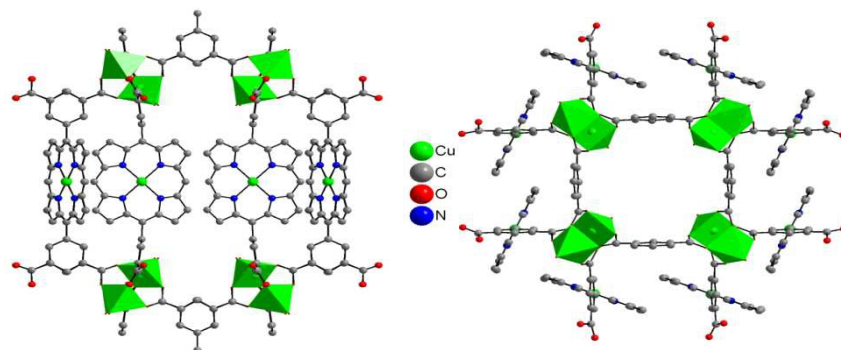


Figure 6 – Vue de côté et de dessus du MOF obtenu par la coordination de cuivre (II) par des 5,15-bis(3,5-dicarboxyphényl)porphyrine

L'ouverture des pores étant relativement étroite (3.4 x 3.5 Å), le MOF adsorbe préférentiellement des molécules de gaz de petite taille. En effet la structure cristalline possède une affinité pour les gaz ayant un diamètre cinétique (DC) adéquat. Le MOF a une affinité pour H₂ (DC = 2.89 Å) 10 fois plus importante que pour N₂ (DC = 3.64 Å) et adsorbe 4.5 fois plus de CO₂ (DC = 3.30 Å) que de CH₄ (DC = 3.80 Å).

2. Historique

Nous allons à présent aborder les travaux effectués au laboratoire dans le domaine des MOFs utilisant des porphyrines en tant que ligand organique. Des études préalables [29-32] ont montré la formation de réseaux de coordination par auto-assemblage de 5,15-(4-pyridyl) porphyrines de zinc (**Zn-Po**), possédant en position *méso* 10 et 20 des aryles substitués en position *para* (**figure 7**).

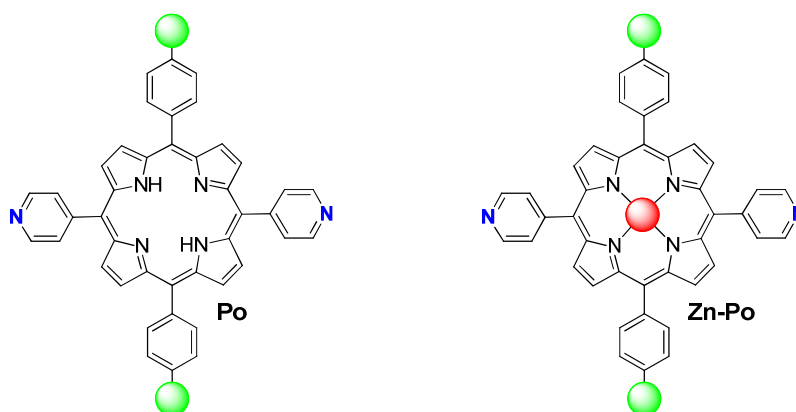


Figure 7 - Porphyrines Po et Zn-Po

Les MOF sont obtenus par la coordination de pyridines de deux porphyrines adjacentes en position axiale du zinc. Le réseau tridimensionnel ainsi formé est de symétrie hexagonale et présente des cavités pouvant être occupées par des molécules de solvant (**figure 8**).

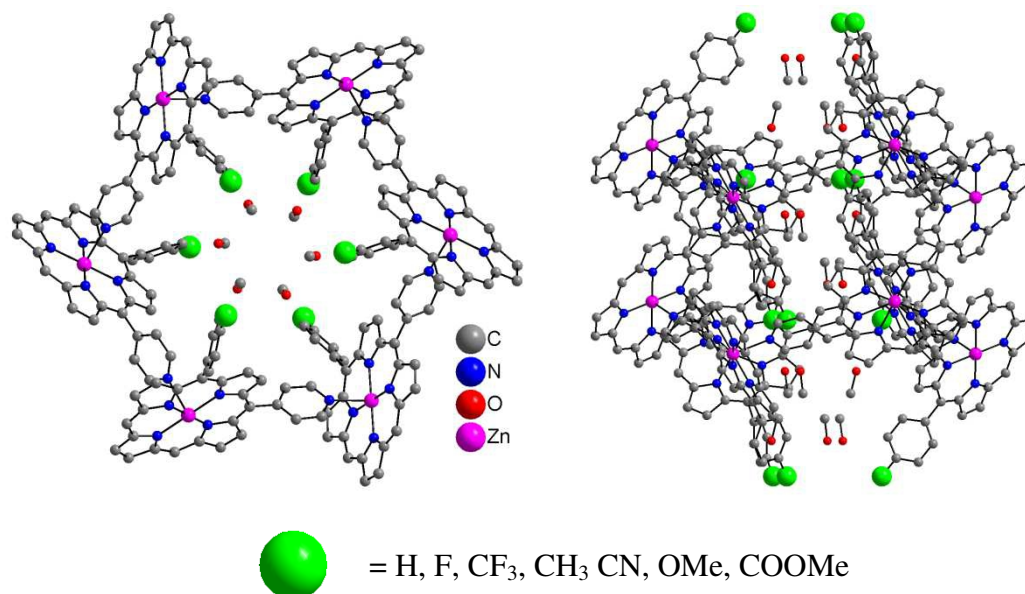


Figure 8 - Vue de dessus et de côté du réseau formé par Zn-Po (seule une pyridine axiale est représentée)

Ces assemblages sont suffisamment robustes pour permettre l'échange, à l'état monocristallin, des molécules de solvant présentes dans les cavités (éthanol, méthanol cyclohexane ou eau).

Les substituants en position *para* des phényles pointent vers l'intérieur des pores du réseau, il est ainsi possible de moduler la taille des pores et de fonctionnaliser le MOF (**figure 9**) en faisant varier la taille et la nature des substituants présents en *para* des phényles *méso* 10 et 20 et ainsi la capacité d'inclusion dans les assemblages obtenus.

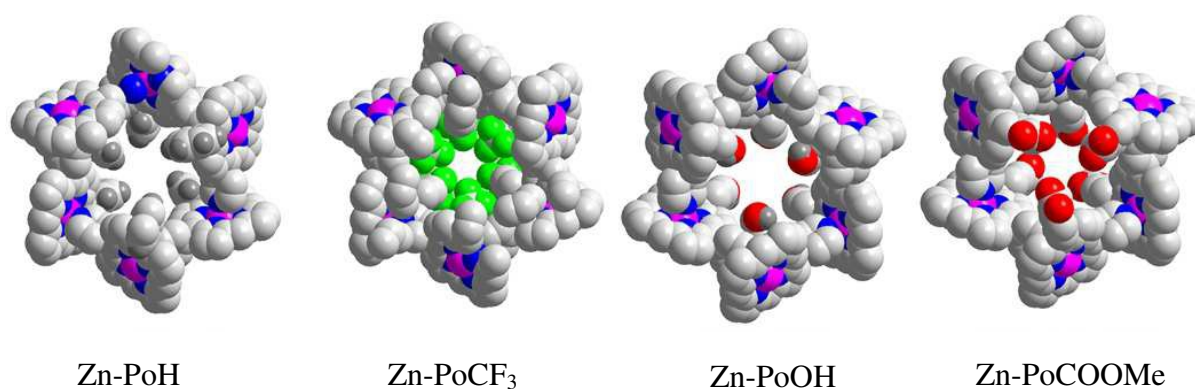


Figure 9 – Influence de la nature des substituants en position *para* des phényles *méso*

Afin de tenter d'augmenter la capacité de piégeage d'un tel assemblage, l'une des thématiques de cette thèse a été de développer la synthèse de ligands permettant d'agrandir la taille des canaux hexagonaux.

Dans ce cadre, nous avons décidé d'introduire un connecteur éthyne entre le carbone-*méso* de la porphyrine et la pyridine. Pour ce faire, nous avons mis au point la synthèse de porphyrines possédant une ou deux éthylnylpyridines en position *méso* 5 et 15.

3. Synthèse

Les tectons ciblés au cours de ce travail sont représentés **figure 10**.

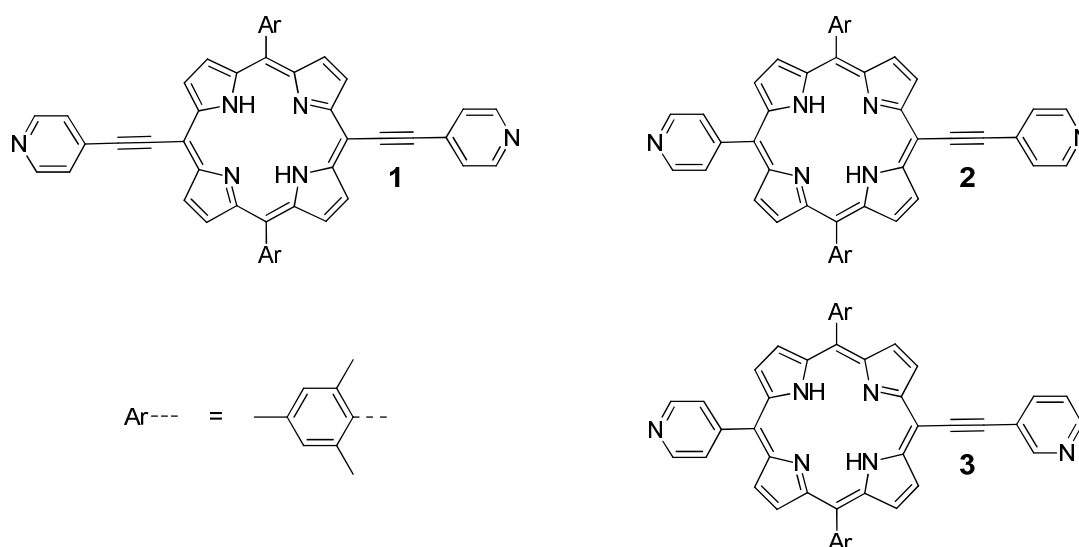


Figure 10 - Tectons 1, 2 et 3

Ces porphyrines sont de type *trans*-A₂B₂ ou *trans*-A₂BC. Après un bref rappel des procédures classiques d'obtention de telles entités, la synthèse et la caractérisation des porphyrines ciblées ainsi que les essais d'obtention de réseaux cristallins à partir de ces tectons seront présentés et discutés.

3.1. Synthèse de porphyrines A₂B₂ et A₂BC

Les porphyrines visées possèdent deux substituants identiques en positions *méso* 5 et 15. L'accès à de telles porphyrines peut s'effectuer *via* le couplage d'un ou deux aldéhydes adéquats avec un dipyrrométhane. Un mélange de plusieurs porphyrines, souvent difficiles à séparer, est obtenu (**figure 11**). Il est à noter que le produit majoritaire n'est pas toujours le produit ciblé (phénomène dit de scrambling^[33]).

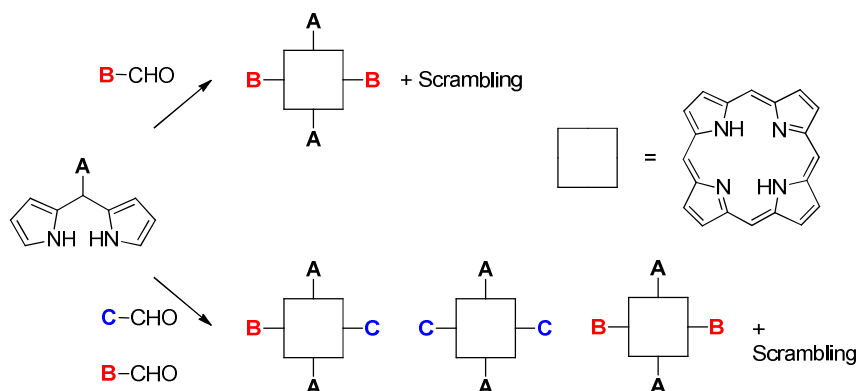


Figure 11 – Voie de synthèse « classique » de porphyrines A_2B_2 et A_2BC

Une autre option est la synthèse préalable d'une porphyrine possédant deux substituants A, puis l'introduction successive des groupes B et C *via* des réactions de couplage. Cette méthode permet en général de simplifier les étapes de purification.

L'intermédiaire clé dans ce schéma de synthèse est la 5,15-diarylporphyrines^[34]. Celle-ci peut être halogénée sélectivement sur une ou deux positions *méso* (**figure 12**)^[35].

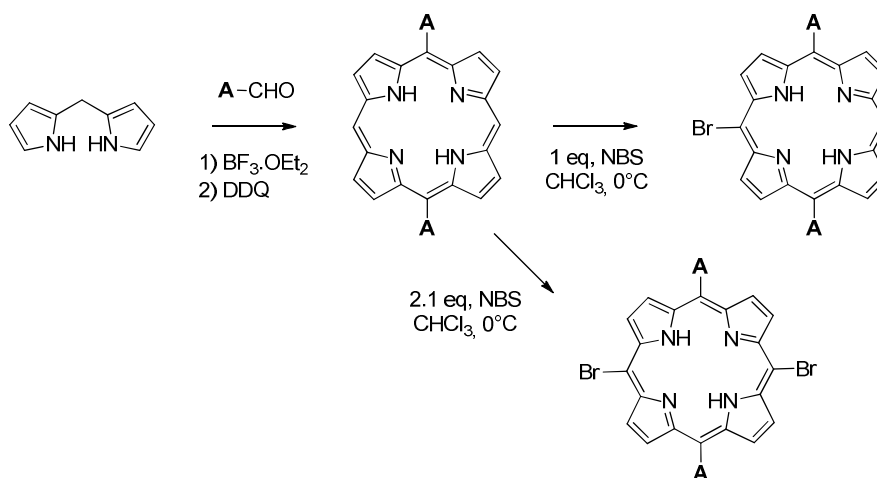


Figure 12 – Synthèse d'une 5,15-diarylporphyrine et bromation des positions *méso*

L'introduction des substituants B et C serait ensuite effectuée *via* des couplages de Sonogashira^[35] ou de Suzuki^[36] (**figure 13**).

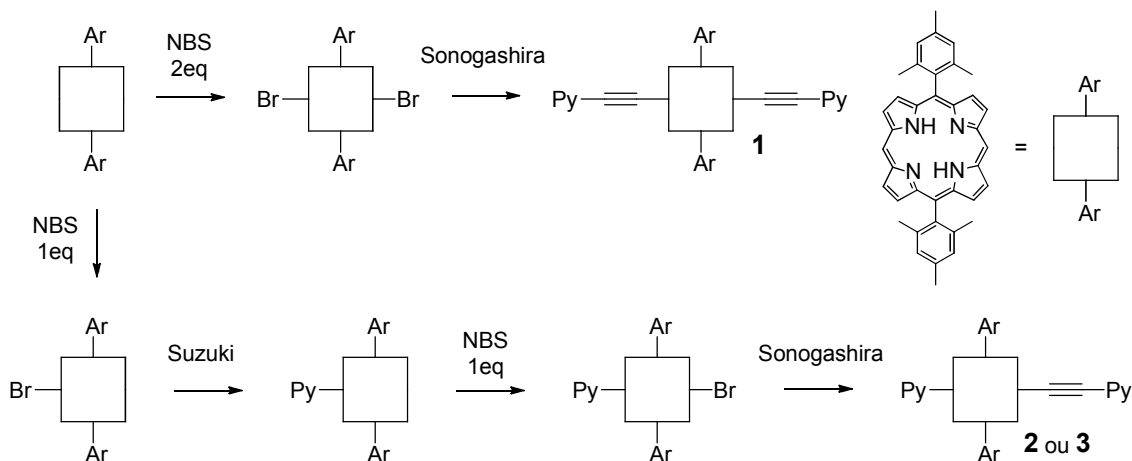


Figure 13 - Voies de synthèses envisagées pour les tectons 1 à 3

3.2. Synthèse de porphyrines fonctionnalisées par des éthynylpyridines

La synthèse des porphyrines dibromée **6** et monobromée **7** (**figure 14**) est décrite dans la littérature.^[37] Le dipyrrométhane **4** est obtenu en accord avec la littérature^[38] en faisant réagir du paraformaldéhyde avec un excès de pyrrole. Le composé **4** est ensuite condensé avec du mésityladéhyde pour donner la 5,15-dimésitylporphyrine^[38] **5**. Lindsey et *al.*^[37] ont montré qu'il était possible de bromer sélectivement une ou deux des positions *méso* libres en faisant réagir cette porphyrine avec deux ou un équivalents de N-bromosuccinimide (NBS)^[37] pour conduire à la formation des porphyrines **6** (88 %) et **7** (73 %) respectivement.

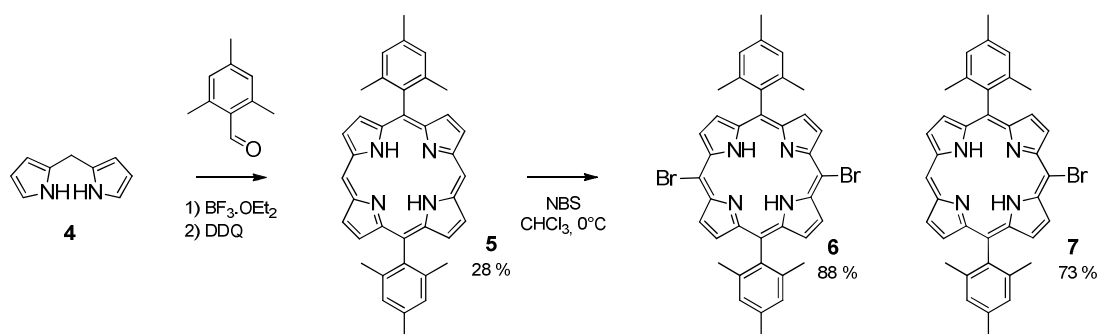


Figure 14 - Synthèse des porphyrines bromées 6 et 7

Les porphyrines **5**, **6** et **7** possèdent plusieurs signaux caractéristiques en RMN ¹H, notamment entre 7 et 10 ppm :

- les protons en position *méso* apparaissent sous forme d'un singulet vers 10 ppm,

- les protons β -pyrroliques apparaissent sous forme de doublets entre 8.6 et 9.8 ppm. Le nombre de doublets est fonction de la symétrie de la molécule. Les porphyrines **5** et **6** présentent deux doublets alors que la porphyrine **7** fait apparaître trois doublets pour huit protons β -pyrroliques,
- vers 7.3 ppm, on observe le singulet lié aux quatre protons aromatiques en position *méto* des groupements mésityls.

Il est possible d'effectuer des réactions de couplage *via* les bromes présents en position *méso*. La porphyrine **1** est obtenue en introduisant deux groupements éthynylpyridines *via* un couplage de Sonogashira sur le macrocycle dibromé **6**. Deux conditions de couplage ont été étudiées :

- en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ et d'iodure de cuivre^[35] : cette méthode conduit à la porphyrine doublement couplée avec de très bons rendements (90 %). Par contre, une métallation partielle (8 %) de la cavité porphyrinique au cuivre est observée. Le mélange de **1** et **Cu-1** est difficile à séparer,
- une catalyse sans cuivre avec un système $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ et AsPh_3 ^[39], ces conditions donnent de moins bons rendements (60 - 80 %) mais permettent d'éviter la métallation de la cavité porphyrinique. C'est donc la méthode de choix pour ce type de composés (**figure 15**).

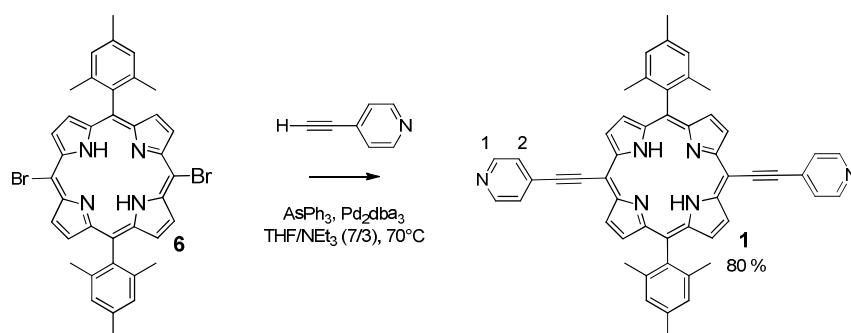


Figure 15 - Synthèse de la porphyrine 1 via un couplage de Sonogashira sans cuivre

La porphyrine **1** a été caractérisée par RMN ^1H (**figure 16**), on note l'apparition des signaux de l'éthynylpyridine sous la forme de deux doublets à 7.84 et 8.82 ppm intégrant pour quatre protons chacun. Les signaux des protons β -pyrroliques forment deux doublets à 8.72 et 9.59 ppm intégrant pour quatre protons chacun, ce qui est en accord avec une porphyrine $\text{trans-A}_2\text{B}_2$.

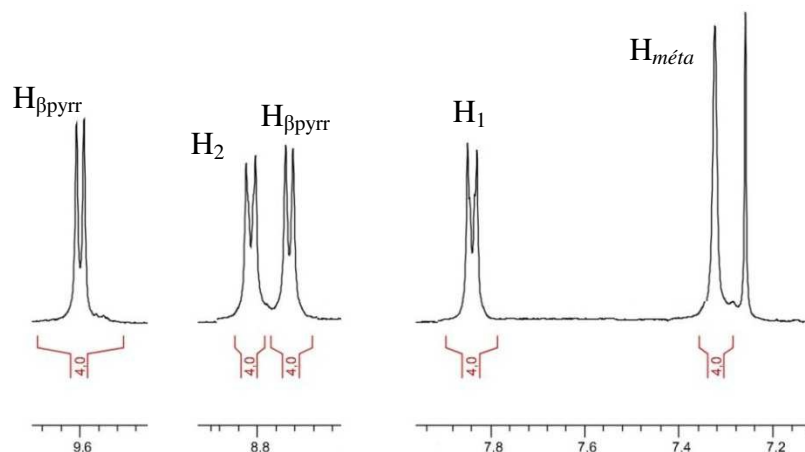


Figure 16 – RMN ^1H entre 7.2 et 9.6 ppm du tecton **1** (RT, CDCl_3 , 300 MHz)

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse des porphyrines dissymétriques **2** et **3**. L'introduction de la pyridine peut être effectuée sur le composé **7** via un couplage de Suzuki en utilisant l'acide pyridin-4-ylboronique et une catalyse à l'aide de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en présence de carbonate de Sodium. Plusieurs conditions de solvants et de températures ont été testées. Les essais effectués dans le toluène à reflux ou dans la DMF à 120 °C ont conduit à une deshalogénéation de la porphyrine.

Par contre, l'utilisation d'un milieu biphasique toluène/méthanol/eau^[40] a permis d'obtenir la porphyrine **8** avec un rendement de 68 %. Cette dernière est mise à réagir avec un équivalent de NBS dans le chloroforme à 0 °C conduisant à la formation de la porphyrine **9** avec un rendement de 84 % (figure 17).

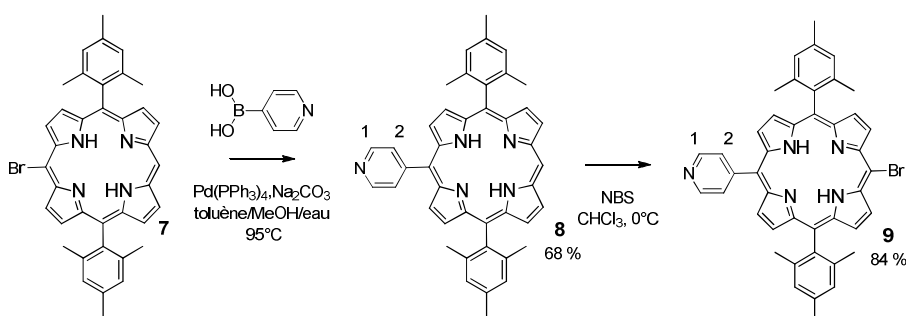


Figure 17 – Synthèse des porphyrines **8** et **9**

La porphyrine **8** a été caractérisée par RMN ^1H (figure 18), l'apparition de deux doublets à 8.25 et 9.09 ppm, intégrant pour deux protons chacun, confirme l'introduction de la pyridine en position *méso*. Les protons β -pyrroliques apparaissent sous la forme d'un multiplet à 8.86 ppm intégrant pour quatre protons et de deux doublets à 8.92 et 9.33 ppm intégrant pour deux

protons chacun. Le proton *méso* forme un singulet à 10.2 ppm. Concernant la porphyrine **9**, on note la disparition du proton *méso* sur le spectre RMN ^1H , ce qui est en accord avec l'introduction du brome en position *méso*.

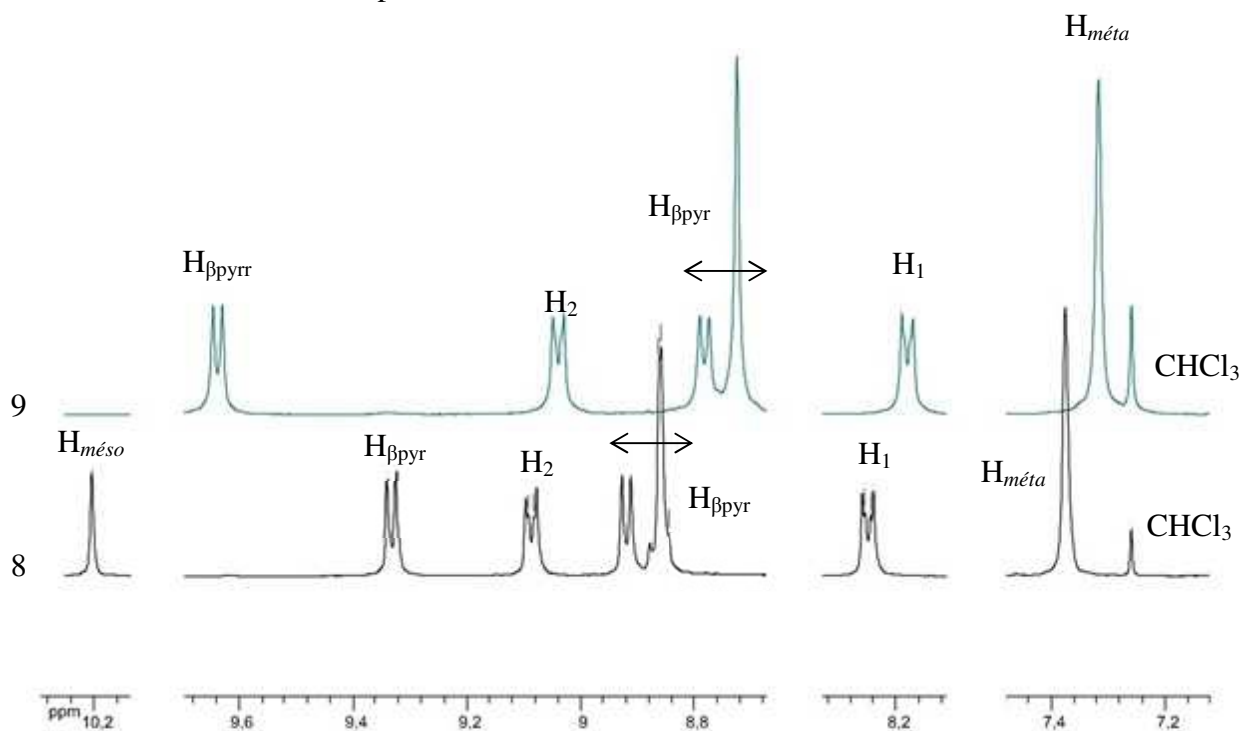


Figure 18 – RMN ^1H entre 7.2 et 10.2 ppm des porphyrines **8** et **9** (RT, CDCl_3 , 300 MHz)

La dernière étape est l'introduction de la 4-éthynylpyridine en utilisant les conditions mises au point pour la porphyrine **1** (figure 19). La porphyrine ciblée est obtenue avec un rendement de 68 %. Celle-ci a été caractérisée par RMN ^1H , on note l'apparition des deux signaux caractéristiques de l'éthynylpyridine à 7.85 et 8.80 ppm.

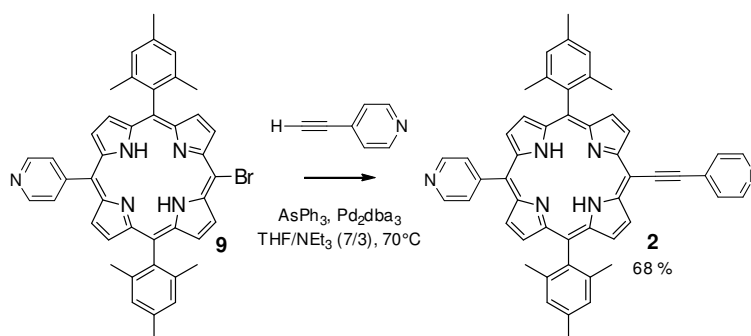


Figure 19 - Synthèse du tecton **2**

Le couplage de la porphyrine **9** avec la 3-éthynylpyridine permet d'accéder à la porphyrine **3** avec un rendement de 65 % (**figure 20**).

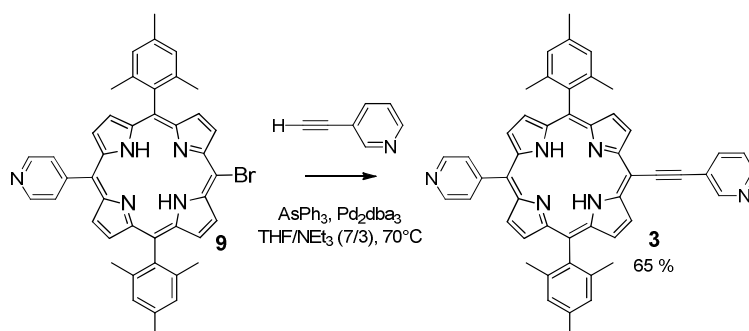


Figure 20 - Synthèse du tecton 3

La RMN ^1H montre l'apparition des signaux caractéristiques du groupement 3-éthynylpyridine sous la forme de quatre signaux entre 7.2 et 9.2 ppm intégrant pour un proton chacun.

4. Réseaux de coordination

Les porphyrines **1**, **2** et **3** ont été cristallisées en présence d'acétate de zinc dans des conditions identiques à celles utilisées pour la formation de réseaux hexagonaux : à savoir par diffusion lente d'une solution méthanolique de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ dans une solution de porphyrine, dans du chloroforme ou du dichlorométhane^[32]. La formation de monocristaux est observée après une période de 5 à 10 jours. Ceux-ci ont été analysés par diffraction des rayons X qui révèle dans tous les cas une métallation de la cavité porphyrinique au cours du processus de diffusion.

4.1. Porphyrine symétrique Zn-1

La porphyrine symétrique **Zn-1** cristallise sous la forme d'un réseau de coordination 2D (**figure 21**). Le zinc présent dans la cavité de la porphyrine est hexacoordiné, les deux positions axiales sont occupées par les éthynylpyridines de deux porphyrines adjacentes. La distance entre le zinc et les quatre azotes de la porphyrine ($\text{Zn-N}_{\text{porphyrine}}$) est d'environ 2.06 Å et la distance entre le zinc et les deux azotes des éthynylpyridines ($\text{Zn-N}_{\text{éthynyl}}$) est de 2.380 (5) Å.

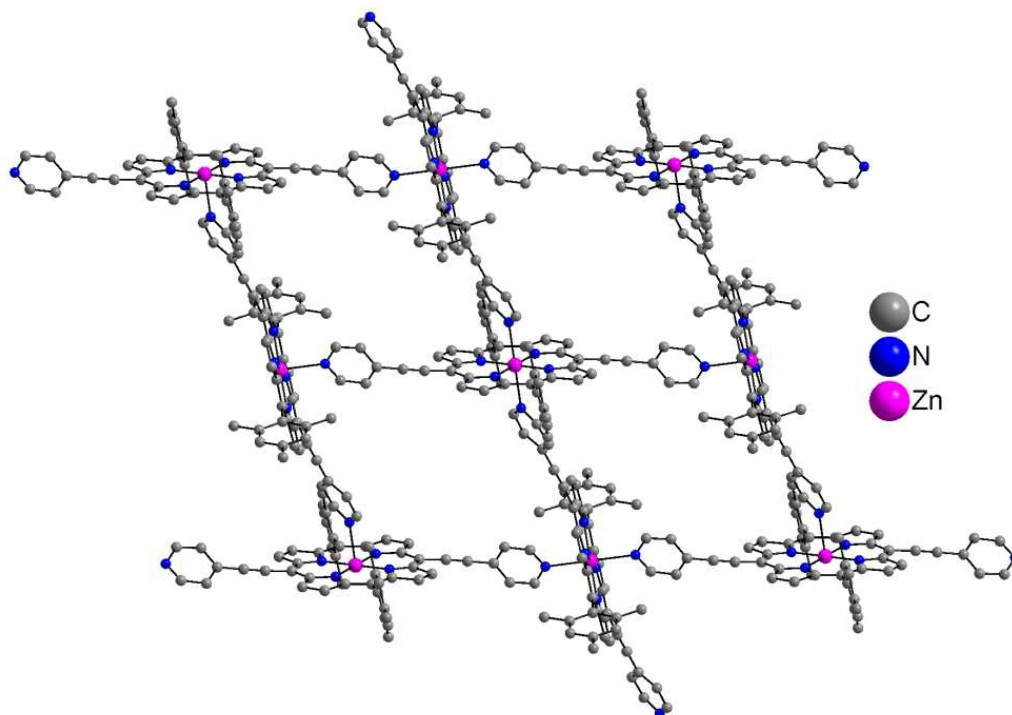


Figure 21 – Réseau de coordination 2D formé par auto-assemblage de Zn-1 (les molécules de solvant et les hydrogènes sont omis pour plus de clarté)

Le macrocycle porphyrinique (24 atomes) est quasi-plan. Le tecton n'est pas linéaire mais légèrement ondulé. En effet l'azote de l'éthynylpyridine est décalé de 1.18 Å par rapport au plan moyen des 24 atomes de la porphyrine (P_{24}) (**figure 22**). Pour une même porphyrine, l'angle dièdre entre les aryles *méso* et P_{24} est de 80.2° et 35.7° pour les mésityls et les éthynylpyridines respectivement.

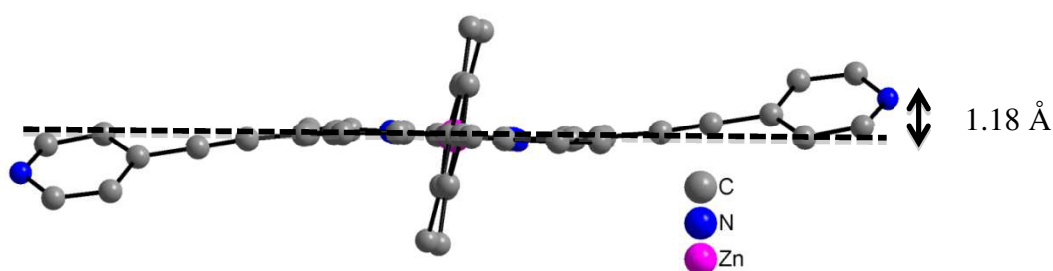


Figure 22 - Vue de côté de la porphyrine Zn-1 mettant en évidence l'ondulation du tecton

Les pyridines axiales ne sont pas perpendiculaires au plan mais forment un angle dièdre de 63.7° avec le macrocycle, ce qui est proche des valeurs observées pour les réseaux hexagonaux (69°).

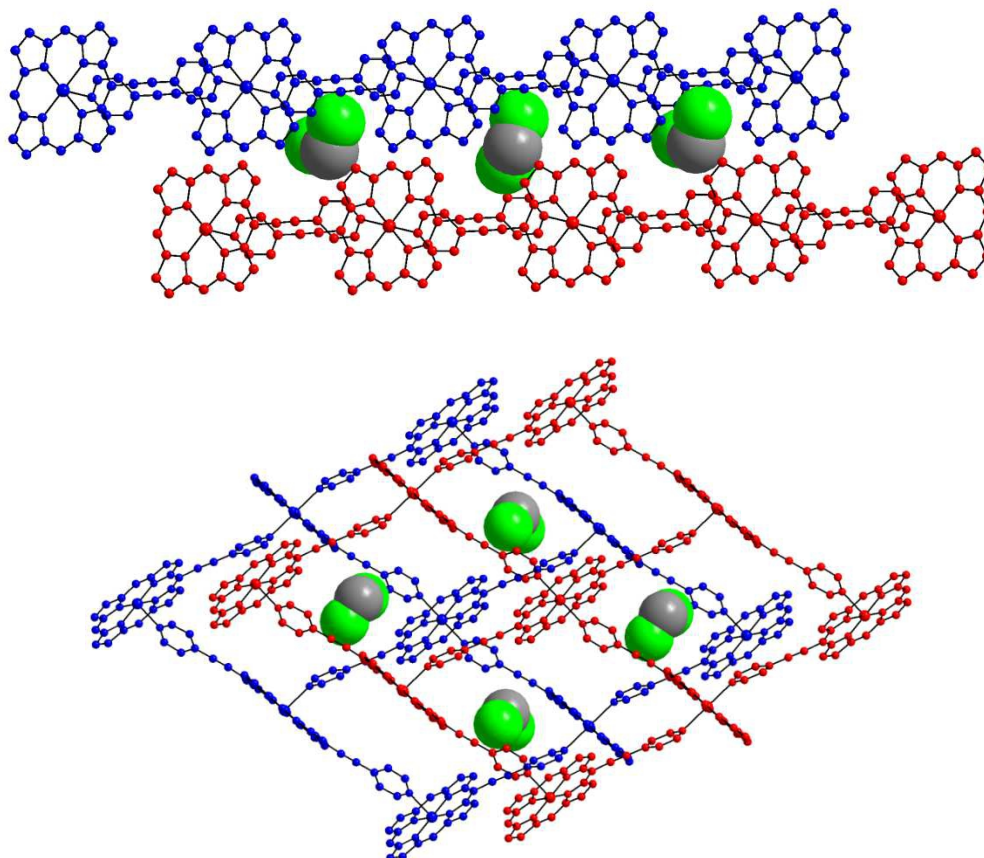


Figure 23 – Vue de côté et de dessus de grilles adjacentes (les groupements mésityls ne sont pas représentés)

La distance entre deux zinc adjacents au sein de la grille est de 12.51 Å. L'angle dièdre entre deux porphyrines (P_{24}) est égal à 77.6° , ce qui conduit à la formation d'une grille bidimensionnelle.

Les atomes de zinc sont coplanaires au plan moyen de la grille, la distance entre deux plans adjacents est 8.02 Å. Deux grilles 2D adjacentes sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres. Le volume disponible est occupé par des molécules de solvant (dichlorométhane) ainsi que les groupements mésityls de porphyrines des grilles adjacentes (**figure 23**).

L'évaporation des solvants contenus dans la maille conduit à une évolution de la structure cristalline. En effet, après 24h à température ambiante, l'analyse par diffraction des rayons X menée sur le même monocristal révèle une variation du volume de la maille de près de 10 %

(de 2314 \AA^3 à 2087 \AA^3). L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence une déformation du réseau 2D engendrée par l'évaporation du solvant (**figure 24**).

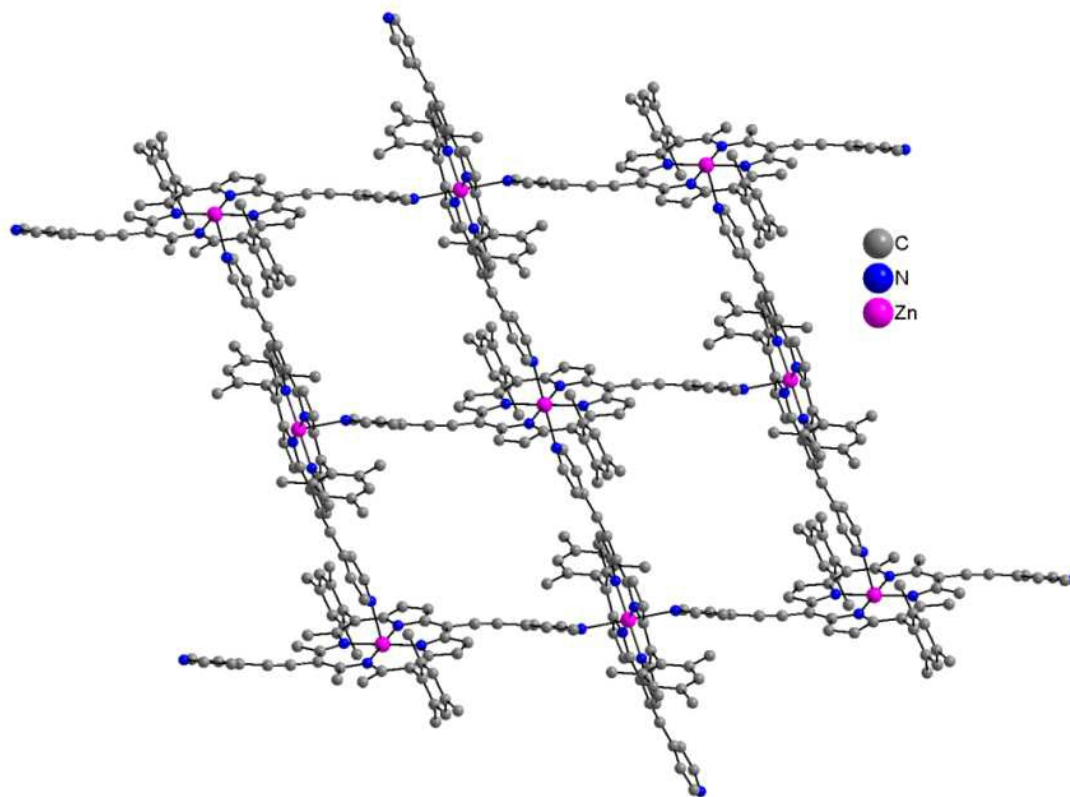


Figure 24 - Réseau de coordination Zn-1 désolvaté

La sphère de coordination du zinc n'est quasiment pas affectée par l'évaporation du solvant. L'angle dièdre entre le plan moyen du macrocycle (P_{24}) et les éthynylpyridines passe de 35.7° à 24.3° , alors qu'il est inchangé pour les mésityls.

L'ondulation du tecton porphyrinique est augmentée puisque l'azote de l'éthynylpyridine est à présent décalé de 1.84 \AA par rapport à P_{24} (**figure 25**).

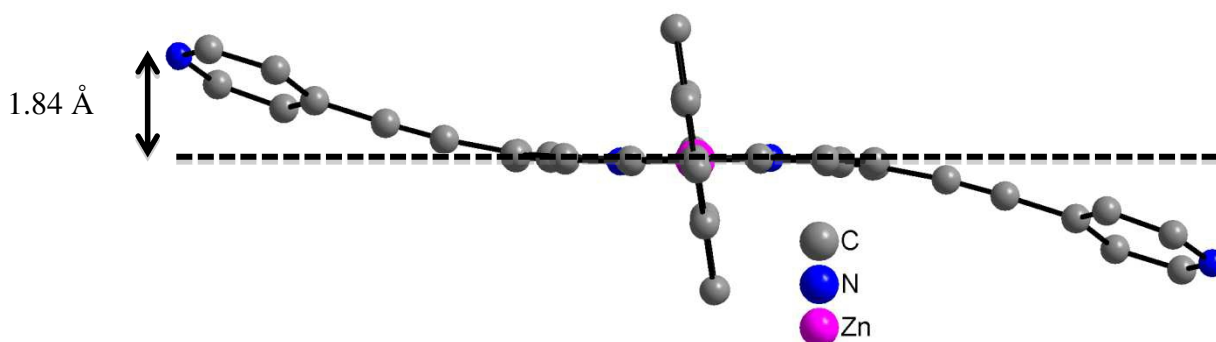


Figure 25 - Vue de coté de Zn-1 dans le monocristal désolvaté

Concernant les éthynylpyridines axiales, l'angle dièdre avec P_{24} passe de 63.7° à 69.3° et la distance entre deux atomes de zinc dans la grille est de 12.58° . Enfin, concernant le compactage des grilles, l'évaporation du solvant conduit au rapprochement des grilles de près de 1 \AA (de 8.02 \AA à 7.09 \AA).

La réversibilité du processus solvation/desolvation a été étudiée. Malheureusement la diffusion de vapeur de dichlorométhane sur le monocristal conduit à la formation d'une poudre amorphe.

4.2. Porphyrine dissymétrique Zn-2

La cristallisation de la porphyrine **2** en présence de zinc (II) conduit à la formation de deux types de monocristaux de morphologies différentes. Les monocristaux en forme d'aiguille sont obtenus très majoritairement ($\approx 90 \%$) et sont associés à des cristaux de forme rhombique ($\approx 10 \%$). L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux en forme d'aiguille a mis en évidence la formation d'un réseau monodimensionnel alors que les cristaux minoritaires forment des assemblages bidimensionnels de type grille, comparables à ceux décrits précédemment.

Concernant le réseau 1D, **Zn-2** cristallise avec une molécule de chloroforme (**figure 26**), le zinc présent dans la cavité porphyrinique est pentacoordiné avec une pyridine d'une porphyrine adjacente en position axiale. Les éthynylpyridines ne participent pas à la formation du réseau.

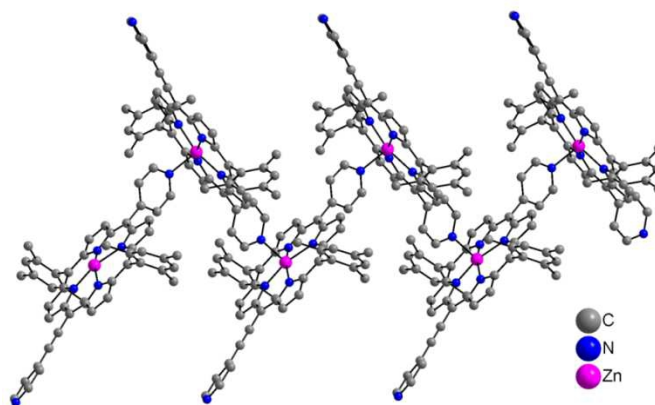


Figure 26 - Réseau 1D obtenu par métallation de 2 au Zn(II) (les molécules de solvant et les hydrogènes sont omis pour plus de clarté)

La distance entre le zinc et les azotes de la porphyrine est $Zn-N_{\text{porphyrine}} \approx 2.06 \text{ \AA}$ et $Zn-N_{\text{pyridine}} = 2.177(3) \text{ \AA}$. Le macrocycle porphyrinique est légèrement dômé et l'ion métallique est déplacé de 0.31 \AA par rapport au plan moyen de la porphyrine (P_{24}).

Les angles dièdres entre les aryles *méso* et P_{24} sont de l'ordre de 80° pour les mésityls alors qu'ils sont proches de 14° pour les éthynylpyridines.

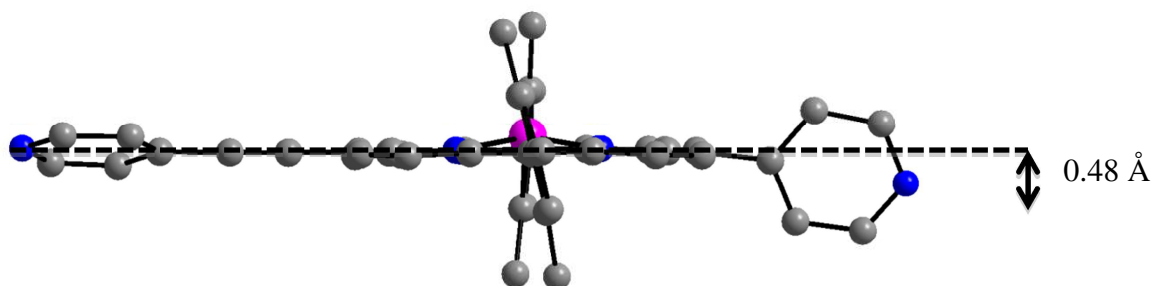


Figure 27 - Vue de côté du tecton Zn-2 (réseau 1D)

L'azote de l'éthynylpyridine est coplanaire avec le macrocyclique porphyrinique ($P_{24}-N = 0.142 \text{ \AA}$) alors que l'azote de la pyridine se trouve à une distance de 0.48 \AA de P_{24} (figure 27).

L'angle dièdre entre P_{24} et la pyridine en position axiale du zinc est de 76.4° , ce qui est légèrement supérieur à ce qui a été observé pour les réseaux bidimensionnels obtenus précédemment.

L'éthynylpyridine présente en position *méso* ne participe pas à la coordination du zinc, néanmoins elle forme des interactions π avec le macrocycle porphyrinique d'une chaîne 1D adjacente (figure 28).

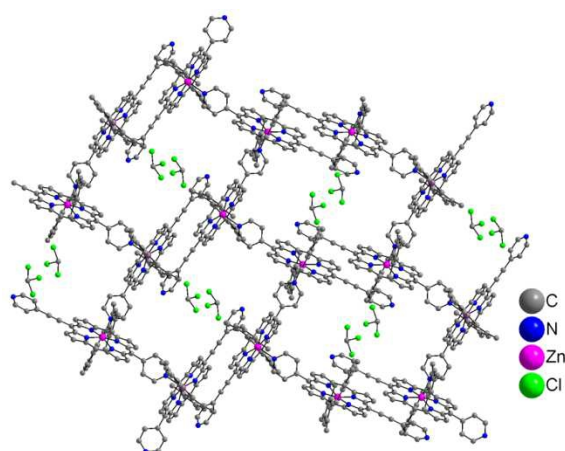


Figure 28 - Packing des chaînes 1D adopté par Zn-2

La résolution de la structure par diffraction des rayons X des cristaux minoritaires de forme rhombique révèle la formation d'un réseau bidimensionnel de type grille (**figure 29**). Aucune molécule de solvant n'est présente dans la maille.

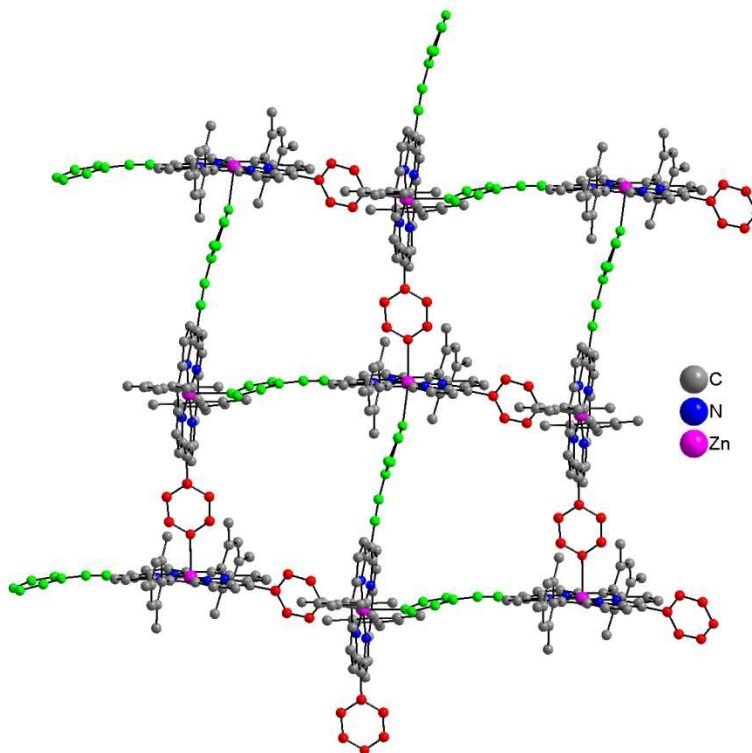


Figure 29 - Réseau de coordination 2D formé par Zn-2 (les pyridines sont représentées en rouge et les éthynylpyridine en vert)

Le zinc (II) est hexacoordiné, la pyridine et l'éthynylpyridine étant impliquées dans la formation du réseau. La distance entre le zinc et l'azote axial est d'environ 2.35 Å dans les deux cas.

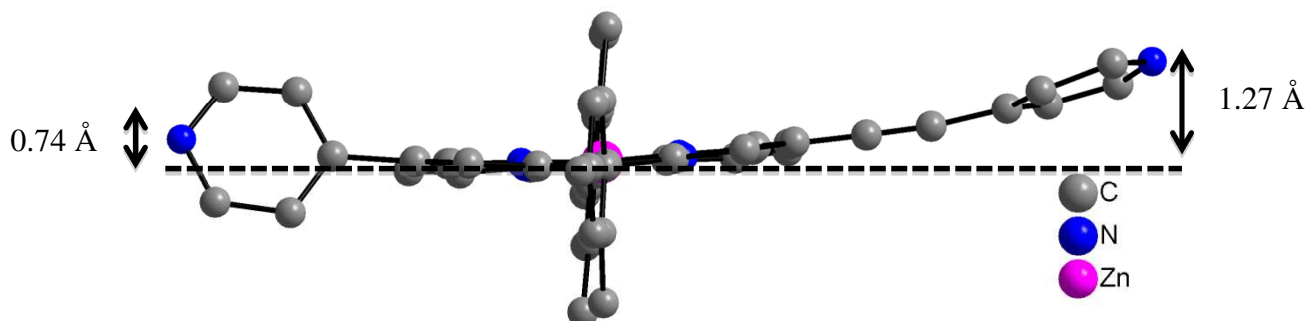


Figure 30 - Vue de côté du tecton Zn-2 (réseau 2D)

Le macrocycle porphyrinique est légèrement ondulé et apparaît beaucoup plus déformé que dans le réseau monodimensionnel. En effet, la distance des azotes de la pyridine et de l'éthynylpyridine par rapport à P_{24} est de 0.74 Å et 1.27 Å respectivement. Le tecton n'apparaît pas ondulé comme dans le réseau 2D obtenu avec la porphyrine symétrique **Zn-1**, mais plutôt incurvé (**figure 30**). Les angles dièdres entre P_{24} , la pyridine et l'éthynylpyridine sont respectivement de 65.7° et 19.5° .

La distance entre deux atomes de zinc au sein de la grille est de 10.06 Å. Comme précédemment, l'espace disponible dans la grille est occupé par les groupements mésityls des grilles adjacentes, par contre aucune molécule de solvant n'est observée. L'espace entre les grilles adjacentes est d'environ 8.1 Å.

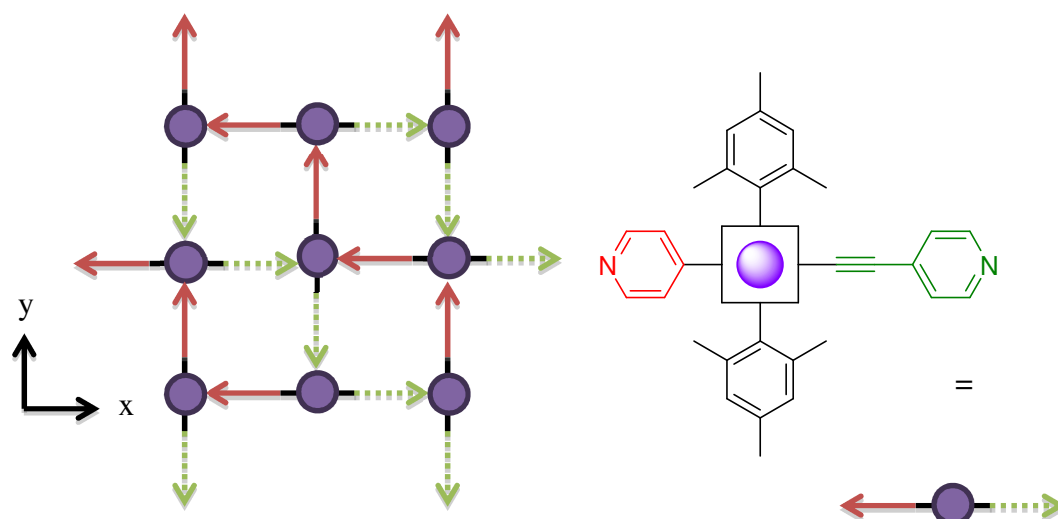


Figure 31 – Représentation schématique d'une grille directionnelle

Il est important de noter que les grilles formées sont directionnelles. Les ligands pyridines sont tous orientés dans la même direction que ce soit selon l'axe x ou y (**figure 31**). Néanmoins, l'assemblage formé n'est pas directionnel car les grilles adjacentes adoptent un compactage centrosymétrique.

4.3. Porphyrine dissymétrique Zn-3

A ce jour nous n'avons pas été en mesure d'obtenir de monocristaux de la porphyrine **Zn-12**. Une explication plausible pourrait être liée à la libre rotation de la 3-éthynylpyridine autour de la triple liaison qui donne beaucoup trop de liberté au groupe coordinant pour permettre la formation d'un réseau de coordination ordonné.

5. Conclusion

Nous avons synthétisé trois nouvelles porphyrines possédant un ou deux substituants éthynylpyridine dans le but de former, en présence de métaux complexés par le cœur de la porphyrine, des réseaux de coordination 3D possédant une grande capacité d'inclusion.

La métallation au zinc (II) de la porphyrine **1** substituée par deux éthynylpyridines en position *méso* et de la porphyrine **2** substituée par une pyridine et une éthynylpyridine a permis l'obtention de monocristaux.

L'analyse par diffraction des rayons des monocristaux formés par la porphyrine **Zn-1** a mis en évidence la formation d'un réseau de coordination 2D de type grille obtenu par la coordination des positions axiales du zinc par les éthynylpyridines de deux porphyrines adjacentes. L'évaporation des molécules de solvant contenues dans la maille conduit à une évolution de la structure cristalline, notamment une diminution de 10 % du volume de la maille et une déformation du macrocycle porphyrinique. Les essais d'inclusion de dichlorométhane dans le monocristal désolvaté ont conduit à une dégradation du monocristal.

La porphyrine dissymétrique **Zn-2** forme majoritairement un réseau de coordination 1D de type zig-zag dans lequel seules les pyridines participent à la coordination. Des monocristaux formant un réseau de coordination bidimensionnel similaire à celui observé pour **Zn-1** ont également pu être isolés. Le réseau est obtenu par la coordination d'une pyridine et d'une éthynylpyridine de porphyrines adjacentes en positions axiales du zinc.

Les plans formés par **Zn-2** sont directionnels, néanmoins le compactage adopté par les plans adjacents rend l'assemblage non centrosymétrique.

Nous sommes actuellement en train d'essayer de changer les conditions de cristallisation (nature des solvants, nature du sel métallique, concentration) dans le but d'essayer de former des réseaux de coordination tridimensionnels à partir de ces trois tectons.

De plus la présence des méthyls en ortho des mésityls oblige la perpendicularité des substituant aromatique par rapport au macrocycle porphyrinique. Dans un deuxième temps il serait intéressant de remplacer les mésityls par des substituants moins contraignants (tels que des phényles ou des tolyls) pour déterminer leur influence sur la dimensionnalité des réseaux formés.

6. Bibliographie

- [1] M. W. Hosseini, *Actualité Chimique* **2011**, 348-349, 36.
- [2] I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659.
- [3] V. Bulach, M. W. Hosseini, Porphyrin-based tectons in molecular tectonics, in *Handbook of Porphyrin Science, Vol. 13*, **2011**.
- [4] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [6] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [8] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 920.
- [9] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [10] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727.
- [11] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375.
- [12] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 724.
- [13] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 782.
- [14] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1196.
- [15] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 869.
- [16] Metal-Organic Frameworks, in *Chem. Rev.*, *Vol. 2*, **2012**.
- [17] K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 283.
- [18] B. J. Burnett, P. M. Barron, W. Choe, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3839.
- [19] C. Zou, C.-D. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3879.
- [20] M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 118.
- [21] R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Ed. Marcel Dekker New York, **1994**.
- [22] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4204.
- [23] O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
- [24] M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou, C.-D. Wu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5318.
- [25] E.-Y. Choi, C. A. Wray, C. Hu, W. Choe, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553.
- [26] X.-S. Wang, M. Chrzanowski, C. Kim, W.-Y. Gao, L. Wojtas, Y.-S. Chen, X. Peter Zhang, S. Ma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7173.
- [27] A. Fateeva, S. Devautour-Vinot, N. Heymans, T. Devic, J.-M. Grenèche, S. Wuttke, S. Miller, A. Lago, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, A. Vimont, G. Férey, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4641.
- [28] X.-S. Wang, L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, L. Wojtas, M. Chrzanowski, Y.-S. Chen, X. P. Zhang, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16322.
- [29] E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2005**, 3906.
- [30] E. Deiters, *Tectonique moléculaire: Réseaux moléculaires à base de porphyrines*, Thèse Université de Strasbourg, **2006**.
- [31] E. Kuhn, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2008**, 5104.
- [32] E. Kühn, *Molecular tectonics : 2- and 3-D molecular organisations based on porphyrins*, Thèse Université de Strasbourg, **2009**.

- [33] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem* **1999**, *64*, 2864.
- [34] J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989.
- [35] R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**.
- [36] T. Hayashi, T. Miyahara, N. Koide, Y. Kato, H. Masuda, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7281.
- [37] L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629.
- [38] Z. Fang, B. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2311.
- [39] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem* **1995**, *60*, 5266.
- [40] G. Pognon, J. A. Wytko, J. Weiss, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 785.

Chapitre III : Porphyrines et réseaux directionnels 1D

Sommaire – Chapitre III : Porphyrines et réseaux directionnels 1D

1. Physisorption d'un réseau directionnel sur surface.....	92
1.1. La physisorption	92
1.2. Historique du laboratoire	96
1.2.1. Ligand pyridine – terpyridine.....	96
1.2.2. Porphyrines dissymétriques et réseaux directionnels.....	98
1.3. Synthèse de porphyrines fonctionnalisées par une pyridine et une terpyridine.....	100
1.3.1. 5,15-dimésityl-10-(4-pyridyl)-20-terpyridine porphyrine (10)	100
1.3.2. 5,15-dimésityl-10-(4-pyridyl)-20-éthynylterpyridine porphyrine (11)	101
1.3.3. 5,15-dimésityl-10-(4-éthynylpyridyl)-20-éthynylterpyridine-porphyrine (12)	103
1.3.4. 5,15-dipentyl-10,20-(4-éthynylpyridine)porphyrine (13) et étude par diffraction des rayons X des complexes de zinc	105
1.4. Essais de physisorption.....	107
2. Chimisorption de réseaux directionnels sur surface.....	110
2.1. La chimisorption.....	110
2.2. Réaction avec l'aniline	114
2.3. Synthèse de la plateforme $\alpha_4\mathbf{21}$	114
2.4. Synthèse de la porphyrine $\alpha_2\mathbf{21}$	117
2.5. Essais de Chimisorption	117
3. Conclusion et perspectives	118
4. Bibliographie	119

Un cristal polaire ou non-centrosymétrique est une entité périodique (organique ou non) ne présentant pas de centre d'inversion. Ce type d'assemblage offre des applications dans le domaine de l'optique non-linéaire^[1-2] et plus précisément la génération d'harmoniques secondes^[3].

Il existe de nombreux exemples de réseaux de coordination, ou "Metal-organic Frameworks" (MOFs), monodimensionnels directionnels dans la littérature^[4]. Dans le cadre de ce travail, en plus de nous intéresser aux matériaux cristallins présentant une périodicité dans les trois directions de l'espace, nous avons également exploré une autre alternative en étudiant la possibilité de fonctionnaliser un espace bidimensionnel (surface d'or ou de graphite) par des réseaux 1D directionnels.^[5-6]

La fonctionnalisation ou décoration de surfaces par des architectures directionnelles est un défi important pour l'exploitation des propriétés vectorielles dans des dispositifs électriques^[7-8] ou photoniques^[9]. L'adsorption de molécules sur surface peut être réalisée :

- par physisorption^[10-12] *via* la formation d'interactions faibles telles que des forces de van der Waals entre la surface et les substrats,
- par chimisorption^[13] *via* la formation d'interactions du même type que celles qui sont mises en jeu lors de la création de liaisons chimiques.

Nous avons tenté d'explorer ces deux possibilités en essayant de greffer sur une surface des réseaux de coordination directionnels à base de porphyrine.

Dans une première partie, un bref rappel de la littérature concernant la fonctionnalisation de surface par physisorption d'un réseau de coordination à base de porphyrines est donné. Ensuite, les études effectuées préalablement au laboratoire dans ce domaine sont présentées. Enfin, la synthèse de porphyrines dissymétriques fonctionnalisées par une pyridine et une terpyridine en position *méso*, ainsi que les essais d'adsorption sur surface de ces tectons sont décrits. Dans une dernière partie, la fonctionnalisation de surface par chimisorption est discutée.

1. Physisorption d'un réseau directionnel sur surface

1.1. La physisorption

La fonctionnalisation de surface par physisorption consiste en l'adsorption de molécules sur une surface (graphite, or, cuivre, argent), souvent de façon parallèlement, en grande partie grâce à des interactions de van der Waals.

Le dépôt peut s'effectuer sous un vide poussé (Ultra High Vacuum-UHV)^[14-15] ; le tecton est ainsi sublimé avant d'être déposé. Une autre méthode consiste à utiliser interface liquide-solide^[11], le dépôt se fait alors par dissolution du tecton ou des tectons dans un solvant à haut point d'ébullition (afin d'éviter l'évaporation du solvant, ce qui permet de travailler sur des échelles de temps suffisamment longues) et la mise en contact du liquide avec la surface.

L'adsorption de molécules sur surface peut conduire à la formation de domaines organisés pouvant être observés par microscope à effet tunnel (STM) ou par microscope à force atomique (AFM). Dans le cas de la formation de réseaux moléculaires, l'organisation peut être liée à des interactions entre tectons. Celles-ci contrôlent la topologie (dimensionnalité) et la géométrie des architectures par les informations contenues dans la structure du tecton ou des tectons^[16]. L'organisation est également gouvernée par le compactage (packing) des réseaux sur la surface, résultant des interactions verticales entre le réseau et la surface.

Il existe de nombreux exemples de porphyrines adsorbées sur surface. Elles sont en général substituées par des chaînes alkyles^[17-18] permettant ainsi des interactions verticales entre les chaînes alkyles et la surface ainsi que des contacts latéraux de van der Waals entre les chaînes alkyles des porphyrines adjacentes. D'autres exemples sont basés sur la formation de liaisons hydrogène latérales entre les porphyrines pour contrôler l'orientation et la disposition des molécules à la surface.^[19-20]

Les exemples de réseaux de coordination à base de porphyrine adsorbés sur une surface sont plus rares. Le premier exemple de ce type d'architectures fut décrit en 2009 par le groupe de Lin^[21]. La *méso*-tétrakis-(4-pyridyl)porphyrine (**PoPy₄**) est déposée, sous vide poussé (UHV), sur une surface d'or. Il se forme un réseau de coordination dans lequel les pyridines liées à la porphyrine coordinent des atomes d'or de la surface (**figure 1**). Le réseau formé présente une structure de type Kagomé.

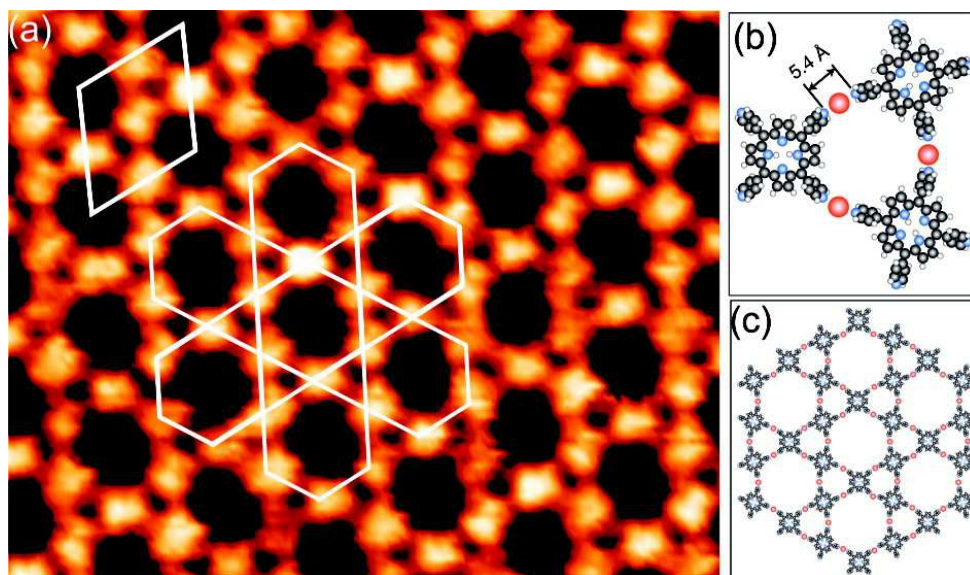


Figure 1 – Image par STM (a) et représentation (b et c) d'un réseau formé par PoPy₄^[21]

Il est également possible de fonctionnaliser une surface en utilisant deux ligands différents^[22]. Lorsque **PoPy₄** et du 1,4-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzène (**bis-terpy**) (**figure 2**) sont déposés sous vide sur une surface d'or en présence d'atomes de fer (0), une structure de type Kagomé est obtenue par la coordination des atomes de fer par une pyridine et une terpyridine (**figure 3**). Grâce à l'introduction de **bis-terpy**, le réseau obtenu offre des pores hexagonaux plus grands que ceux obtenus précédemment en absence du ligand auxiliaire.

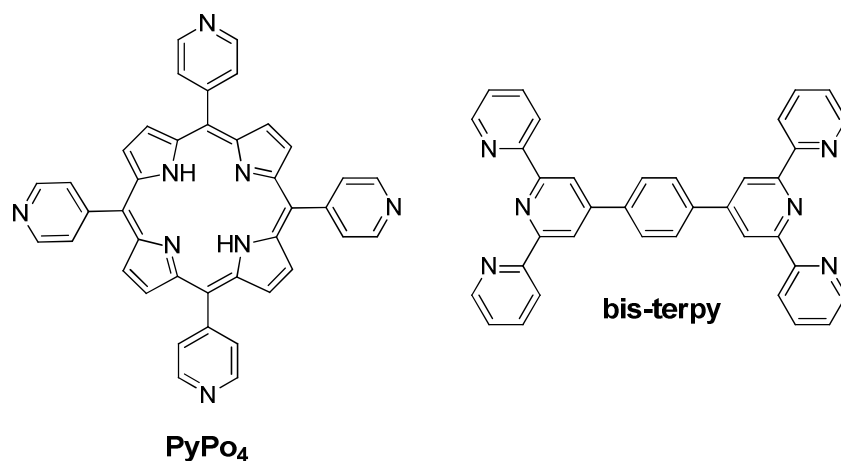


Figure 2 - Tectons PoPy₄ et bis-terpy

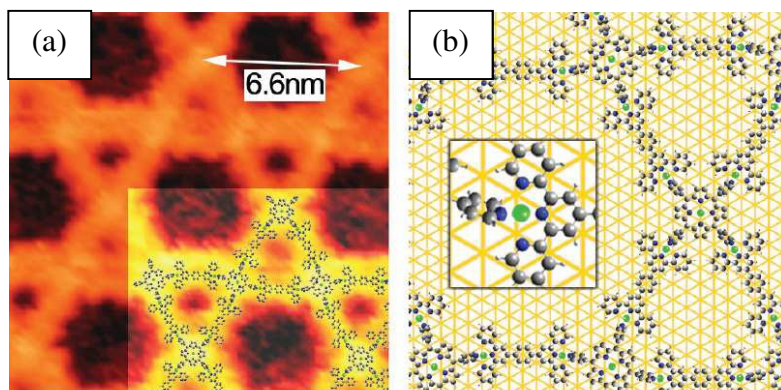


Figure 3 - Image par STM (a) et représentation schématique (b) d'un réseau obtenu par l'association de PoPy₄ et de bis-terpy *via* la coordination de Fe (0) [22]

Il existe peu d'exemples de réseaux de coordination 1D adsorbés sur surface utilisant des ligands de type porphyrine. Barth et *al.*^[23] ont décrit l'auto-assemblage sur une surface de cuivre ou d'argent de la 5,15-bis(phen-1,4-diyl-éthynyl-pyridyl)-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl) de zinc, **Zn-Po** (**figure 4**).

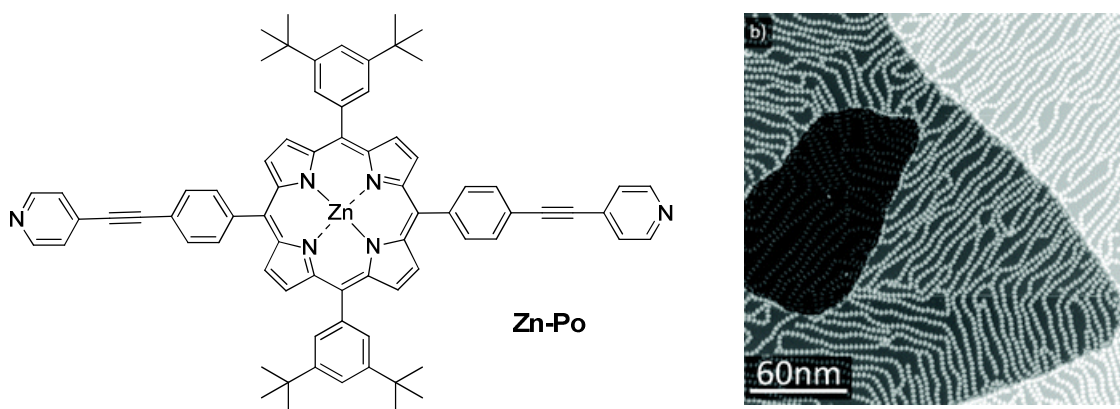


Figure 4 – Image par STM de réseaux de coordination formés par Zn-Po sur une surface de cuivre [23]

Lorsque la porphyrine est déposée sur une surface de cuivre, un réseau de coordination peut être observé par STM. Ce réseau est obtenu par la coordination d'atome de cuivre (0) par les éthynylpyridines formant ainsi un ensemble de chaînes 1D (**figure 4**). Le polymère formé est très robuste et il est possible de le déplacer le long de la surface, sans le casser, à l'aide de la pointe de STM.

Un exemple^[24] plus récent décrit la création de liaisons covalentes par activation séquentielle de deux halogènes différents. La 5,15-bis(4-bromophényl)-10,20-bis(4-

iodophényl)porphyrine, *trans*-Br₂I₂TPP (**figure 5**), est déposée sur une surface d'or par UHV à 80 K, les porphyrines adoptent un arrangement compact (**figure 6a**).

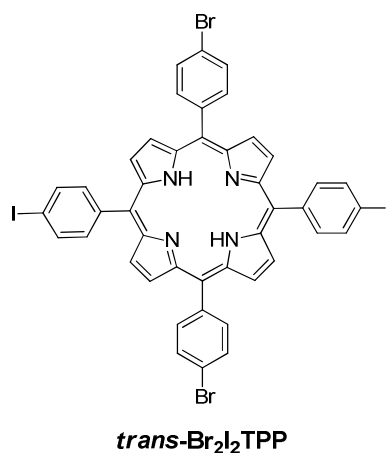


Figure 5 – Porphyrine *trans*-Br₂I₂TPP

La température est progressivement augmentée jusqu'à 120°C. Une polymérisation catalysée par la surface d'or *via* les atomes d'iode des phényles en positions *méso* conduit à la formation d'oligomères covalents par création de liaisons C-C (**figure 6b**). Lorsque la température est augmentée jusqu'à 250 °C, la polymérisation catalysée par la surface engageant les centres *bromés* des phényles en positions *méso* est observée. Ce processus conduit à la formation d'un polymère sous la forme d'une grille bidimensionnelle (**figure 6c**). La différence de réactivité des deux halogènes peut être expliquée par la différence d'énergie des liaisons halogènes-carbone ($\approx 270 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'iode et $\approx 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le brome).

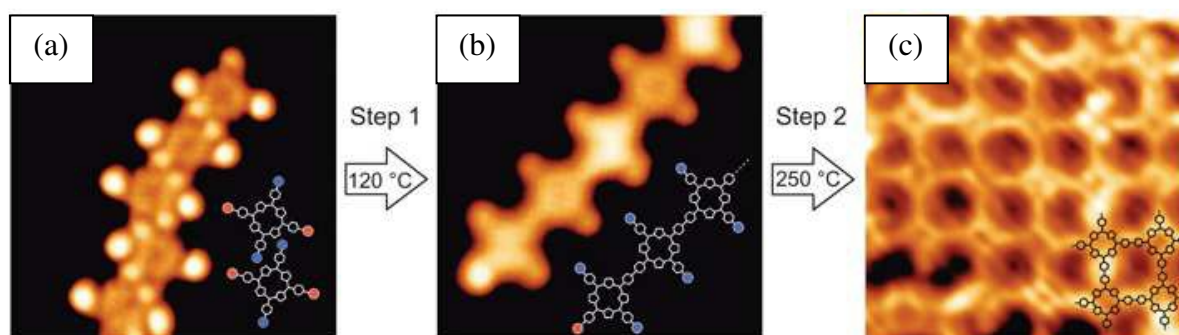


Figure 6 - Dépôt sur une surface d'or (a) et polymérisation séquentielle (b et c) de *trans*-Br₂I₂-TPP^[24]

Le dernier exemple^[25] fait appel à une porphyrine de zinc possédant un substituant imidazole (**figure 7**). En solution, cette molécule forme des dimères ainsi que des agrégats. Lorsque cette porphyrine est déposée à l'interface liquide-solide sur une surface de mica, les

agrégats restent intacts. Par contre, lorsqu'elle est déposée sur une surface de graphite, les interactions de van der Waals entre la surface et la porphyrine empêchent la formation d'agrégats et ainsi la génération d'un polymère 1D est observée par STM. Cet exemple montre l'importance cruciale des interactions surface-ligand et ligand-ligand pour la formation de réseaux de coordination physisorbés sur surface.

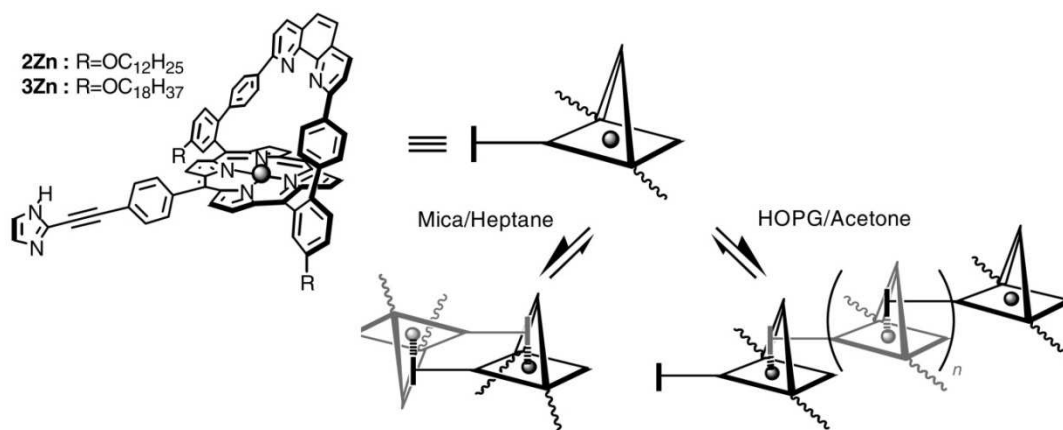


Figure 7 – Influence de la surface sur le type d'assemblage formé^[25]

1.2. Historique du laboratoire

L'étude de la formation de réseaux directionnels ainsi que la fonctionnalisation de surface est une thématique abordée au laboratoire depuis de nombreuses années^[5-6, 26-27]. La stratégie développée au laboratoire est basée sur l'utilisation d'une molécule fonctionnalisée par un ligand monodentate et un ligand tridentate. En présence d'un ion métallique offrant quatre positions de coordinations libres (Pd(II), Cu(II), CoCl₂), il est possible de former un réseau 1D directionnel.

1.2.1. Ligand pyridine – terpyridine

Le premier exemple de réseau directionnel 1D synthétisé au laboratoire^[26] est basé sur l'utilisation d'une 4,4'-bipyridine dont l'une des deux pyridines est fonctionnalisée en position 2 et 6 par des oxazolines chirales. Des monocristaux polaires ont été obtenus après métallation du ligand par du chlorure de cobalt (**figure 8**). Le packing des chaînes 1D directionnelles est syn-parallèle, ce qui permet de garantir la directionnalité de l'édifice généré.

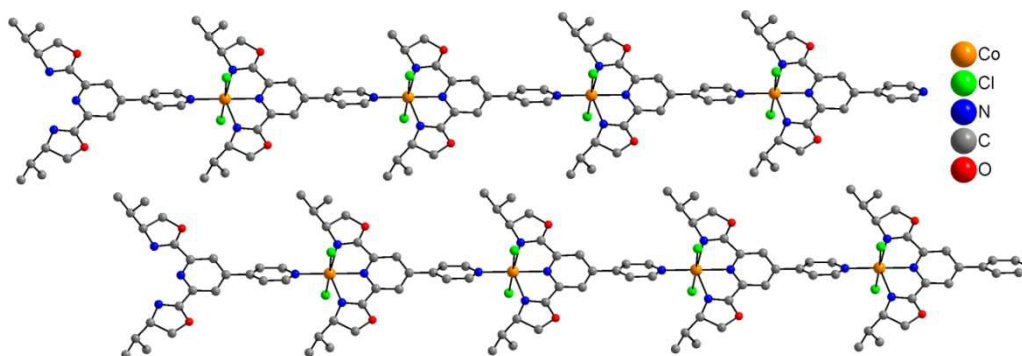


Figure 8 - Réseau directionnel 1D obtenu à partir de dérivés de 4,4' bipyridine^[26]

Par la suite un autre tecton^[5], **terpy-4-py**, a été conçu et synthétisé suivant le même principe. Il est composé d'une pyridine et d'une terpyridine interconnectées par un anthracène *via* deux liaisons éthylnes (**figure 9**). La molécule est quasi plane et π -conjuguée, ce qui permet de maximiser son adsorption sur une surface de graphite.

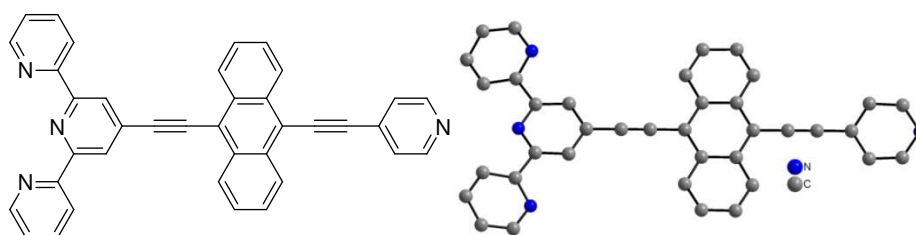


Figure 9 – Représentation du ligand terpy-4-py et structure par diffraction des rayons X (les hydrogènes sont omis pour plus de clarté)^[5]

Ce ligand peut être adsorbé sur une surface de graphite à l'interface liquide-solide, la formation d'un réseau 2D est observée par STM (**figure 10a**). L'ajout d'une solution de chlorure de cobalt permet de former un ensemble de chaînes 1D parallèles (**figure 10b**).

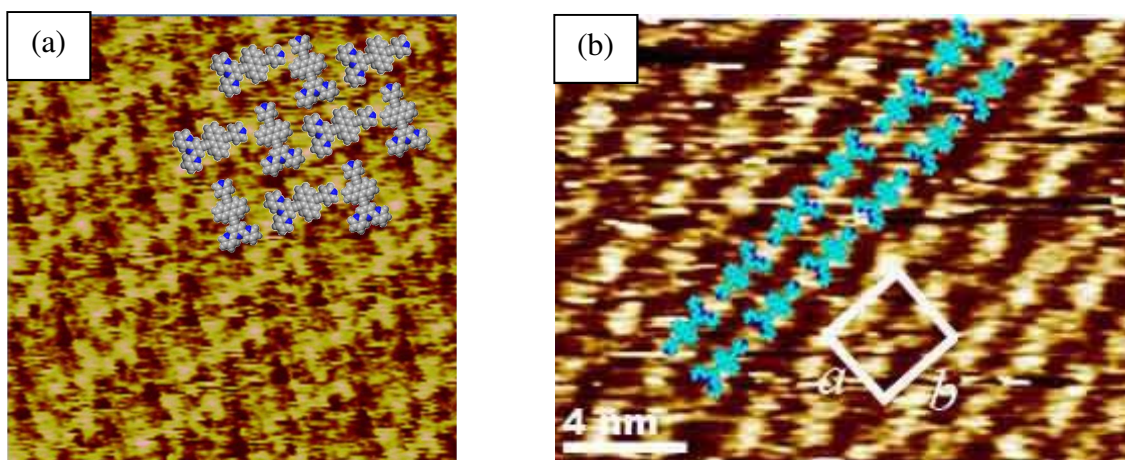


Figure 10 – Image STM du réseau formé par le ligand terpy-4-py (a) seul et (b) en présence de chlorure de cobalt^[5]

Cependant, l'adsorption de **terpy-4-py** sur la surface de graphite conduit à la formation de domaines non polaire résultant d'arrangements *anti*-parallèles des chaînes 1D. Par contre, l'utilisation du ligand **terpy-3-py** substitué par une 3-éthynylpyridine permet la formation de domaines polaires sur la surface par coordination avec CoCl_2 et Pd (II) ^[6] résultant d'un arrangement *syn*-parallèle des chaînes (**figure 11**).

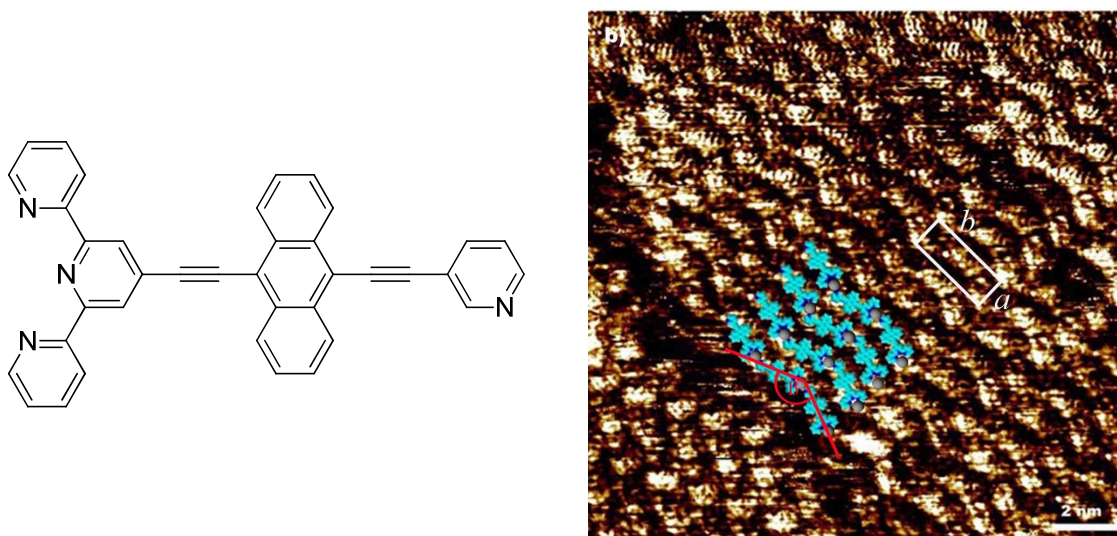


Figure 11 - Représentation du ligand terpy-3-py et image STM du réseau formé par terpy-3-py en présence de chlorure de Cobalt^[6]

Ces travaux ont ensuite été étendus aux porphyrines, l'idée étant de former des réseaux directionnels bimétalliques (homo ou hétéro) grâce à la propension de la cavité de la porphyrine (le cœur tetraaza) à complexer une grande variété de métaux.

1.2.2. Porphyrines dissymétriques et réseaux directionnels

Au cours de ses travaux de thèse au laboratoire, Elisabeth Kühn^[28] a mis au point la synthèse de porphyrines composées d'une pyridine et d'une phénylterpyridine en position *méso-trans* (**figure 12**). Les deux autres positions *méso* peuvent être fonctionnalisées pour apporter des propriétés supplémentaires au tecton. L'accès à ces porphyrines nécessite un ensemble de 6 étapes.

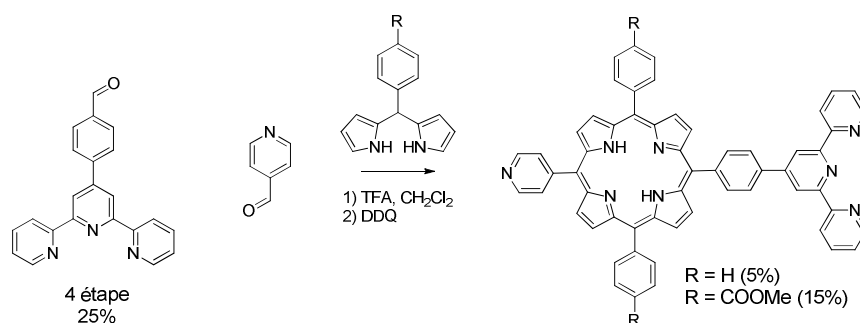


Figure 12 – Synthèse de porphyrines substituées par une pyridine et une terpyridine

L'accès à ce type de composés nécessite la synthèse préalable de la 4-(2,2';6'2''-terpyridine-4'-yl)benzaldéhyde^[29] (**figure 13**).

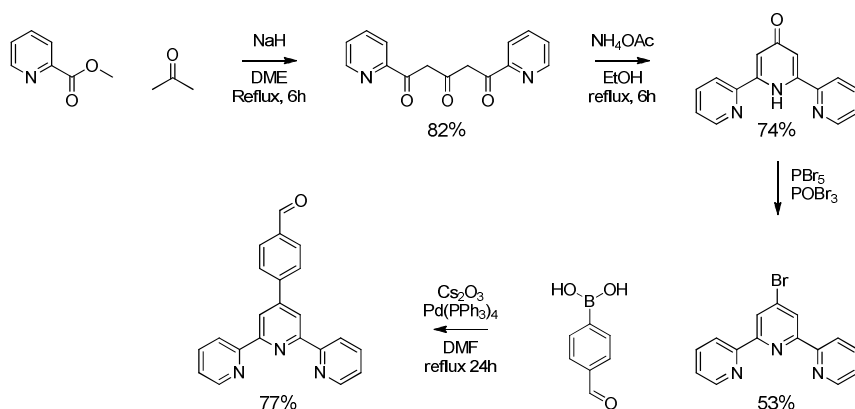


Figure 13 - Synthèse du 4-(2,2' ;6'2''-terpyridine-4'-yl)benzaldéhyde

Malheureusement tous les essais d'adsorption sur graphite de ces tectons se sont avérés infructueux. La raison de cet échec serait probablement liée à l'angle entre les groupes aryles et le plan de la porphyrine affaiblissant considérablement les interactions avec la surface de graphite.

L'une des thématiques de ce travail de thèse a été de synthétiser les porphyrines **10** à **13** (**figure 14**). Le composé **14** a été conçu mais pas préparé. La porphyrine **11** offre l'avantage de rigidifier le système et de permettre ainsi une coplanarité entre le site coordinant (la terpyridine) et le macrocycle porphyrinique, ce qui devrait favoriser son adsorption. De même, le tecton **12** devrait permettre une coplanarité des deux sites coordinants avec le macrocycle porphyrinique.

Concernant les tectons **13** et **14**, ils ont l'avantage de posséder des chaînes alkyles en positions *méso* à la place des groupements mésityls. Les chaînes alkyles sont flexibles et

peuvent être coplanaires avec le macrocycle porphyrinique. Les tectons **13** et **14** devraient donc permettre aux quatre substituants en *méso* d'être dans le même plan que la porphyrine et ainsi faciliter l'adsorption du macrocycle sur la surface de graphite.

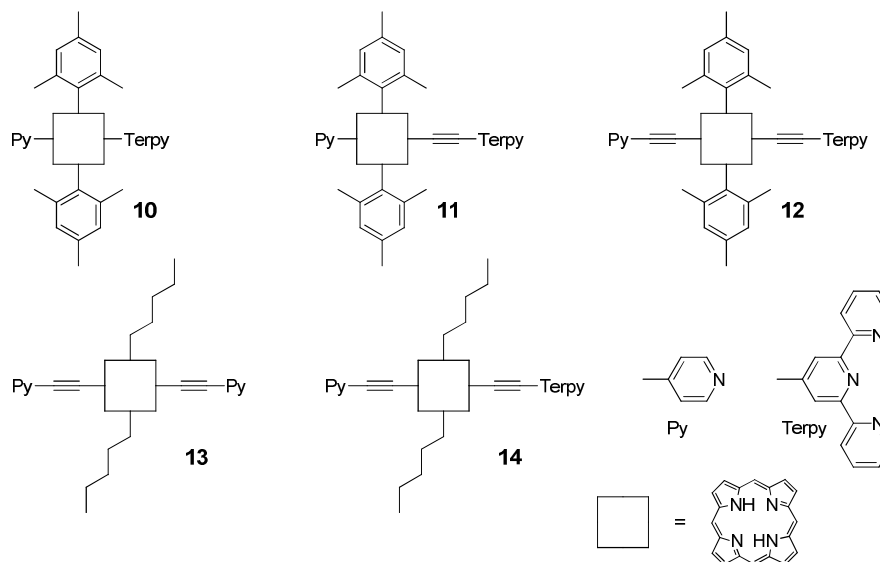


Figure 14 – Porphyrines ciblées pour l'adsorption sur surface

1.3. Synthèse de porphyrines fonctionnalisées par une pyridine et une terpyridine

1.3.1. 5,15-dimésityl-10-(4-pyridyl)-20-terpyridine porphyrine (10)

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent la synthèse de la porphyrine **9** possédant une pyridine et un brome en position *méso* (figure 15). La porphyrine **9** est obtenue en 5 étapes avec un rendement de 5 % et peut servir de précurseur pour la synthèse de la porphyrine ciblée **10** via un couplage de Suzuki.

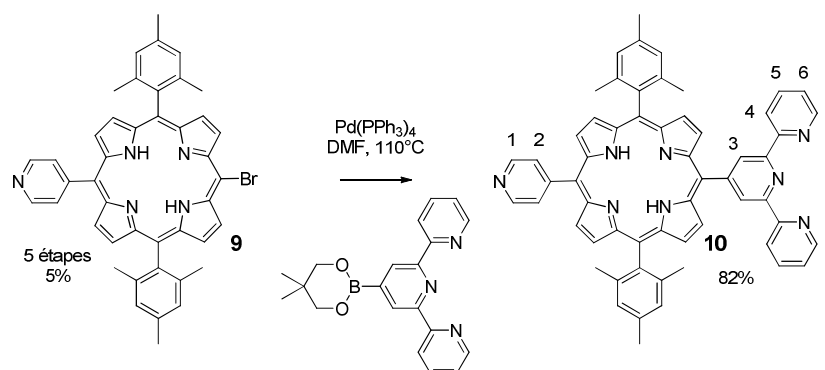


Figure 15 - Synthèse du ligand directionnel 10

Le ligand **10** est synthétisé en faisant réagir la porphyrine monobromée **9** avec la 4'-(5,5-diméthyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine dans la DMF à 110 °C en présence d'une quantité catalytique de tétrakis(triphénylphosphine) de palladium(0). La terpyridine a été préparée d'après une synthèse décrite par le groupe de Williams et *al.*^[29] et la porphyrine **10** est ensuite obtenue avec un rendement de 82 %. Celle-ci a été caractérisée par RMN ¹H, qui a mis en évidence, comme attendu, l'apparition de 5 signaux caractéristiques de la terpyridine entre 7.4 et 9.4 ppm (**figure 16**).

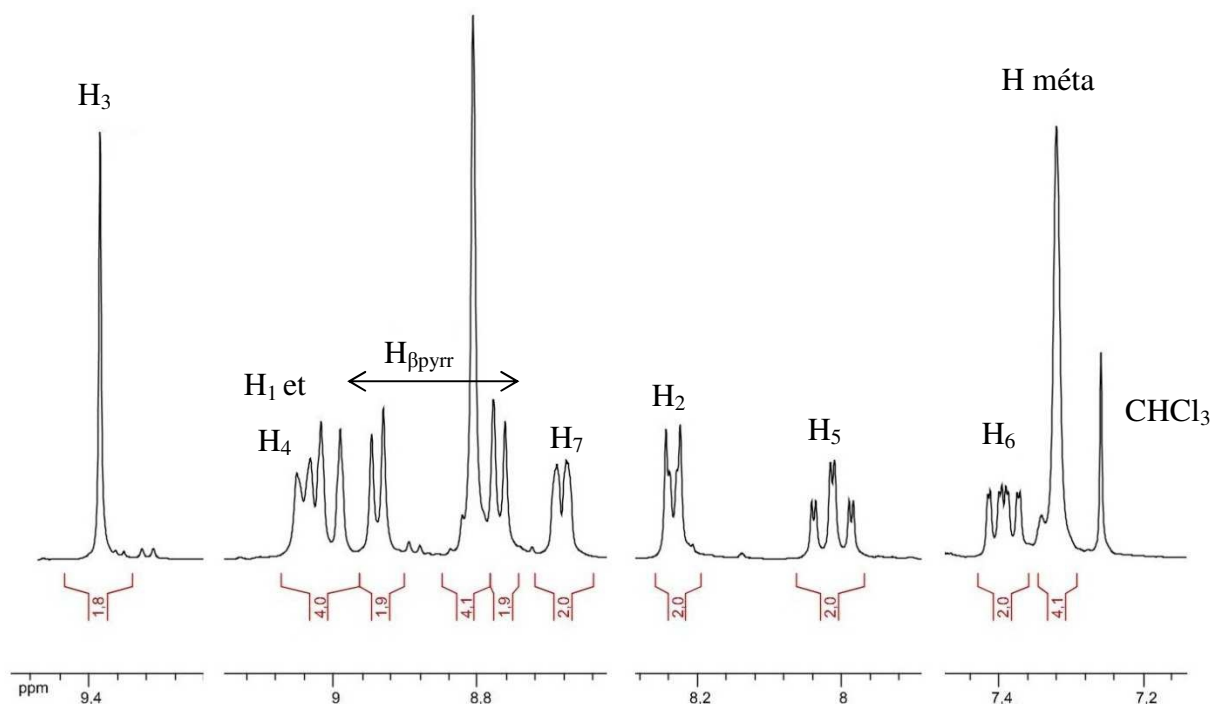


Figure 16 - RMN ¹H entre 7.2 et 9.4 ppm de la porphyrine 10 (TA, CDCl₃, 300 MHz)

1.3.2. 5,15-dimésityl-10-(4-pyridyl)-20-éthynylterpyridine porphyrine (**11**)

La porphyrine monobromée **9** peut également servir de précurseur pour la synthèse du tecton **11** qui diffère de la porphyrine **10** par l'introduction d'un groupement éthynyle entre la position *méso* et la terpyridine. Cette connectivité devrait conférer une configuration quasi-coplanaire du macrocycle et du ligand terpyridine et ainsi optimiser l'interaction avec la surface.

L'accès au tecton **11** passe par un couplage de Sonogashira (**figure 17**). Afin d'éviter la métallation partielle de la cavité porphyrinique, le composé **9** a été métallé avec du Nickel (II) avant d'effectuer le couplage. Le complexe **9-Ni** est obtenu avec un rendement de 95 %. Il a été mis à réagir avec deux équivalents de 4'-éthynyl-2,2':6',2''-terpyridine^[30] en présence de

dichloro-bis(tétraphénylphosphine) palladium(II) et d'iodure de cuivre en quantité catalytique. Le groupement éthylnylterpyridine est introduit avec un rendement de 97 %.

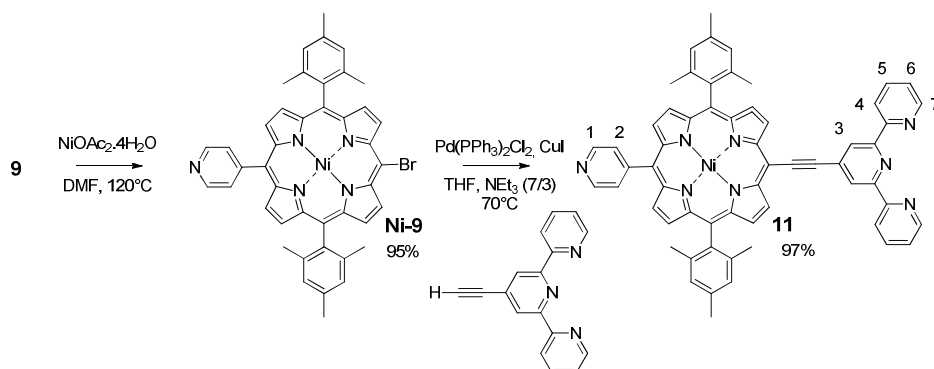


Figure 17 - Synthèse du ligand directionnel 11

Le produit a été caractérisé par RMN ^1H qui a montré l'apparition de 5 signaux caractéristiques de l'éthylnylterpyridine entre 7.4 et 9.8 ppm. L'attribution des différents signaux a été effectuée par RMN ^1H COSY (figure 18).

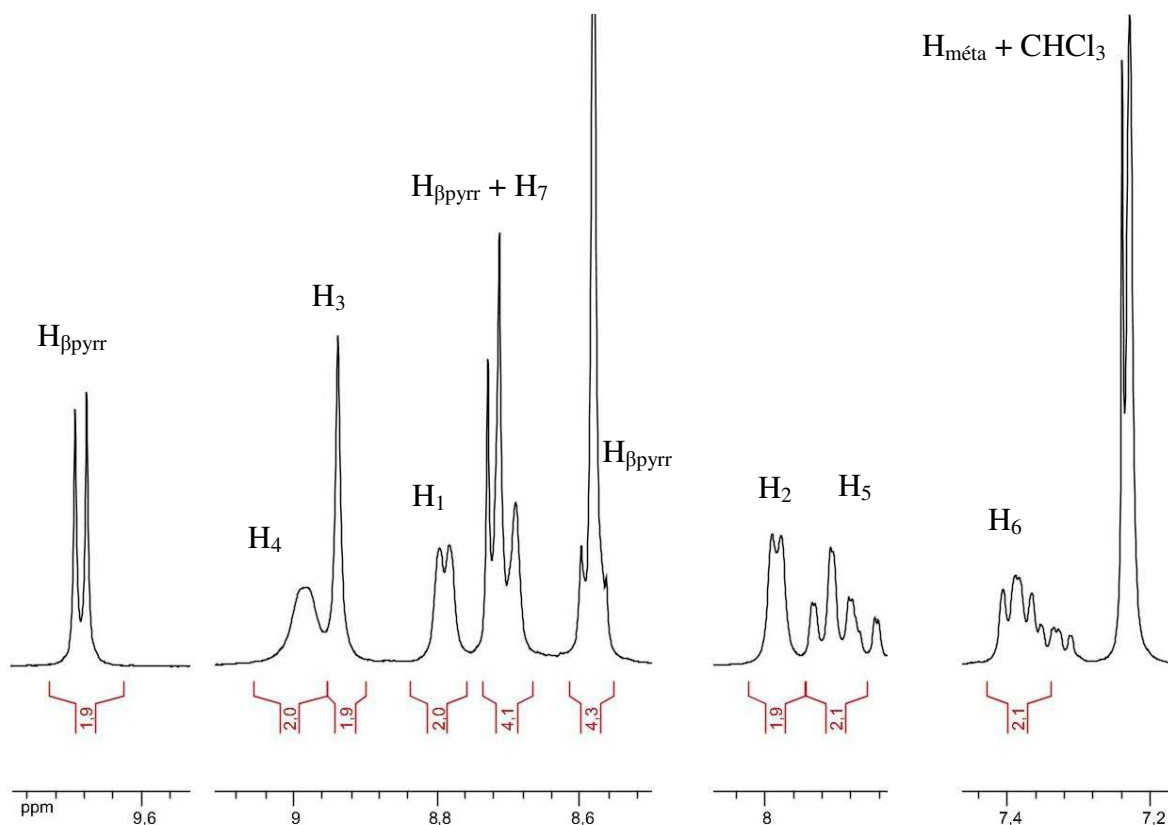


Figure 18 - RMN ^1H entre 7.2 et 9.8 ppm du tecton 11 (RT, CDCl_3 , 300 MHz)

1.3.3. 5,15-dimésityl-10-(4-éthynylpyridyl)-20-éthynylterpyridine-porphyrine (12)

La porphyrine ciblée **12** possède deux connecteurs de type éthynyle en position *méso* (**figure 19**). Les deux groupes coordinants devraient donc être coplanaires avec le macrocycle porphyrinique, ce qui devrait maximiser l'adsorption sur la surface de graphite. L'accès au composé **12** passe par la synthèse du ligand dissymétrique **15**.

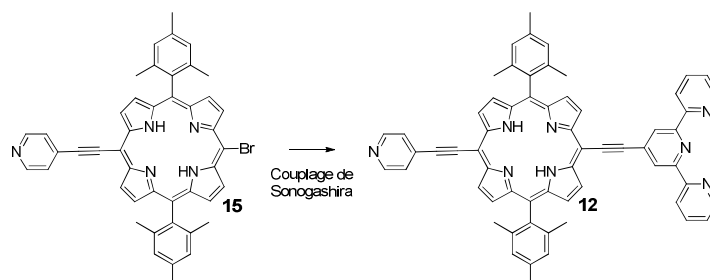


Figure 19 - Ligand possédant deux connecteurs éthynyles

L'accès au composé **15** peut être envisagé de différentes manières. La première voie explorée consiste en l'introduction de l'éthynylpyridine sur la porphyrine monobromée **7** décrite dans le chapitre précédent (**figure 20**). Dans une première étape, le composé **7** est métallé au Nickel avec un rendement de 95 %. La réaction de ce complexe avec l'éthynylpyridine, selon les conditions décrites précédemment (catalyse avec Pd(PPh₃)Cl₂ et CuI), conduit au composé désiré **Ni-16** avec un rendement de 70 %.

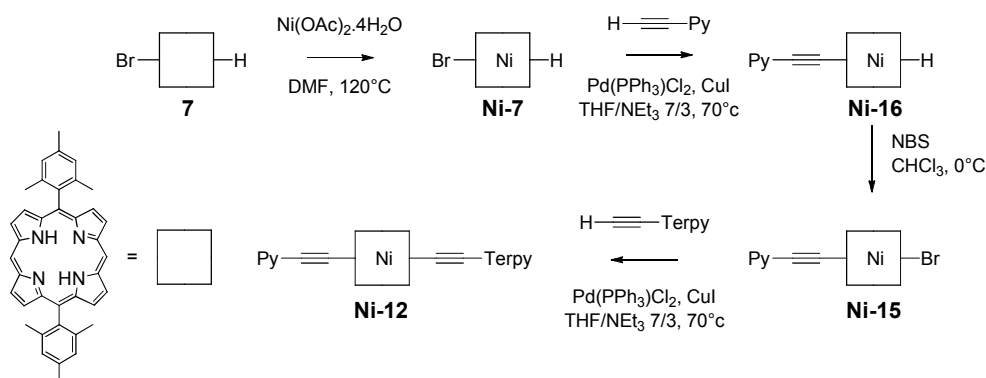


Figure 20 - Synthèse envisagée pour Ni-12

Les complexes au Nickel **Ni-7** et **Ni-16** ont été caractérisés par RMN ¹H. La disparition du signal des protons des azotes pyrroliques à -2.82 ppm confirme la métallation de la cavité porphyrinique **7**. Concernant **Ni-16**, l'apparition de signaux caractéristiques de l'éthynylpyridine est observée entre 7.79 et 8.80 ppm sous la forme de deux doublets

intégrant pour deux protons chacun. Nous avons ensuite tenté de bromer la position *méso* de **Ni-16** par ajout de NBS. Malheureusement, les essais réalisés conduisent à la dégradation de la porphyrine de départ.

Une deuxième alternative pour accéder au composé **12** est représentée sur la **figure 21**. Elle utilise le précurseur dibromé **6** et évite ainsi l'utilisation ultérieure de NBS. Cette voie de synthèse a été explorée par Lucas Kocher dans le cadre de son stage de Master 1 effectué au laboratoire. L'utilisation de conditions de couplage dites « Sonogashira sans cuivre » permet d'éviter la métallation de la cavité porphyrinique par le nickel. La porphyrine **12** a été isolée avec un rendement global très faible de 2 % sur l'ensemble des 5 étapes (**figure 21**).

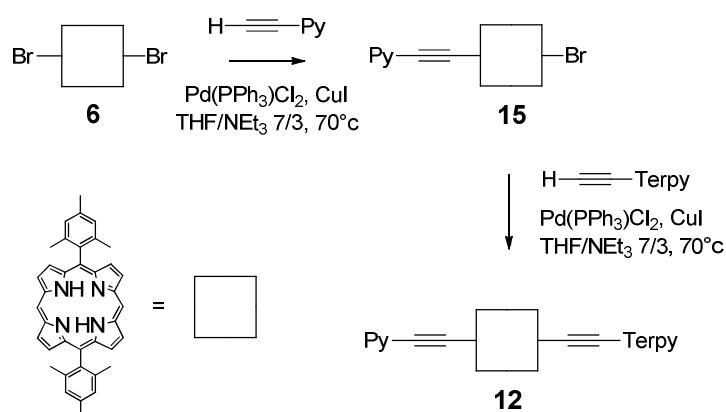


Figure 21 – Synthèse de la porphyrine 12

A noter qu'une voie de synthèse utilisant un précurseur possédant un atome d'iode et un atome de brome en position *méso* a également été explorée (**figure 22**). Celle-ci a malheureusement été abandonnée à cause de l'instabilité des produits iodés.

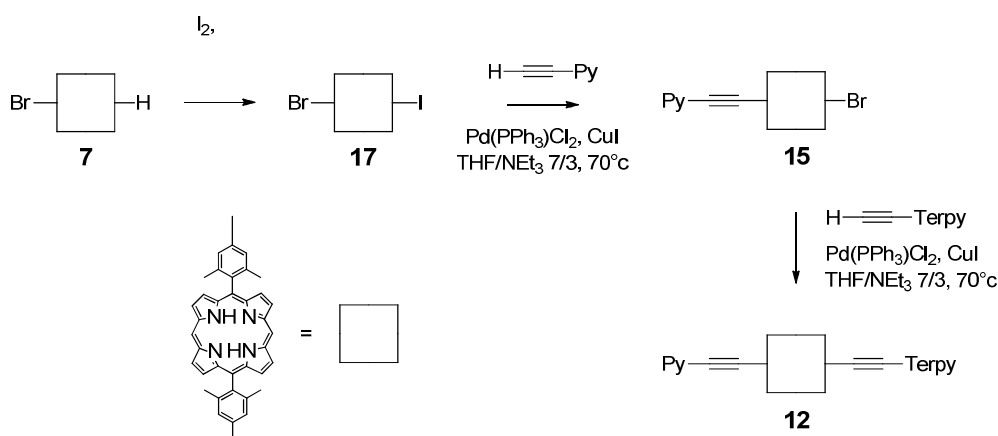


Figure 22 – Synthèse de la porphyrine 12 utilisant un dérivé iodé

1.3.4. 5,15-dipentyl-10,20-(4-éthynylpyridine)porphyrine (13) et étude par diffraction des rayons X des complexes de zinc

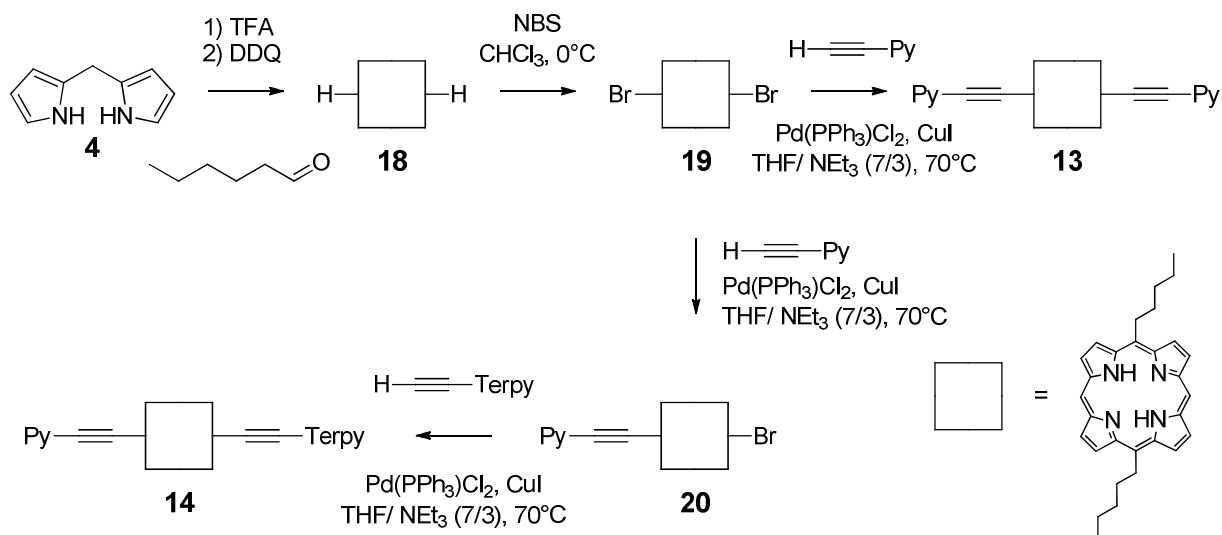


Figure 23 – Synthèse de la porphyrine **13** et stratégie envisagée pour **14**

L'accès aux tectons **13** et **14** passe par la synthèse préalable de la porphyrine **19** (figure 23). Celle-ci est obtenue à partir du dipyrrométhane **4** qui est condensé avec du capronaldéhyde pour former la 5,15-dipentyl porphyrine **18**^[31] avec un rendement de 21%. Ensuite les deux positions *méso* non substituées sont bromées avec du NBS, et la porphyrine dibromée **19** est isolée avec un rendement de 96%. Les porphyrines **18** et **19** ont été caractérisées par RMN ^1H (figure 24). Concernant la porphyrine **18**, deux signaux caractéristiques sont observés dans la région des protons aromatiques. Les protons β -pyrroliques forment deux doublets intégrant pour quatre protons chacun à 9.39 et 9.56 ppm, ce qui est en accord avec une porphyrine *trans*- A_2B_2 . Le signal des protons *méso* est observé sous la forme d'un singulet intégrant pour deux protons à 10.15 ppm. Comme conséquence de la bromation qui conduit à la formation de **19**, le pic des protons *méso* disparaît.

Concernant la porphyrine symétrique **13**, les groupements éthynylpyridines sont introduits comme précédemment *via* un couplage de Sonogashira avec un rendement de 80 % (figure 23). Lors de cette synthèse nous n'avons pas protégé la cavité de la porphyrine, pour cette raison la formation de **Cu-13** est observée (10 %), cependant, il est possible de séparer

les deux espèces **13** et **Cu-13** par chromatographie sur colonne. Comme attendu, l'apparition des signaux de l'éthynylpyridine sous la forme de deux doublets à 7.90 et 8.85 ppm est observée après le couplage.

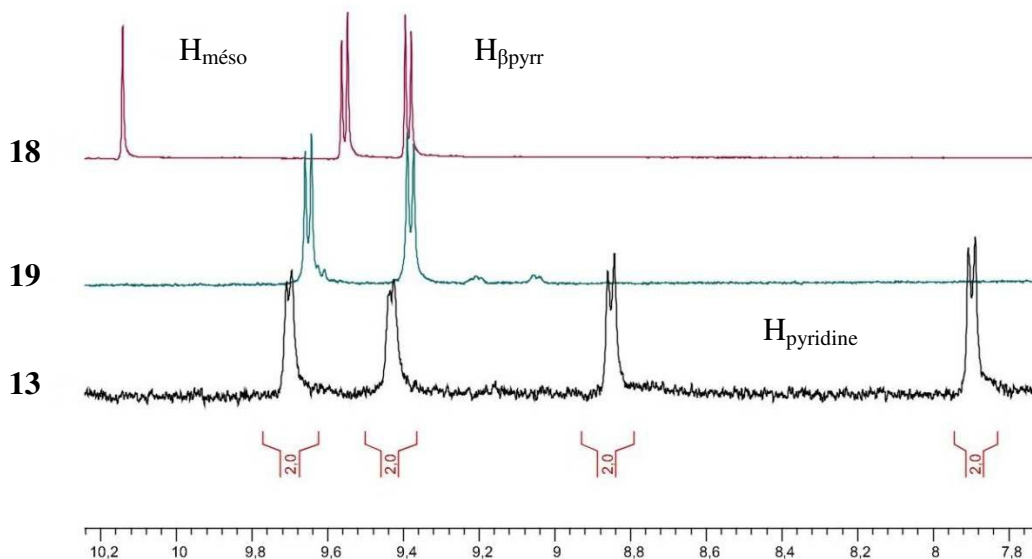


Figure 24 – RMN ^1H des porphyrines **13**, **18** et **19** (TA, CDCl_3 , 300 MHz)

Nous avons obtenu des monocristaux par diffusion lente d'une solution méthanolique d'acétate de zinc dans une solution de **13** dans le chloroforme. Le complexe **Zn-13** a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude structurale met en évidence la formation d'un réseau de coordination 1D (**figure 25**). Le motif élémentaire est composé d'une porphyrine de zinc hexacoordiné et d'une porphyrine de zinc pentacoordiné.

L'aspect intéressant de cette structure est qu'elle confirme la possibilité de quasi-coplanarité des éthynylpyridines *méso* avec le macrocycle porphyrinique. En effet, les angles dièdres sont de l'ordre de 13.6° pour la porphyrine de zinc hexacoordinée, alors que l'on observe un angle dièdre proche de 45° pour la porphyrine de zinc pentacoordinée.

L'orientation des chaînes alkyles est quant à elle liée aux interactions faibles avec les molécules voisines (porphyrines et solvants).

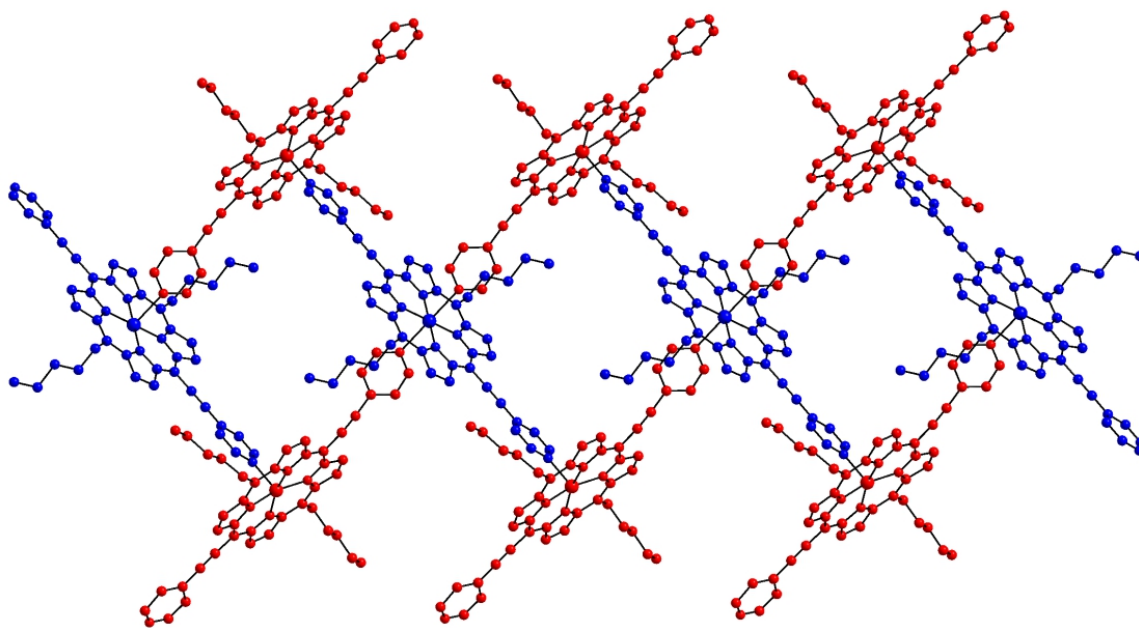


Figure 25- Structure par diffraction des rayons X du réseau 1D formé par Zn-13 (par souci de clarté les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés)

1.4. Essais de physisorption

La physisorption sur surface de graphite (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) des ligands, en présence ou non d'ions métalliques, a été effectuée en collaboration avec le groupe du Professeur Paolo Samori (ISIS) et réalisée par Andrea Cadeddu, doctorant du Pr Samori. De nombreux essais ont été menés avec les tectons **1**, **2**, **10** et **11** (dans le tétrachlorobenzène ou phényloctane à des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} mol.L⁻¹). Malheureusement, aucune organisation sur la surface n'a pu être observée par microscope à effet tunnel que ce soit pour les ligands non directionnels **1** et **2** ou directionnels **10** et **11**.

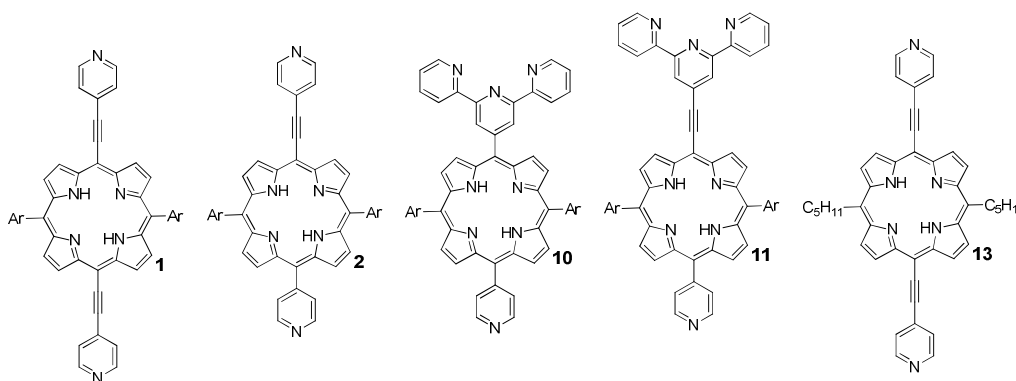


Figure 26 – Ligands testés pour la fonctionnalisation de HOPG

Une explication possible à cela pourrait être la présence de groupements mésityls en position *méso* (**figure 26**). En effet, la présence de méthyles en position *ortho* pourrait empêcher la coplanarité entre les substituants *méso* et la porphyrine (angle dièdre de l'ordre de 80°) et par conséquent conduirait à un affaiblissement des interactions entre la surface et le système porphyrinique.

Selon cette hypothèse, les ligands **13** et **14** devraient être des entités de choix pour l'adsorption sur HOPG. Ceci est en effet le cas et les résultats préliminaires obtenus avec le ligand **13** sont prometteurs (voir ci-après, **figure 27**).

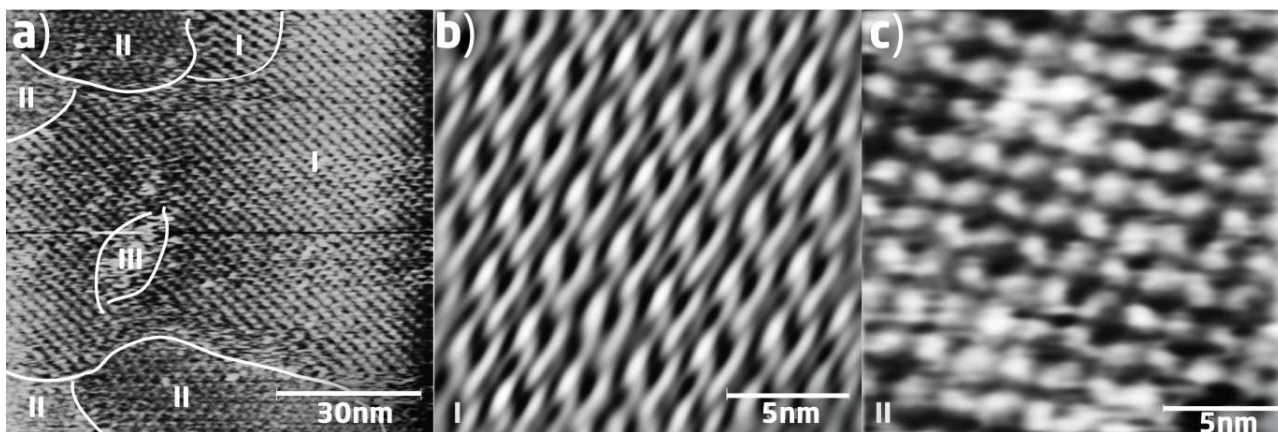


Figure 27 - Image par STM de la porphyrine 13 déposée sur HOPG (acide nonanoïque, TA)

Les essais d'adsorption de ce ligand sur une surface de graphite ont été effectués à l'interface liquide-solide. Une solution de porphyrine **13** dans l'acide nonanoïque ou dans un mélange phényloctane/acétonitrile (3/1) (10^{-3} mol.L $^{-1}$) est déposée à température ambiante sur une surface de graphite, puis l'échantillon est observé par STM. Après quelques minutes, plusieurs domaines organisés se sont formés (**figure 27**).

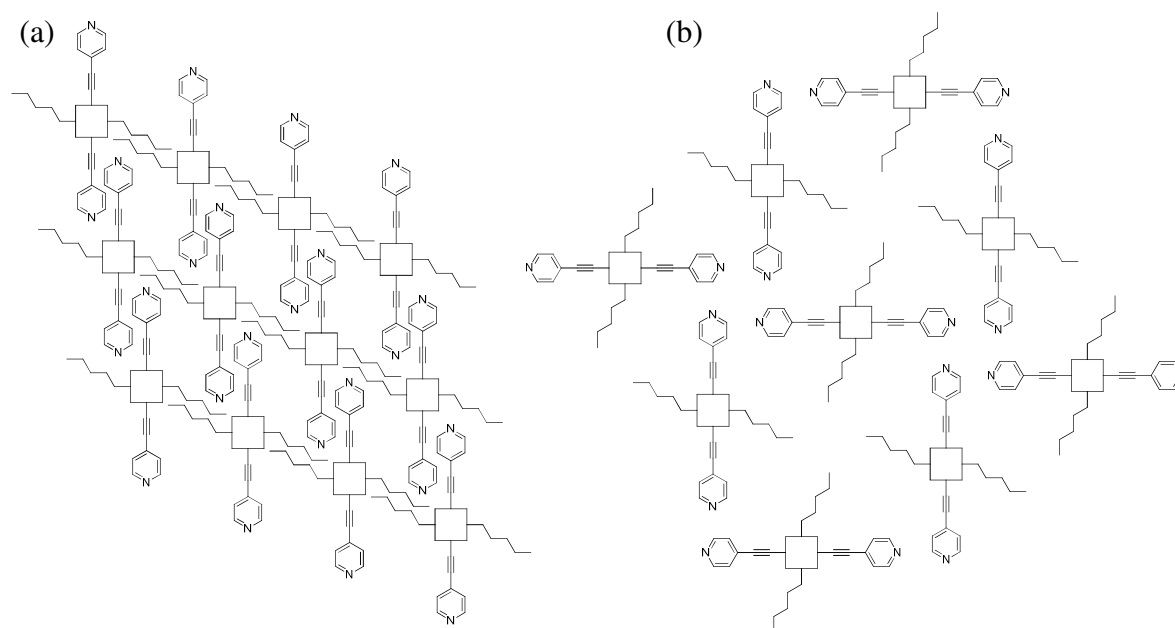


Figure 28 –Modèles proposés pour les domaines I et II observés par STM

Le domaine I (**figure 27b**) peut être modélisé (**figure 28a**) en considérant des interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles, ainsi que des liaisons hydrogène faibles entre une éthynylpyridines et les protons β -pyrroliques des porphyrines adjacentes. Le domaine II (**figure 27c**), quant à lui, est modélisé en considérant la formation de liaisons hydrogène faibles entre l'azote de l'éthynylpyridine et le proton en position *mé*ta de l'éthynylpyridine d'une porphyrine adjacente (**figure 28b**).

Nous avons également effectué des essais préliminaires d'adsorption de **13** en présence de sels métalliques (AgOTf , CuOAc_2 , PdCl_2 et CoCl_2). La formation de domaines organisés est observée en présence de cuivre, de palladium et de cobalt (**figure 29**). Cette étude est actuellement en cours.

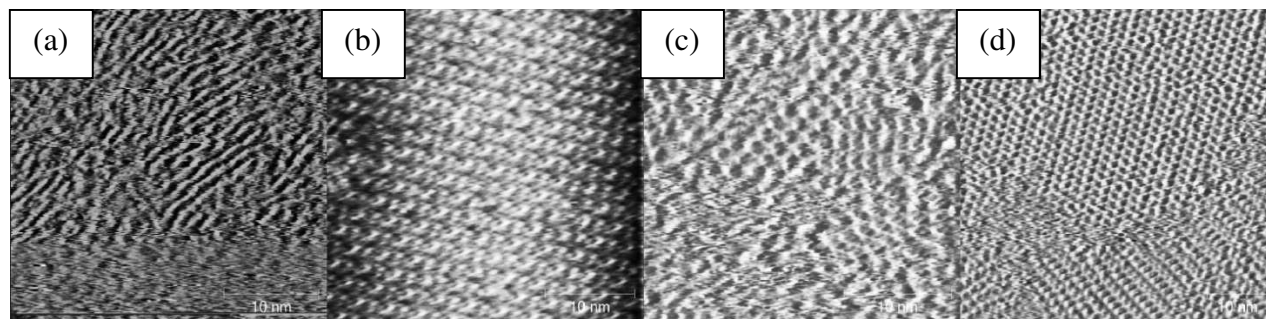


Figure 29 - Image STM de 13 en présence de (a) Ag(I), (b) Cu(II), (c) Pd(II) et (d) Co(II)

2. Chimisorption de réseaux directionnels sur surface

2.1. La chimisorption

La seconde alternative consiste à fonctionnaliser une surface par chimisorption, c'est-à-dire *via* la formation de liaisons covalentes entre le ligand et la surface. La chimisorption se fait en général sur des surfaces d'or *via* la formation de liaison or-soufre.

Dans un premier temps, la surface est fonctionnalisée par chimisorption d'un ligand possédant un site de reconnaissance et pouvant se lier à la surface (**étape 1**). Ensuite, un MOF peut être construit perpendiculairement à la surface par ajouts successifs d'un ligand organique et d'un ion métallique (**étapes 2 et 3**). L'assemblage obtenu est parfois appelé SURMOFs^[32-33] (Surface MOFs).

Shekhah et *al.*^[32] ont décrit le premier exemple de fonctionnalisation d'une surface d'or par un réseau de coordination 3D. La surface d'or est d'abord fonctionnalisée par de l'acide 16-mercaptohexadecanoïque. L'acide carboxylique présent à la surface du substrat sert de point d'ancrage à la génération d'un MOF par ajouts successifs d'acétate de cuivre et d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique. L'observation par diffraction des rayons X de l'architecture formée après 40 ajouts successifs de métal et de ligand montre une organisation aussi bien perpendiculairement que parallèlement à la surface, similaire à celle obtenue pour le composé monocristallin décrit sous le nom de HKUST-1 par le groupe de Williams^[34] quelques années plus tôt (**figure 30**).

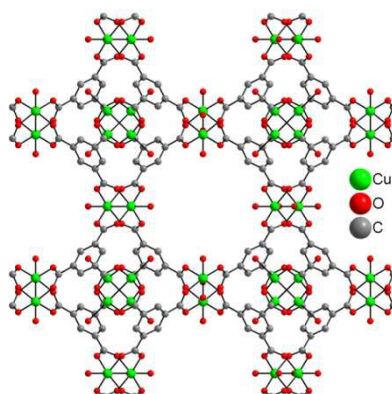


Figure 30 - Structure par diffraction des rayons X de HKUST-1

Il a été démontré par la suite qu'il était possible d'étendre cette méthode à la génération de réseaux de coordination 3D en utilisant des systèmes à plusieurs tectons^[35-36].

Sur ce modèle, Gupta et *al.*^[37] ont décrit la fonctionnalisation d'une surface par une bis-[4'-(pyridin-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridine] de ruthénium (**LRu**) ou de fer (**LFe**). Dans un premier temps une surface de verre ou de silicium est fonctionnalisée par chimisorption de trichloro-(4-chlorométhyl-phényl)-silane (**figure 31-1**). Ensuite le réseau est généré perpendiculairement à la surface par additions successives du tecton (**LRu** ou **LFe**) (**figure 31-2**) et d'un sel de nitrate d'argent ou de cuivre (**figure 31-3**). La formation du réseau est mise en évidence par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.

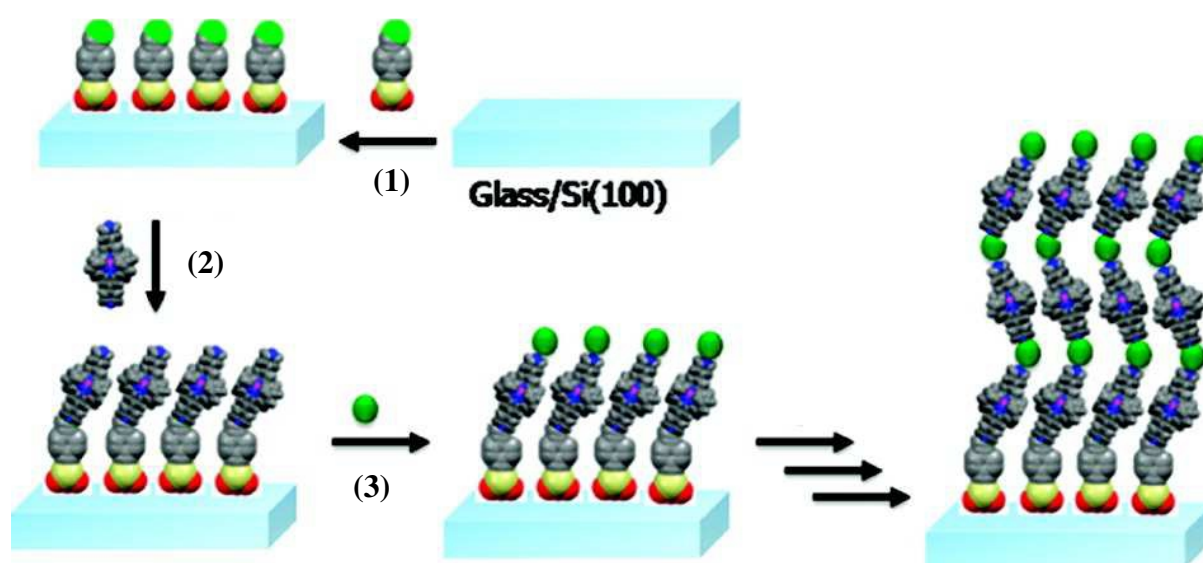


Figure 31 -Fonctionnalisation d'une surface de Silicium par LRu ou LFe^[37]

Le seul exemple de SURMOF à base de porphyrine a été obtenu par la méthode de Langmuir-Blodgett^[38]. Une grille 2D est formée à l'interface entre une phase aqueuse contenant du chlorure de cuivre et une phase organique contenant une tétra(4-carboxyphényl)porphyrine de cobalt et de la pyridine. Une surface de quartz est ensuite appliquée sur ce film pour l'adsorber, puis le substrat est rincé. Le processus est ensuite réitéré plusieurs fois pour former une architecture 3D adsorbée sur le substrat. La périodicité de l'architecture ainsi formée a ensuite été démontrée par diffraction des rayons X (**figure 32**).

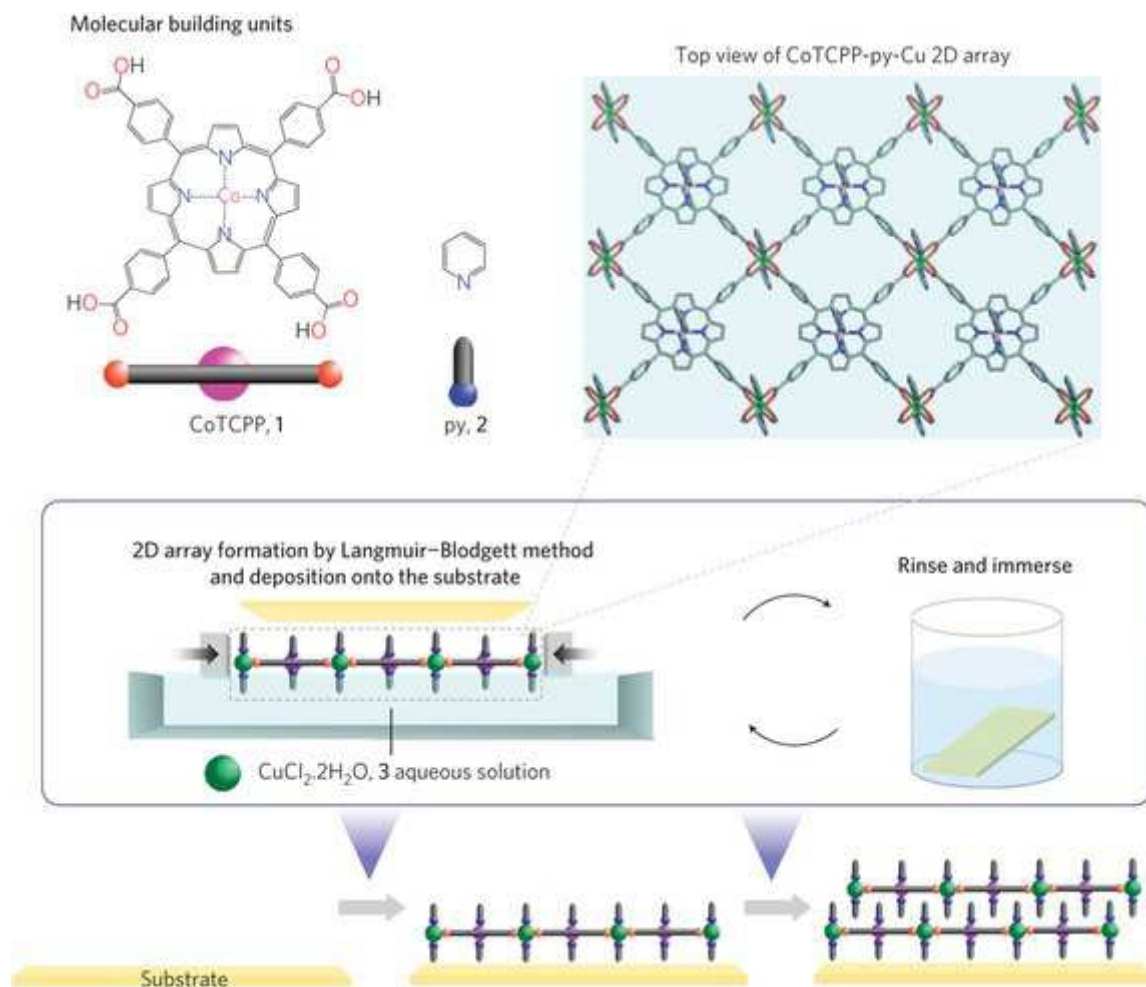


Figure 32 – Représentation schématique d’une fonctionnalisation de surface par la méthode de Langmuir-Blodgett

Outre les essais de physisorption décrits dans la première partie de ce chapitre, nous avons également voulu fonctionnaliser une surface d’or par chimisorption d’un réseau directionnel à base de porphyrine.

Cette fonctionnalisation passe par le greffage chimique de molécules à la surface puis par la construction du réseau lors une deuxième étape. Le principe de construction de l’édifice visé est schématisé **figure 33**. Il consiste à fonctionnaliser la surface d’or par le greffage d’une porphyrine de zinc possédant des substituants thiolates aptes à se lier sur la surface *via* des liaisons or-soufre (**étape 1**). Ce macrocycle (**figure 34**) devrait servir de point d’ancrage à la construction du réseau directionnel qui est par la suite devrait être généré par additions successives d’un ligand porphyrinique non symétrique (**étapes 2 et 3**). Les porphyrines possédant des substituants pyridine-terpyridine décrites précédemment pourraient être mises à profit lors des étapes **2 et 3**.

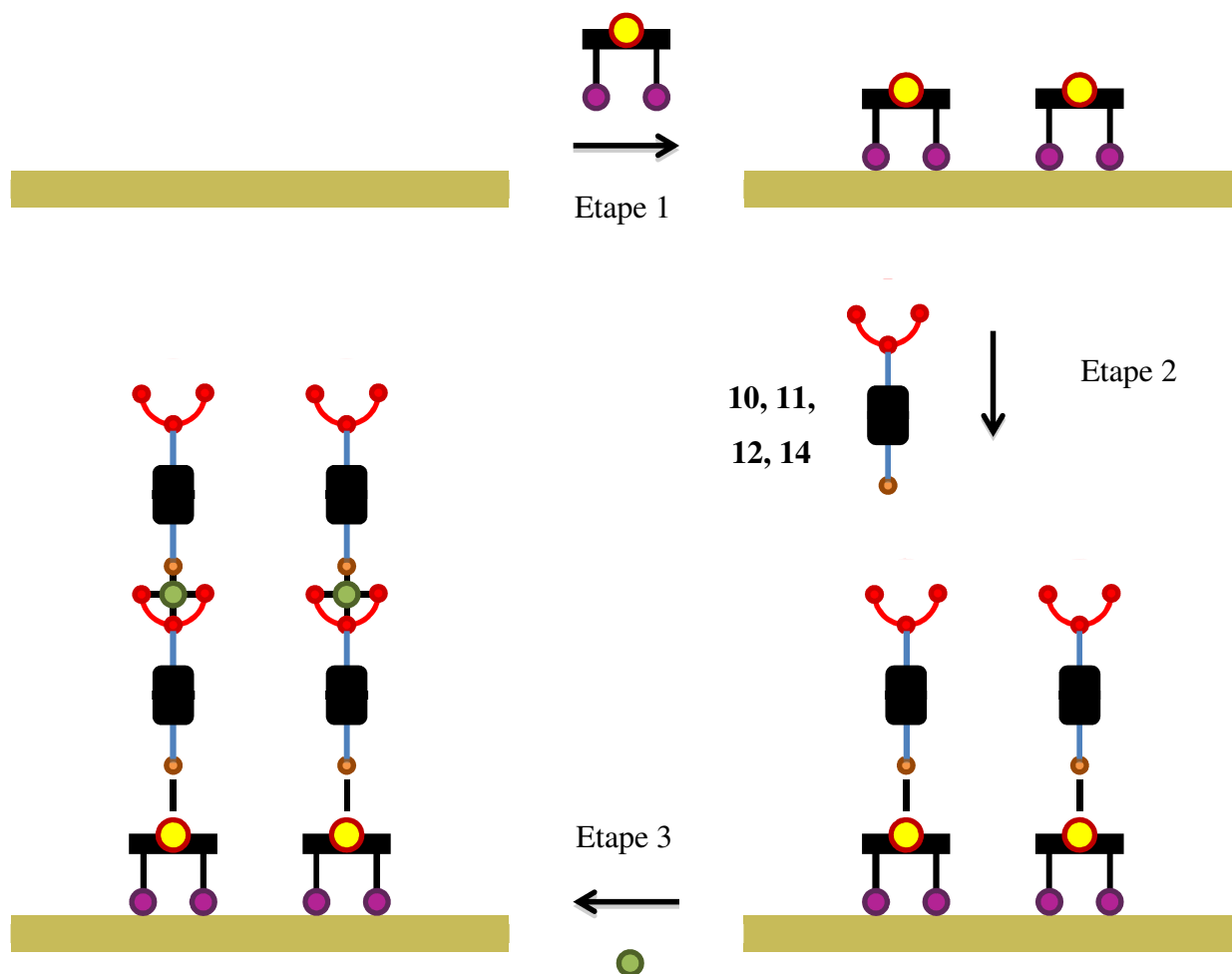


Figure 33 – Représentation schématique du processus de fonctionnalisation d'une surface d'or

Concernant l'**étape 1**, en guise de plateforme nous avons ciblé des porphyrines possédant deux ou quatre substituants soufrés orientés de façon convergente au-dessus du plan de la porphyrine (**figure 34**). Ces deux entités devraient pouvoir être adsorbées sur une surface d'or *via* la création de deux ou quatre liaisons or-soufre.

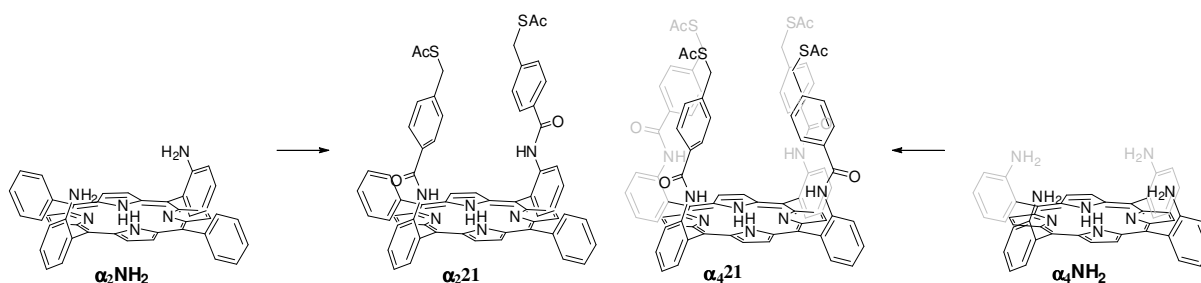


Figure 34 – Porphyrines α_221 et α_421

La stratégie synthétique suivie pour accéder à ces deux porphyrines est basée sur le phénomène d'atropoisomérisation déjà évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit. Les porphyrines $\alpha_4\text{NH}_2$ et $\alpha_2\text{NH}_2$ ont été les précurseurs pour la synthèse des deux molécules ciblées. L'introduction des groupements thiolate doit être effectuée à température ambiante et avec des rendements quasi-quantitatifs pour éviter la formation d'un mélange d'atropoisomères, difficilement séparables^[39].

2.2. Réaction avec l'aniline

Dans un premier temps, nous avons voulu valider une voie de synthèse optimale en la testant sur de l'aniline avant de pouvoir l'étendre aux porphyrines $\alpha_4\text{NH}_2$ et $\alpha_2\text{NH}_2$. La 4-(bromométhyl)-N-phénylbenzamide **22**^[40] est synthétisée en faisant réagir de l'aniline et du bromure de 4-(bromométhyle)benzoyle en présence d'un excès de N,N'-diéthylaniline dans du THF distillé. Le brome est ensuite substitué par une fonction thioacétate en faisant réagir le composé **22** avec du thioacétate de potassium dans un mélange THF/éthanol (1/1) pour former le 4-(phénylcarbamoyl)benzyléthanothioate **23** avec un rendement de 87 % (**figure 35**).

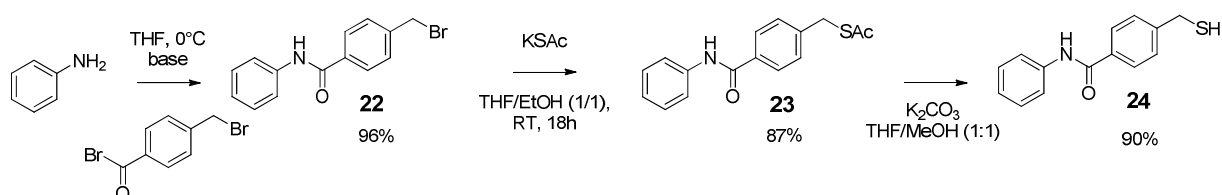


Figure 35 - Synthèse du thiol **24**

Enfin la fonction thioacétate est déprotégée en traitant le composé **23** par du carbonate de potassium pour obtenir le thiol **24** avec un rendement de 90 %. Le composé **24** a été caractérisé par RMN ^1H , la disparition du signal du groupement acétate à 2.36 ppm confirme que la déprotection du thiol a bien été effectuée. L'ensemble des étapes a été conduit à 0 °C et le rendement global sur 3 étapes est de 75 %.

2.3. Synthèse de la plateforme $\alpha_4\text{21}$

Nous avons adapté cette méthode aux atropoisomères $\alpha_4\text{NH}_2$ et $\alpha_2\text{NH}_2$. Par l'addition d'un excès de bromure de 4-(bromométhyle)benzoyle sur $\alpha_4\text{NH}_2$ dans les conditions décrites précédemment, le composé bromé $\alpha_4\text{25}$ a été obtenu avec un rendement de 37 %, les atomes de brome sont ensuite substitués par des thioacétates pour conduire à la formation de la

porphyrine **α_4 21** avec un rendement de 48 % (**figure 36**). Lors de ces deux étapes de synthèse, un mélange de porphyrines partiellement substituées est obtenu. Ce mélange de porphyrines est difficile à purifier, ce qui explique le faible rendement de cette synthèse.

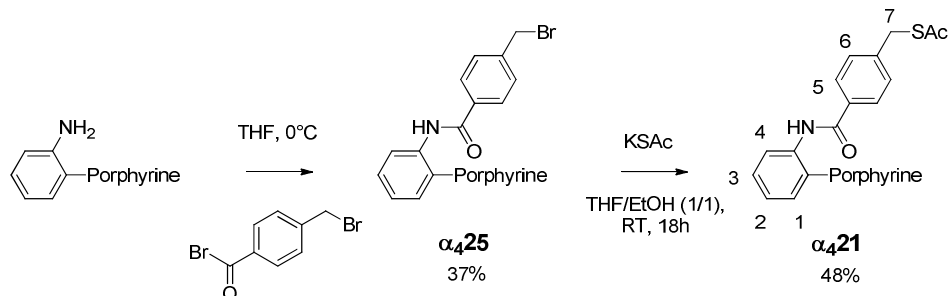


Figure 36 – Synthèse de la porphyrine α_4 21

Les porphyrines **α_4 21** et **α_4 25** ont été caractérisées par RMN ^1H (**figure 37**), les protons β -pyrroliques forment un singulet intégrant pour huit protons, ce qui est en accord avec un atropoisomère α_4 possédant quatre substituants identiques. Le déplacement du signal des protons benzyliques de 3.82 à 3.39 ppm ainsi que l'apparition du signal du groupe acétate à 2.08 ppm permet de confirmer la substitution du brome par le thioacétate.

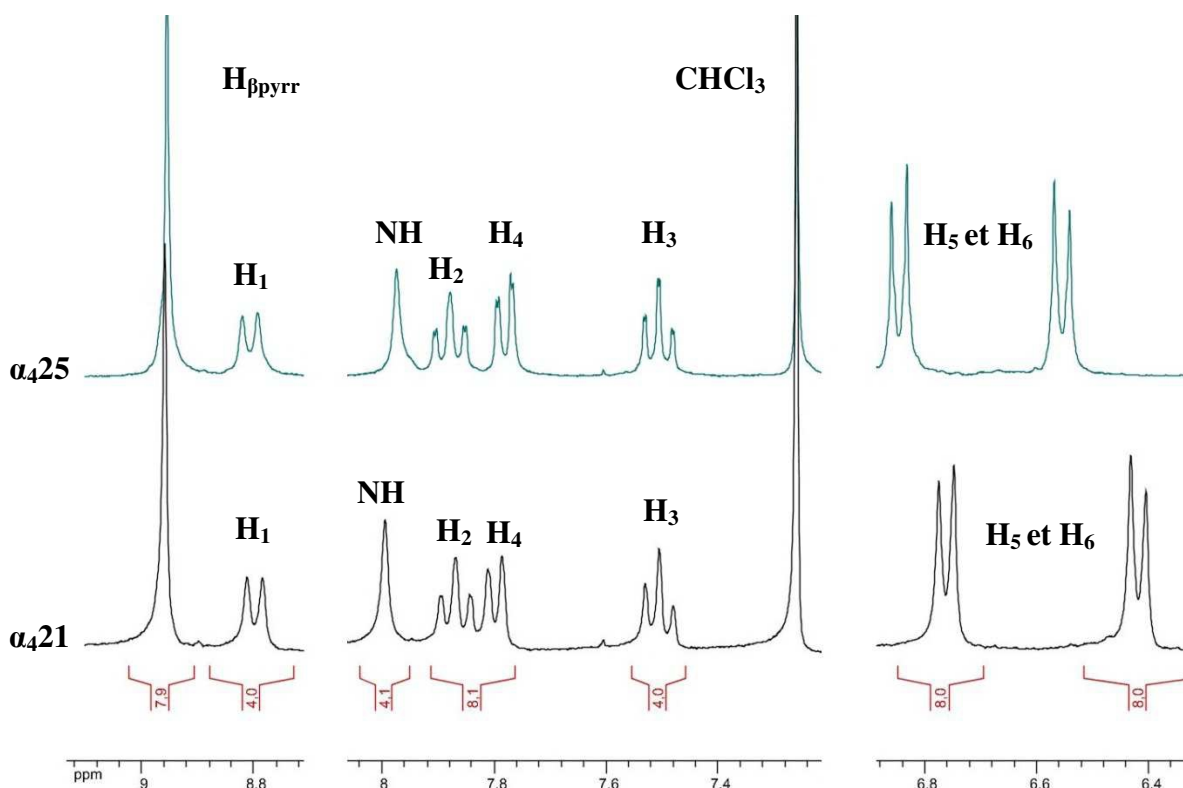


Figure 37 – RMN ^1H entre 6.4 et 9.0 ppm des porphyrines α_4 25 et α_4 21 (TA, CDCl_3 , 300 MHz)

Nous avons obtenu des monocristaux de la porphyrine α_421 que nous avons analysés par diffraction des rayons X.

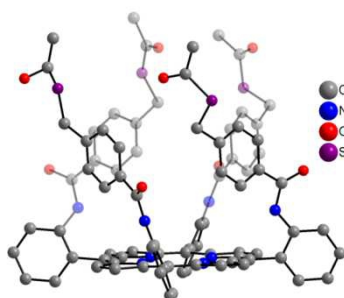


Figure 38 - Structure par diffraction des rayons X de α_421 (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis pour plus de clarté)

La structure confirme que les quatre fonctions thioacétates sont orientées du même côté du plan de la porphyrine (**figure 38**). La distance entre deux atomes de soufre adjacents est de 6.5 Å et la distance entre un soufre et le plan moyen des 24 atomes de la porphyrine est proche de 8 Å.

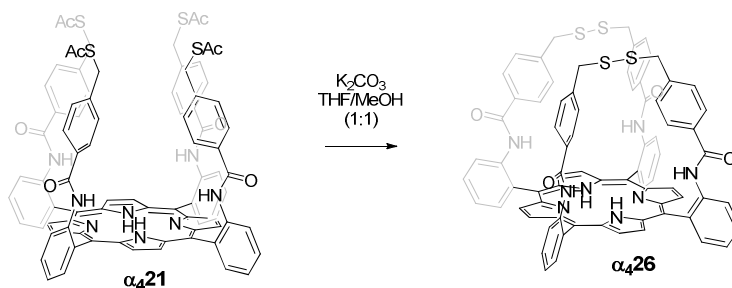


Figure 39 – Synthèse de la porphyrine α_426

Nous avons tenté de déprotéger les fonctions thioacétates avec du carbonate de Potassium. Nous isolons un produit avec un rendement de 50 %. Son analyse par RMN ^1H et spectrométrie de masse a mis en évidence la formation d'un composé qui n'est pas le produit ciblé mais une porphyrine dans laquelle les bras sont connectés deux à deux par des ponts disulfures (**figure 39**). Les protons en position benzylique forment deux doublets intégrant pour quatre protons chacun. Ces doublets ont une constante de couplage de 12.3 Hz, ce qui est caractéristique de protons géminés et montre que les protons en position benzylique ne sont plus magnétiquement équivalents.

2.4. Synthèse de la porphyrine α_221

La porphyrine disubstituée α_221 a été obtenue de façon similaire à α_421 (figure 40). Le composé bromé α_225 est synthétisé avec un rendement de 58 %. Les atomes de brome sont substitués par des thioacétates pour conduire à la formation de la porphyrine α_221 avec un rendement de 28 %.

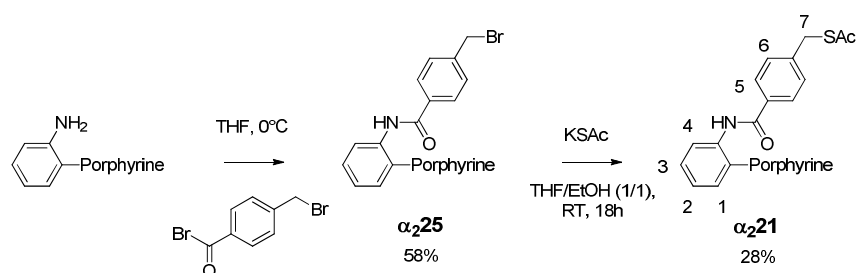


Figure 40 - Synthèse de la porphyrine α_221

Les porphyrines α_221 et α_225 ont été caractérisées par RMN ^1H , l'apparition des signaux des protons **5** et **6** sous la forme de deux doublets à 6.62 et 6.72 ppm ainsi que des protons benzyliques à 3.96 ppm confirment l'introduction du groupement benzylique. Après réaction avec le thioacétate de potassium, un déplacement des protons benzyliques de 3.96 à 3.60 ppm ainsi que l'apparition du signal du groupement acétate à 2.02 ppm sont observés.

Seule une faible quantité de la porphyrine α_221 a été obtenue, les essais de déprotection des atomes de soufre n'ont pas été effectués car nous avons préféré nous focaliser sur le dépôt sur surface d'or.

2.5. Essais de Chimisorption

Les porphyrines α_421 , α_426 et α_221 peuvent servir de point d'ancrage pour la génération d'un réseau 1D perpendiculairement à une surface. Des essais d'adsorption de ces porphyrines sur surface d'or ont été menés en collaboration avec le laboratoire du Professeur Paolo Samori (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, Strasbourg).

Le dépôt sur surface a été effectué à l'interface liquide-solide dans différents solvants (chloroforme, méthanol, éthanol, etc.) et à différentes concentrations. Malheureusement, à ce jour nous n'avons pas été en mesure d'observer par STM une quelconque organisation sur surface.

3. Conclusion et perspectives

Nous avons mis au point la synthèse des porphyrines **10**, **11**, **12** et **13** dans le but de les utiliser pour fonctionnaliser des surfaces. Les groupes coordinants sont introduits *via* des couplages de Suzuki ou de Sonogashira.

Aucune organisation sur la surface de graphite n'a pu être observée par microscope à effet tunnel pour les ligands **10**, **11** et **12**, ce qui peut s'expliquer par la présence de groupements mésityls en position *méso*. Ces substituants sont trop volumineux pour permettre l'adsorption durable de la porphyrine sur la surface. Pour pallier ce problème, nous avons développé la synthèse du tecton **13** dans lequel les groupements mésityls ont été remplacés par des chaînes alkyles. L'analyse par STM a mis en évidence la formation de domaines organisés lorsque le tecton **13** est déposé sur une surface d'HOPG à l'interface liquide-solide. Des essais d'adsorption sur une surface de graphite en présence d'ions métalliques dans le but de générer des réseaux de coordination sont actuellement en cours.

Des essais sont également en cours au laboratoire pour isoler le ligand **14** substitué par une éthynylpyridine et une éthynylterpyridine en positions 5 et 15 ainsi que par des chaînes alkyles en positions 10 et 20 dans le but de fonctionnaliser une surface de graphite par un réseau directionnel monodimensionnel. De plus, l'ensemble des tectons synthétisés sont également en cours d'analyse afin d'étudier leur dépôt sur surface à l'interface *gaz-solide* sous UHV.

Nous avons également synthétisé les porphyrines **α_421** , **α_426** et **α_221** possédant deux ou quatre substituants soufrés orientés de façon convergente. Ces tectons devaient servir de plateforme à la génération de réseaux directionnels 1D par chimisorption. L'orientation convergente des substituants soufrés a été caractérisée par RMN ^1H ainsi que par diffraction des rayons X pour le tecton **α_421** . Malheureusement, à ce jour, nous n'avons pas été en mesure de trouver des conditions adéquates pour l'adsorption de ces porphyrines sur une surface d'or.

4. Bibliographie

- [1] K. Jain, J. G. W. Pratt, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 28, 719.
- [2] D. N. Nikogosian, *Nonlinear optical crystals: a complete survey*, Springer Science, **2005**.
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- [4] C. Wang, T. Zhang, W. Lin, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1084.
- [5] M. Surin, P. Samori, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 245.
- [6] A. Ciesielski, L. Piot, P. Samori, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1131.
- [7] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- [8] J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3196.
- [9] R. J. Forster, T. E. Keyes, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1833.
- [10] J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2311.
- [11] K. S. Mali, J. Adisojoso, E. Ghijsens, I. De Cat, S. De Feyter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, doi: 10.1021/ar200342u.
- [12] K. S. Mali, J. Adisojoso, I. De Cat, T. Balandina, E. Ghijsens, Z. Guo, M. Li, M. Sankara Pillai, W. Vanderlinden, H. Xu, S. De Feyter, *Physisorption for Self-Assembly of Supramolecular Systems: A Scanning Tunneling Microscopy Perspective*, in *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [13] H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura, Y. Sakata, *J. Phys. Chem B* **2000**, 104, 1253.
- [14] F. J. Williams, O. P. H. Vaughan, K. J. Knox, N. Bampos, R. M. Lambert, *Chem. Commun.* **2004**, 1688.
- [15] F. Buchner, K. Comanici, N. Jux, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13531.
- [16] M. Koepf, F. Chérioux, J. A. Wytko, J. Weiss, *Coord. Chem. Rev.*
- [17] H. Wang, C. Wang, Q. Zeng, S. Xu, S. Yin, B. Xu, C. Bai, *Surf. Interface Anal.* **2001**, 32, 266.
- [18] J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, T. Hagiwara, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 570.
- [19] S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan, C. L. Bai, *J. Phys. Chem B* **2001**, 105, 10838.
- [20] Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, J. G. Hou, *Chem. Phys. Lett* **2005**, 403, 140.
- [21] Z. Shi, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5376.
- [22] Z. Shi, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10756.
- [23] D. Heim, D. Écija, K. Seufert, W. Auwärter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6783.
- [24] LafferentzL, EberhardtV, DriC, AfrichC, ComelliG, EschF, HechtS, GrillL, *Nat Chem* **2012**, 4, 215.
- [25] M. Koepf, J. A. Wytko, J.-P. Bucher, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9994.
- [26] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.* **2002**, 1898.
- [27] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, *Helv. Chim. Acta* **2009**, 92, 2497.
- [28] E. Kühn, *Molecular rectonics : 2- and 3-D moleculare organisations based on porphyrins*, Thèse Université de Strasbourg, **2009**.
- [29] W. Goodall, K. Wild, K. J. Arm, J. A. G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2002**, 1669.

- [30] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem* **1997**, *62*, 1491.
- [31] D. Lahaye, K. Muthukumar, C.-H. Hung, D. Gryko, J. S. Rebouças, I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, J. S. Lindsey, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, *15*, 7066.
- [32] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118.
- [33] O. Shekhah, *Materials* **2010**, *3*, 1302.
- [34] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [35] D. Zacher, K. Yusenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1448.
- [36] K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9605.
- [37] P. C. Mondal, J. Yekkoni Lakshmanan, H. Hamoudi, M. Zharnikov, T. Gupta, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16398.
- [38] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565.
- [39] B. Zimmer, *Réseaux moléculaires à base de porphyrines*, Thèse Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2002**.
- [40] P. Fernandez-Ferri, A. Ubeda, I. Guillén, J. Lasri, M. E. González-Rosende, M. Akssira, J. Sepúlveda-Arques, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 289.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons exploré les nombreuses possibilités qu'offre le squelette porphyrinique.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des porphyrines pouvant servir d'antenne pour la sensibilisation de lanthanides émettant dans le proche-infrarouge par excitation dans le visible. Nous avons exploité le phénomène d'atropoisomérisation dans le but de préparer une porphyrine préorganisée possédant deux ou quatre ligands bidentates périphériques orientés de façon convergent sur la même face de la porphyrine. Nous avons synthétisé les porphyrines **α_2 OxOMe** et **α_4 OxOMe** fonctionnalisées respectivement par deux et quatre groupements oxamates. En principe, ces ligands devaient permettre d'augmenter l'efficacité de l'émission dans le proche-infrarouge car présentant moins de possibilités de désexcitations non-radiatives par vibrations des liaisons CH que les systèmes étudiés précédemment au laboratoire. Bien que nous ayons été en mesure d'effectuer la métallation du ligand de référence, le composé **Ph-OxOMe**, avec de l'yttrium, les essais d'introduction du métal dans les porphyrines **α_2 OxOMe** et **α_4 OxOMe** n'ont pas abouti. Cela peut à priori s'expliquer par une trop grande rigidité du ligand ainsi qu'une faible solubilité des porphyrines après saponification de la fonction oxamate. Dans ce cadre, il serait intéressant d'introduire des groupements solubilisants sur les phényles de la porphyrine dans le but d'augmenter la solubilité des complexes formés.

En parallèle, nous avons poursuivi l'étude de la porphyrine **α_2 QOH** initiée au laboratoire par Fabrice Eckes. Nous avons réussi à métaller ce ligand avec plusieurs lanthanides (Ln = La, Yb, Nd et Gd). Les propriétés photophysiques des complexes **TBA[Ln(α_2 QO)]** ont pu être déterminées en partenariat avec le laboratoire du Professeur Luisa De Cola (Münster – Allemagne). Les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge sont de $0.5 \cdot 10^{-4}$ pour **TBA[Nd(α_2 QO)]** et de $6.3 \cdot 10^{-4}$ pour **TBA[Yb(α_2 QO)]**. La participation des azotes pyrroliques de la porphyrine à la sphère de coordination du lanthanide par la porphyrine n'a pas permis d'augmenter sensiblement les rendements quantiques d'émission dans le proche-infrarouge. Par contre, les complexes **TBA[Ln(α_2 QO)]** se sont avérés être bien plus stables en solution que les complexes **TBA[Ln(α_4 QO)]** étudiés préalablement au laboratoire. Nous avons pu démontrer que le mécanisme de transfert de la porphyrine vers le lanthanide est dépendant de la nature du métal. La sensibilisation de l'ytterbium a lieu essentiellement *via* l'état singulet de la porphyrine alors que la sensibilisation du néodyme implique les états singulet et triplet de la porphyrine.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de réseaux de coordination à base de tectons porphyriniques. Nous avons synthétisé la porphyrine **1** substituée par deux éthynylpyridines en position *méso-trans* et les porphyrines **2** et **3** substituées par une pyridine et une éthynylpyridine. Après métallation au zinc (II), des monocristaux des porphyrines **1** et **2** ont pu être obtenus. L'étude par diffraction des rayons X de ces monocristaux a mis en évidence la formation de réseaux de coordination mono et bidimensionnels.

La cristallisation de la porphyrine symétrique **1** en présence de Zn (II) conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel dont les caractéristiques structurales dépendent de la présence d'un solvant dans les cavités du réseau. L'utilisation de la porphyrine dissymétrique **2** conduit à la formation de deux types de réseaux. Un réseau monodimensionnel est formé majoritairement (~ 90 %) mettant en lumière la différence de basicité entre la pyridine et l'éthynylpyridine ainsi qu'un réseau 2D minoritaire (~ 10 %). Ce dernier cas est particulièrement intéressant car il présente une directionnalité au niveau des grilles formées. Cependant, le compactage antiparallèle adopté par les grilles consécutives conduit à une architecture centrosymétrique et ainsi à une perte de la directionnalité.

La présence des méthyles en *ortho* des phényles méso empêche une coplanarité des substituants mésityls et du macrocycle porphyrinique. Il serait intéressant de remplacer les mésityls par des substituants moins encombrés (phényles ou tolyls). De plus, des essais de cristallisation en faisant varier les conditions (nature du solvant, concentration) sont toujours en cours afin de tenter de former des réseaux tridimensionnels hexagonaux à partir de ces tectons.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons abordé la possibilité de fonctionnaliser une surface par chimisorption ou physisorption d'un réseau 1D directionnel. Nous avons tout d'abord mis au point la synthèse des porphyrines **10**, **11** et **12** possédant une pyridine et une terpyridine en positions *méso*. Ces porphyrines devraient ensuite pouvoir conduire à la génération d'un réseau directionnel adsorbé sur une surface.

Concernant la fonctionnalisation par physisorption, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'absorption des tectons obtenus sur surface. Une explication à cet échec peut être à nouveau être liée à la présence des groupements mésityles en position *méso*, ces groupements sont trop volumineux pour permettre aux porphyrines d'être adsorbées durablement sur surface. Dans le but de valider cette hypothèse, nous avons synthétisé la porphyrine **13** symétrique pour laquelle les groupements mésityls sont remplacés par des chaînes alkyles. Le

dépôt de la porphyrine **13** sur une surface de graphite a été effectué à l'interface liquide-solide en collaboration avec le laboratoire du Professeur Paolo Samori (ISIS – Strasbourg). L'analyse par STM a mis en évidence la formation de domaines organisés stables pour la porphyrine seule ainsi qu'en présence d'un ion métallique (Pd (II), Cu (II) et Co (II)). Suite à cette étude préliminaire, il est envisagé de synthétiser la porphyrine **14** avec comme objectif, l'étude de formation de réseaux directionnels de type métalloorganique en présence de cations métalliques appropriés à la surface de graphite.

Nous avons également tenté de fonctionnaliser une surface d'or par chimisorption. Pour cela, nous avons mis au point la synthèse des porphyrines **α_221** , **α_421** et **α_426** substituées par des atomes de soufre orientés de façon convergente. Une fois déposées sur une surface d'or *via* la création de liaisons or-soufre, ces porphyrines devaient servir de point d'ancrage pour la génération de réseaux directionnels orientés de façon perpendiculaire à la surface. Ces réseaux seraient générés par additions successives des tectons dissymétriques **10**, **11** et **12** et d'un ion métallique possédant une géométrie de coordination adéquate. Malheureusement, à ce jour, nous n'avons pas été en mesure d'observer la formation de domaines organisés lors du dépôt des porphyrines soufrées sur une surface d'or.

Experimental part

Experimental part

1. Abbreviations	131
2. Experimental part	133
3. Sensitization of near-infrared emission of lanthanides	135
4. Porphyrins based metal-organic framework	145
5. Surface functionalization by physisorption.....	154
6. Surface functionalization by chemisorption.....	163
7. Bibliography.....	170
8. Cristallographic data	171
9. Liste des communications	179

1. Abbreviations

Å	Angström
Ac	Acétate
Ar	Aromatique
cat	Quantité catalytique
°C	Degré Celcius
CHCl ₃	Chloroforme
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
d	Déplacement chimique
dba	dibenzylideneacetone
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DMAP	4-N,N-diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPM	Dipyrrométhane
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
ESI	ElectroSpray Ionization
EtOH	Ethanol
eq.	Equivalent
eV	Electron Volt
g, mg	Gramme, milligramme
h	Heures
HBTU	Hexafluorophosphate-Benzotriazole-N,N,N',N'-tétraméthyluronium
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
Hz, MHz	Hertz, mégaHertz
IC	Conversion interne (internal conversion)
ISC	Croisement intersystème (intersystem crossing)
IR	Infrarouge
<i>J</i>	Coupling constant
K	Kelvin
Kj	Kilojoule
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Methanol
min	Minutes
mL	Millilitre
mol, mmol	Mole, millimole
Ln	Lanthanide
m/z	Rapport masse/charge
nm	Nanomètre
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
Py	Pyridine

NBS	N-bromosuccinimide
NEt ₃	Triéthylamine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons X
RT	Température Ambiante (room temperature)
TBAOH	Hydroxide de tétrabutylammonium
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
Terpy	Terpyridine
THF	Tétrahydrofurane
TBP	trispyrazolylborate
TPP	<i>méso</i> -tétraphénylporphyrine
UV	Ultraviolet

2. Experimental part

2.1. General methods

2.1.1. Solvents and reagents

All commercially available reagents have been used without any further purification except for pyrrole, purchased from Aldrich, which was purified by filtration over an alumina oxide pad before use.

Solvents were dried, if needed, by distillation under argon using the following drying agents:

- Dichloromethane was dried over CaH_2
- Tetrahydrofuran was dried over Na
- Pyridine and triethylamine were dried over KOH.
- Methanol and dimethylformamide of analytical grade were stored over molecular sieve under argon.
- Deuterated solvents were stored at 4°C.

Column chromatography was performed using either silica gel provided by *Merck*, Type 60 (0.040-0.063 mm) or alumina oxide provided by *Merck*, Type 90 (0.063-0.2 mm).

Thin Layer Chromatography was carried out on thin layer chromatography plates provided by *Macherey-Nagel*, silica plates of the type Polygram Sil G/UV₂₅₄ and alumina oxide plates of the type Polygram Alox G/UV₂₅₄.

2.1.2. Analyses and characterisations

¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker AV 400 (400 MHz) and Bruker AV 300 (300 MHz) spectrometers. The NMR spectra were referenced to the residual peak of the deuterated solvent (CD_2Cl_2 5.32 ppm, CDCl_3 7.26 ppm, MeOD 3.30 ppm; ¹³C, CDCl_3 77.0 ppm) used. The chemical shifts are given in ppm, for ¹H signal, δ values are followed by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, dd: doublet of doublets, bs: broad signal, ddd : doublet of doublet of doublets, m: multiplet) in brackets, the coupling constant given in hertz and the number of protons assigned to the signal by integration.

Mass spectra (ESI-MS) were obtained on a microTOF LC spectrometer (Bruker Daltonics, Bremen). For each new compound, High Resolution Mass (HRM) spectra were measured and fitted with calculated data.

UV-visible spectra were measured on a Perkin Elmer Uvikon XL spectrometer. Wavelengths are given in nm and extinction coefficients (ϵ) are presented in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

FT-IR spectra were recorded on a FT-IR-84005 SHIMADZU spectrometer equipped with a *Pike* Miracle ATR (Ge).

X-ray analyses were performed with a Bruker APEX8 CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device at 173(2) K using graphite-monochromated Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation operating at 50 kV and 600 mA. The structures were solved by using SHELXS-97 and refined by full-matrix leastsquares on *F*² using SHELXL-97 with anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and were not refined (riding model).

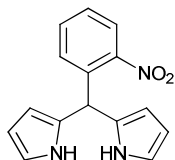
Steady-state emission spectra were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450 W xenon arc lamp, double grating excitation and emission monochromators (2.1 nm mm⁻¹ dispersion; 1200 grooves mm⁻¹) and a Hamamatsu R928 photomultiplier tube, a TBX-4-X singlephoton- counting detector or a Hamamatsu NIR PMT Module H10330 Series (NIR region).

Emission and excitation spectra were corrected for source intensity (lamp and grating) and emission spectral response (detector and grating) by standard correction curves.

Time-resolved measurements were performed by using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option or the MultiChannel Scaling single-photon-counting (MCS) option on the Fluorolog 3. NanoLEDs ($\lambda = 295, 402$ and 431 nm ; FWHM < 750 ps) with repetition rates between 10 kHz and 1 MHz were used to excite the sample. The excitation sources were mounted directly on the sample chamber at 90° to a double grating emission monochromator (2.1 nm mm⁻¹ dispersion; 1200 grooves mm⁻¹) and collected by a TBX 4-X single-photoncounting detector. The photons collected at the detector are correlated by a time-to-amplitude converter (TAC) to the excitation pulse. Signals were collected using an IBH DataStation Hub photon counting module and data analysis was performed using the commercially available DAS6 software (HORIBA Jobin Yvon IBH). The goodness of fit was assessed by minimizing the reduced chi-squared function (χ^2) and visual inspection of the weighted residuals.

3. Sensitization of near-infrared emission of lanthanides

3.1. *Meso*-(*o*-nitrophenyl)dipyrromethane (DPM-NO₂)

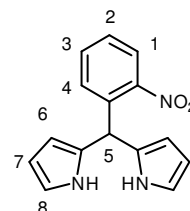


Chemical Formula: C₁₅H₁₃N₃O₂

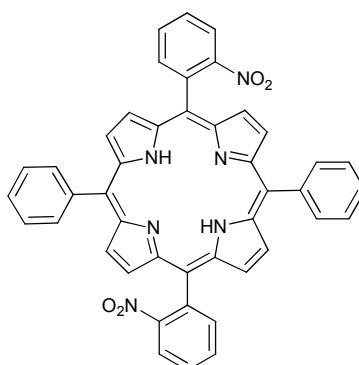
Molecular Weight: 267.28 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to a described procedure^[1]. Cerium ammonium nitrate (0.9 g, 1.6 mmol, 0.07 eq) was added to a solution of *o*-nitrobenzaldehyde (3.3 g, 21.8 mmol, 1 eq) in pyrrole (40 mL, 576 mmol, 26 eq) freshly filtered over an alumina pad. The mixture, protected from light, was stirred under argon for 1h. Pyrrole was removed under reduced pressure and the residue was partially dissolved in ethyl-acetate (100 mL) and washed with 0.1M NaOH (100 mL) and water (3 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated. The dark oil thus obtained was purified by column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/petroleum ether/triethylamine 1:4:0,01) to give the pure DPM-NO₂ (4.4 g, 75 %) as a yellow oil.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 5.86 (m, 2H, H₆), 6.16 (m, 2H, H₇), 6.19 (s, 1H, H₅), 6.70 (m, 2H, H₈), 7.27, (dd, *J* = 7.5 and 1.6 Hz, 1H, H₄), 7.39 (ddd, *J* = 7.8, 7.8 and 1.4 Hz, 1H, H₂), 7.51 (ddd, *J* = 7.8, 7.8 and 1.4 Hz, 1H, H₃), 7.87 (dd, *J* = 7.5 and 1.6 Hz, 1H, H₁), 8.13 (br s, 2H, H_{NH}).



3.2. 5,15-di-(*o*-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (Po(NO₂)₂)



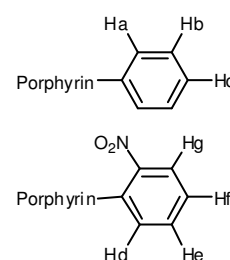
Chemical Formula: C₄₄H₂₈N₆O₄

Molecular Weight: 704.73 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to a described procedure^[2]. At room temperature, a solution of benzaldehyde (1.65 mL, 16.4 mmol, 1 eq) and (o-nitrophenyl)dipyrromethane **DPM-NO₂** (4.4 g, 16.4 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (1 L) was degassed by bubbling argon for 10 min. Trifluoroacetic acid (3.7 mL, 49.4 mmol, 3 eq) was added and the mixture, protected from light, was stirred under argon overnight. The reaction mixture was neutralized with triethylamine (6.9 mL, 49.4 mmol, 3 eq), and a solution of DDQ (5.6 g, 24.6 mmol, 1.5eq) in THF (100 mL) was added. After 1 day, volatiles were evaporated under reduced pressure and the dark residue was washed with acetone (3 x 100 mL) to give a mixture of the α₂ and αβ atropoisomers as a purple solid (975 mg, 1.38 mmol, 18 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -2.67 (br s, 2H, NH), 7.65-7.75 (m, 6H, H_b and H_c), 7.90-8.00 (m, 4H, H_a), 8.10-8.30 (m, 6H, H_d, H_e and H_f), 8.40-8.50 (m, 2H, H_g), 8.64 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{βpyrrol}), 8.83 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{βpyrrol}).

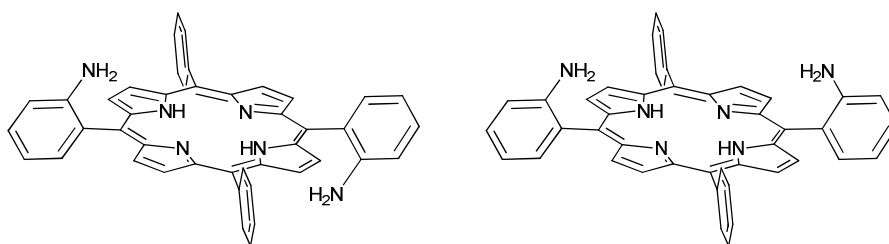
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) the spectra could not be recorded owing to low solubility.



λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 419 (34.6) 516 (1.83), 550 (0.70), 593 (0.54) and 653 (0.58)

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 3319, 3057, 3024, 1522, 1474, 1440, 1347, 1001, 982, 966, 848, 800, 719, 700, 656 and 640.

3.3. 5,15-di-o-aminophenyl-10,20-diphenylporphyrin (Po(NH₂)₂)



Chemical Formula: C₄₄H₃₂N₆

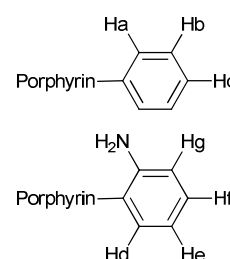
Molecular Weight: 644.77 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to a described procedure^[2]. Neat dihydrated tin chloride (2.3 g, 9.67 mmol, 7 eq) was added to a suspension of 5,15-di-(o-nitrophenyl)-10,20-diphenylporphyrin **Po(NO₂)₂** (975 mg, 1.38 mmol, 1 eq) in concentrated hydrochloric acid

(50 mL). The mixture was heated at 65°C for 30 minutes, then cooled in an ice bath and neutralized with concentrated ammonia (~70 mL). After addition of chloroform (200 mL), the reaction mixture was vigorously stirred during 2h. The aqueous phase was extracted with chloroform (3 x 100 mL). The organic fractions were collected, dried over MgSO₄ and evaporated. The residue was loaded on a large silica column eluted with CH₂Cl₂ to give pure **αβNH₂** (314 mg, 0.49 mmol, 36 %) as a purple solid. The chromatography column was further eluted with a mixture dichloromethane/methanol (99/1) to give pure **α₂NH₂** (273 mg, 0.42 mmol, 30 %) as a purple solid.

α₂NH₂

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -2.70 (2H, br s, NH), 3.52 (4H, br s, NH₂), 7.11 (2H, dd, *J* = 7.8 and 0.9 Hz, H_g), 7.19 (2H, ddd, *J* = 7.5, 7.5 and 1.0 Hz, H_e), 7.61 (2H, ddd, *J* = 7.9, 7.9 and 1.5 Hz, H_f), 7.70-7.80 (6H, m, H_b and H_c), 7.91 (2H, dd, *J* = 7.5 and 1.3 Hz, H_d), 8.17-8.25 (4H, m, H_a), 8.86 (4H, d, *J* = 5.0 Hz, H_{βpyrrol}) and 8.92 (4H, d, *J* = 5.0 Hz, H_{βpyrrol}).



¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) 115.26 (CH), 115.91 (C), 117.56 (CH), 120.02 (C), 126.75 (CH), 127.23 (C), 127.80 (CH), 129.65 (CH), 134.54 (CH), 134.75 (CH), 141.84 (C) and 146.90 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (εx10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹) 418 (29.2), 515 (1.71), 549 (0.62), 590 (0.55) and 647 (0.36)

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 3470, 3372, 1611, 1492, 1473, 1450, 1400, 1350, 1300, 1260, 1220, 1210, 1185, 1157, 1071, 1052, 1033, 1002, 978, 965, 800, 750, 729, 702, 658, 651 and 638.

αβNH₂

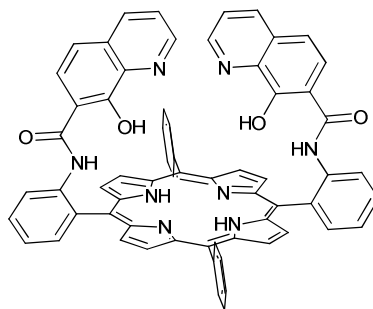
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -2.67 (2H, br s, NH_{porph}), 3.55 (4H, br s, NH₂), 7.11 (2H, dd, *J* = 7.8 and 0.9 Hz, H_g), 7.19 (2H, ddd, *J* = 7.5, 7.5 and 1.1 Hz, H_e), 7.61 (2H, ddd, *J* = 7.7 7.7 and 1.4 Hz, H_f), 7.70-7.80 (6H, m, H_b and H_c), 7.89 (2H, dd, *J* = 7.3 and 1.7 Hz, H_d), 8.17-8.25 (4H, m, H_a), 8.89 (4H, d, *J* = 4.9 Hz, H_{βpyrr}) and 8.94 (4H, d, *J* = 5.0 Hz, H_{βpyrr}).

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) 115.26 (CH), 115.91 (C), 117.56 (CH), 120.02 (C), 126.75 (CH), 127.23 (C), 127.80 (CH), 129.65 (CH), 134.54 (CH), 134.75 (CH), 141.84 (C), 146.90 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (εx10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹) 418 (29.6), 515 (1.70), 549 (0.59), 590 (0.52) and 647 (0.34).

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹ 3470, 3372, 1611, 1492, 1473, 1450, 1400, 1350, 1300, 1260, 1220, 1210, 1185, 1157, 1071, 1052, 1033, 1002, 978, 965, 800, 750, 729, 702, 658, 651 and 638

3.4. α_2 -5,15-o-(7-carboxamide-8-hydroxyquinoline)phenyl-10,20-phenylporphyrin (α_2 QOH₂)

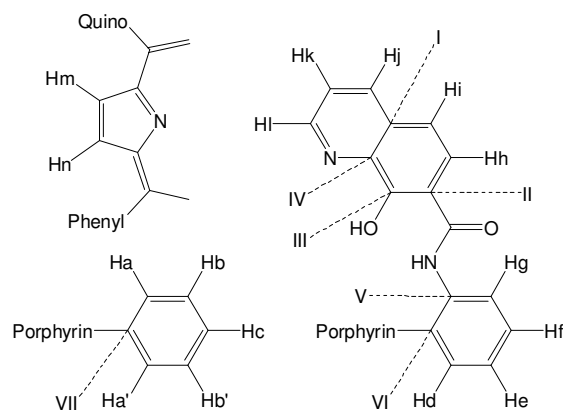


Chemical Formula: C₆₄H₄₂N₈O₄

Molecular Weight: 987.07 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to a described procedure^[2]. Neat HBTU (106 mg 0.28 mmol, 3 eq) was added to a dichloromethane solution (30 mL, analytical grade) of 7-carboxy-8-hydroxyquinoline (52.8 mg, 0.28 mmol, 3 eq), DMAP (34.3 mg, 0.28 mmol, 3 eq) and α_2 -5, 15-di-o-aminophenyl-10,20-diphenylporphyrin α_2 NH₂ (60 mg, 93 μ mol, 1 eq). The suspension was protected from light and stirred under argon for 3 days. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue is washed with methanol (3 x 10 mL) to give α_2 QOH as a purple powder (70 mg, 0.81 μ mol, 75 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : -2.45 (2H, br s, NH), 6.66 (2H, dd, J = 8.8 and 4.6 Hz, H_k), 6.71 (2H, d, J = 8.8 Hz, H_i), 6.79 (2H, dd, J = 4.6 and 1.3 Hz, H_l), 7.50-7.60 (6H, m, H_a or H_{a'}, H_b or H_{b'} and H_j), 7.65-7.70 (6H, m, H_b or H_{b'}, H_c and H_e), 7.84 (2H, d, J = 8.9 Hz, H_n), 7.92 (2H, ddd, J = 7.9, 7.9 and 1.2 Hz, H_f), 8.00-8.08 (2H, m, H_a or H_{a'}), 8.47 (2H, dd, J 7.6 and 1.1 Hz, H_d), 8.63 (4H, d, J 4.5, H_n), 8.83-8.88 (6H, m, H_g and H_m) and 9.74 (2H, br s, NH_{amide}).

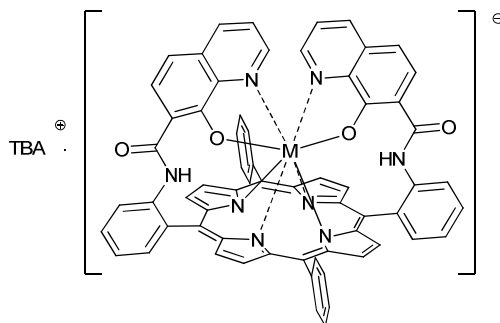


¹³C-NMR (HSQC, HMBC, CDCl₃) 113.6 (CH_i), 121.5 (CH_k), 121.9 (CH_g), 122.7 (CH_f), 126.8 (CH_a or CH_{a'}, CH_b or CH_{b'} and CH_c), 127.6 (CH_b or CH_{b'}), 128.4 (CH_n), 129.5 (C_l), 129.6 (CH_e), 130.6 (CH_m), 131.5 (CH_n), 132.3 (C_v), 133.3 (CH_d), 134.5 (CH_a or CH_{a'}), 135.0 (C_{iv}), 137.5 (CH_j), 140.6 (C_{vi}), 143.8 (CH_i), 152.5 (C_{iii}) and 163.7 (C_{ii}).

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹) 256 (6,20), 282 (5,34), 420 (25.09), 516 (1.75), 549 (0.61), 582 (0.58) and 648 (0.39).

$\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 3361, 3054, 1674, 1578, 1529, 1463, 1450, 1440, 1381, 1347, 1302, 1282, 1239, 1125, 1100, 1071, 1000, 980, 966, 941, 830, 797, 758, 736, 721, 706 and 648

3.5. General procedure for metallation of $\alpha_2\text{QOH}$



$\alpha_2\text{QOH}$ (21.7 mg, 22 μmol , 1 eq) in a mixture of analytical grade dichloromethane/acetonitrile (8/2) (20 mL) was partially deprotonated by a 1M TBAOH solution in methanol (22 μL , 22 μmol , 1 eq). Under Argon, a solution of $\text{M}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22 μmol , 1 eq) in analytical grade dichloromethane (4 mL) was added. After 1 day under reflux, the solution was cooled down to room temperature, cyclohexane (20 mL) was added and the mixture was concentrated to 5 mL. A dark solid precipitates and was filtered off and washed with diethylether (2 x 20 mL) to give pure $\text{TBA}[\text{M}(\alpha_2\text{QO})]$.

TBA[La($\alpha_2\text{QO}$)]

Chemical Formula: $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_9\text{O}_4\text{La}$

Molecular Weight: 1336.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{La}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.3 mg), $\text{TBA}[\text{La}(\alpha_2\text{QO})]$ (18.4 mg, 16.4 μmol , 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) broads signal in CDCl_3 , CD_2Cl_2 or MeOD.

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 277 (4.56), 432 (14.85), 528 (0.49), 566 (1.01) and 602 (0.52).

$\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 2961, 2939, 2874, 1654, 1646, 1574, 1550, 1499, 1446, 1397, 1379, 1350, 1319, 1303, 1231, 1192, 1156, 1109, 1062, 1003, 977, 878, 825, 795, 753, 742, 722, and 702,

m/z (HRM) $[\text{M}]_{\text{calc}}=1121.207$ $[\text{M}]_{\text{found}}=1121.202$.

TBA[Nd($\alpha_2\text{QO}$)]

Chemical Formula: $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_9\text{O}_4\text{Nd}$

Molecular Weight: 1369.74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Nd}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg), $\text{TBA}[\text{Nd}(\alpha_2\text{QO})]$ (17.3 mg, 15.4 μmol , 70 %)

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 279 (4.52), 436 (15.14), 521 (0.41), 567 (1.11) and 598 (0.37).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 2959, 2930, 2875, 1653, 1648, 1575, 1498, 1448, 1398, 1378, 1319, 1302, 1231, 1192, 1154, 1110, 1062, 1006, 980, 881, 826, 795, 753, 739, 722 and 702,

m/z (HRM⁻) [M⁻]_{calc}=1124.209 [M⁻]_{found}=1124.214.

TBA[Yb(α_2 QO)]

Chemical Formula: C₈₀H₇₄N₉O₄Yb

Molecular Weight: 1398.56 g.mol⁻¹

Yb(Acac)₃.2H₂O (11.2 mg), TBA.[Yb(α_2 QO)] (18 mg, 15.6 μ mol, 71 %)

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 279 (4.51), 430 (15.38), 518 (0.49), 561 (1.03) and 595 (0.33).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 2959, 2933, 2872, 1653, 1646, 1576, 1520, 1499, 1447, 1399, 1381, 1328, 1303, 1232, 1197, 1156, 1112, 1064, 984, 881, 827, 796, 753, 744, 723 and 702.

m/z (HRM⁻) [M⁻]_{calc}=1156.240 [M⁻]_{found}=1156.251.

TBA[Gd(α_2 QO)]

Chemical Formula: C₈₀H₇₄N₉O₄Gd

Molecular Weight: 1382.75 g.mol⁻¹

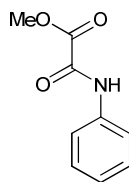
Gd(Acac)₃.2H₂O (10.8 mg), TBA.[Gd(α_2 QO)] (19.1 mg, 16.7 μ mol, 76 %)

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 279 (4.56), 432 (14.31), 520 (0.44), 563 (1.03) and 598 (0.33)

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 2961, 2939, 2874, 1654, 1646, 1574, 1550, 1499, 1446, 1397, 1379, 1350, 1319, 1303, 1231, 1192, 1156, 1109, 1062, 1003, 977, 878, 825, 795, 753, 742, 722, and 702,

m/z (HRM⁻) [M⁻]_{calc}=1140.227 [M⁻]_{found}=1140.228.

3.6. Methyl 2-oxo-2-(phenylamino)acetate (Ph-OxOMe)

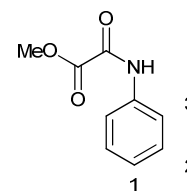


Chemical Formula: C₉H₉NO₃

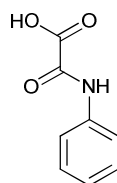
Molecular Weight: 179.17 g.mol⁻¹

The synthesis was adapted from the described procedure^[3]. To a solution of aniline (200 mg, 2.15 mmol, 1 eq) in dry THF (40 mL) was added N,N'-diethylaniline (0.95 mL, 6.45 mmol, 3 eq). The solution was cooled to 0 °C then methyl oxalyl chloride (225 μL, 2.37 mmol, 1.1 eq) in dry THF (10 mL) was added dropwise and the reaction stirred for 1h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the yellow solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and washed with water (2 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and the mixture purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford the pure product as a white solid (360 mg, 94 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.97 (s, 3H, H_{OMe}), 7.19 (tt, *J* = 7.5 and 1.1 Hz, 1H, H₁), 7.38 (dd, *J* = 7.5 and 7.5 Hz, 2H, H₂), 7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H₃), 8.84(br, s, 1H, H_{NH}).



3.7. 2-oxo-2-(phenylamino)acetic acid (Ph-OxOH)

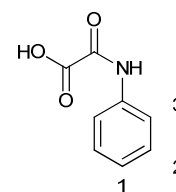


Chemical Formula: C₉H₉NO₃

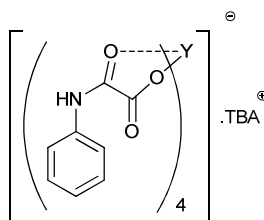
Molecular Weight: 165.15 g.mol⁻¹

The synthesis was adapted from the described procedure^[4]. To a solution of methyl 2-oxo-2-(phenylamino)acetate **Ph-OxOMe** (70 mg, 0.39 mmol, 1 eq) in EtOH (10 mL), 1M LiOH (5 mL) was added. The solution was stirred at room temperature for 3h. Ethanol was evaporated, before the remaining aqueous phase was acidified to pH 3 using dilute HCl. The aqueous phase was extracted with diethylether (3 x 30 mL). The organic phase was dried over MgSO₄. The removal of the solvent under reduced pressure afforded the pure compound (58 mg, 90 %) as a white solid.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (tt, $J = 7.5$ and 1.1 Hz, 1H, H_1), 7.42 (dd, $J = 7.5$ and 7.5 Hz, 2H, H_2), 7.62 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_3), 8.70 (br, s, 1H, H_{NH}).



3.8. $\text{TBA} \cdot [\text{Y}(\text{Ph-OxO})_4]$

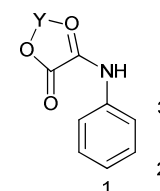


Chemical Formula: $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{Y}$

Molecular Weight: $987.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

YCl_3 (10.6 mg, 35 μmol , 1 eq) and 2-oxo-2-(phenylamino)acetic acid **Ph-OxOMe** (25 mg, 140 μmol , 4 eq) were dissolved in 50 mL of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (8:2). The mixture was refluxed for 10 min and 1M TBAOH in methanol (140 μL , 4 eq) was added and the mixture was refluxed for another hour. The mixture was cooled to room temperature, the solvent was concentrated to 5 mL and diethylether (20 mL) was added. A white powder precipitated and was collected by centrifugation and washed with diethylether (3 x 10 mL). The pure compound is obtained as a white solid (25 mg, 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0.95 (t, $J = 7.4$, 12H, $\text{CH}_3\text{-TBA}$), 1.35-1.145 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-TBA}$), 1.55-1.65 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-TBA}$), 3.16-3.22 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-TBA}$), 7.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_1), 7.31 (dd, $J = 7.8$ and 7.6 Hz, 8H, H_2), 7.66 (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, H_3), 9.40 (br, 4H, NH).



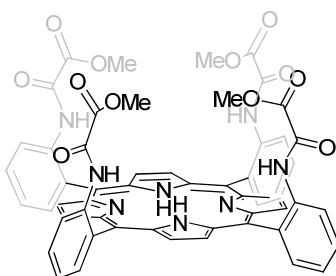
$^{13}\text{C-NMR}$ (120 MHz, CD_2Cl_2): 13.78 ($\text{CH}_3\text{-TBA}$), 20.11 ($\text{CH}_2\text{-TBA}$), 24.30 ($\text{CH}_2\text{-TBA}$), 59.30 ($\text{CH}_2\text{-TBA}$), 120.66 (CH), 126.13 (CH), 129.56 (CH), 136.45 (C), 164.14 (CO), 165.53 (CO).

$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 2359, 2332, 1668, 1635, 1596, 1549, 1362, 1318, 787, 757, 691.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 280 (2.48).

m/z (HRM^+) $[\text{M}]_{\text{calc}} = 745.04$ $[\text{M}]_{\text{found}} = 745.06$.

3.9. α_4 -5,10,15,20-*o*-(methyl 2-oxo-2-aminoacetate)phenylporphyrin (α_4 OxOMe)



Formula $C_{56}H_{42}N_8O_{12}$

Molecular weight : 1018.98 g/mol

To a solution of α_4NH_2 (0.10 g, 0.15 mmol, 1 eq) in dry THF (30 mL), *N,N'*-diethylaniline (0.29 mL, 0.27 g, 1.8 mmol, 12 eq) was added. The mixture was cooled in an ice bath and stirred vigorously. Methyl oxalyl chloride (0.10 mL, 0.075 g, 0.62 mmol, 4.1 eq), dissolved in dry THF (20 mL) was added dropwise over 30 minutes and the reaction mixture was stirred for an additional 30 minutes. The solvent was evaporated and the product was taken up in dichloromethane (25 mL) and washed with water (2 x 25 mL), dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The product was purified by column chromatography (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$ 97/3) to afford the pure α_4OxOMe (140 mg, 0.137 mmol, 91 %) as a purple solid.

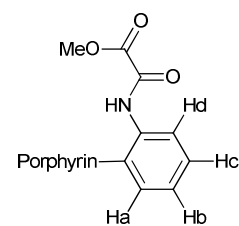
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.53 (br, s, 2H, NH), 3.09 (s, 12H, H_{OMe}), 7.60 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.1 Hz, 4H, H_c), 7.90 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.1 Hz, 4H, H_b), 8.03 (dd, $J = 7.5$ and 1.5 Hz, 4H, H_a), 8.66 (br s, 4H, H_{Amide}), 8.79 (s, 8H, $H_{\beta pyr}$), 8.81 (m, 4H H_d).

^{13}C -NMR (90 MHz, $CDCl_3$) 53.1, 114.2, 120.6, 124.2, 130.1, 131.5, 135.0, 137.0, 153.5, 160.0

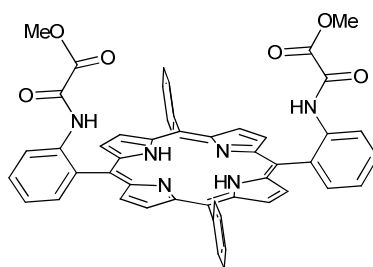
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/L mol^{-1} cm^{-1}$) 420 (36.0) 514 (1.62), 547 (0.36), 589 (0.52), 644 (0.14)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3364, 1712, 1583, 1529, 1450, 1288, 1167, 1159, 966, 807, 758, 736

m/z (HRM $^+$) $[M+Na^+]_{calc} = 1041.280$ $[M+Na^+]_{found} = 1041.280$.



3.10. α_2 -5,15-*o*-(methyl 2-oxo-2-aminoacetate)phenyl-10,20-diphenylporphyrin (α_2 OxOMe)



Chemical Formula: $C_{50}H_{36}N_6O_6$

Molecular Weight: $816.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of $\alpha_2\text{NH}_2$ (100 mg, 0.155 mmol, 1 eq) in dry THF (30 mL), *N,N'*-diethylaniline (0.15 mL, 0.93 mmol, 6 eq) was added. The solution was cooled to 0°C before methyl oxalyl chloride (35 μL , 0.37 mmol, 2.4 eq) in dry THF (10 mL) was added dropwise and the reaction mixture stirred for 30 min at 0°C . The mixture was further stirred at room temperature for an additional hour. The solvent was evaporated under reduced pressure and the dark solid was dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL) and washed with water (2 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and the product was purified by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$ 99:1:0,1) to afford the pure product as a purple solid (85 mg, 67 %).

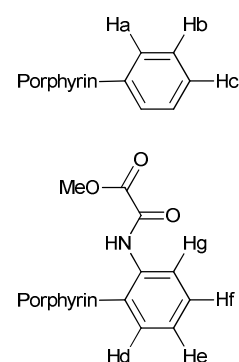
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.64 (br, s, 2H, NH), 3.25 (s, 6H, H_{OMe}), 7.59 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.3 Hz, 2H, H_f), 7.74-7.84 (m, 6H, H_b & c), 7.90 (ddd, $J = 8.4, 7.5$ and 1.5 Hz, 2H, H_e), 8.04 (dd, $J = 7.5$ and 1.5 Hz, 2H, H_g), 8.16-8.30 (m, 4H, H_a), 8.76 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$), 8.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_d), 8.90 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) 53.35 (C_{OMe}), 113.12, 120.60, 121.09, 124.15 (CH), 126.84 (CH), 127.99 (CH), 129.87 (CH), 132.47 (CH), 134.62 (CH), 135.25, 137.01, 141.49, 157.77 (CO) and 160.32 (CO).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm 419 ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 46.0), 515 (1.79), 548 (0.54), 589 (0.52) and 645 (0.28)

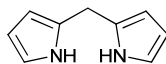
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3364, 2956, 2921, 2850, 2362, 2338, 1691, 1581, 1526, 1465, 1448, 1441, 1349, 1290, 1262, 1235, 1159, 1103, 1072, 979, 965, 802, 785, 757, 730, 702, 651 and 641.

m/z (HRM $^+$) [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{calc}} = 839.259$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{found}} = 839.260$.



4. Porphyrins based metal-organic framework

4.1. Dipyrromethane (4)

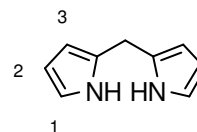


Chemical Formula: C₉H₁₀N₂

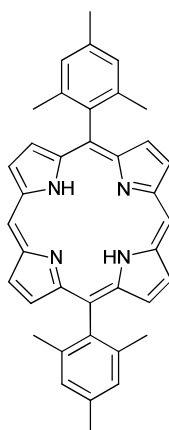
Molecular Weight: 146.19 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to the described procedure^[5]. A mixture of pyrrole (100 mL) and paraformaldehyde (1.07 g) was treated with acetic acid (150 mL) and methanol (55 mL). The mixture, protected from light, was stirred under argon at room temperature for 20 hours. The solution was diluted with chloroform (300 mL), washed with water (2 x 400 mL) and potassium hydroxide 1M (2 x 400 mL) and dried over anhydrous sodium sulfate. Excess pyrrole was distilled under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ 2:1 to remove the pyrrole then CH₂Cl₂) to give a white solid (2.17 g, 41 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.95 (s, 2H, H_{més}o), 6.06 (br, 2H, H₂), 6.17 (dd, *J* = 5.7 and 2.6 Hz, 2H, H₃), 6.62 (dd, *J* = 5.7 and 4.2 Hz, 2H, H₁), 7.71 (br, 2H, NH).



4.2. 5,15-dimesitylporphyrin (5)



Chemical Formula: C₃₈H₃₄N₄

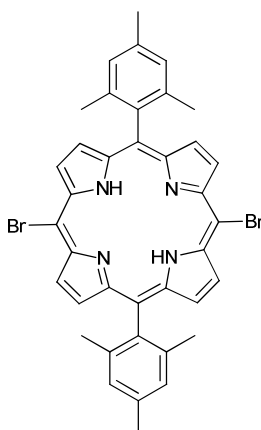
Molecular Weight: 546.70 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to the described procedure^[6]. A solution of dipyrrométhane **4** (2.17 g, 14.8 mmol, 1 eq) and mesitaldehyde (2.2 mL, 14.8 mmol, 1 eq) in CHCl₃/MeOH 9:1 (1500 mL) was flushed with argon for 15 min and treated with BF₃.OEt₂ (1

mL, 8.13 mmol, 0.6 eq) at room temperature for 1h under argon. DDQ (5.07 g, 22.2 mmol, 1.5 eq) was added, and the mixture was stirred overnight. Triethylamine (1.1 mL, 8.13 mmol, 0.6 eq) was added, and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) to afford a purple solid (1.14 g, 28 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -3.03 (s, br, 2H, NH), 1.87 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.68 (s, 6H, CH_{3para}), 7.35 (s, 4H, H_{méta}), 8.91 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_{βpyrrol}), 9.34 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_{βpyrrol}), 10.24 (s, 2H, H_{méso}).

4.3. 5,15-dimesityl-10,20-dibromoporphyrin (6)



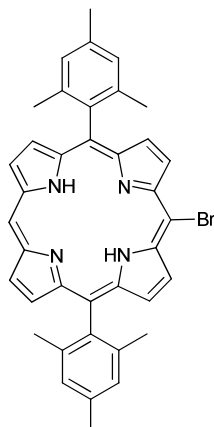
Chemical Formula: C₃₈H₃₂Br₂N₄

Molecular Weight: 704.50 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to the described procedure^[6]. A solution of 5,15-dimesitylporphyrin **5** (440 mg, 0.80 mmol, 1 eq) in CHCl₃ (270 mL) and pyridine (0.34 mL) was treated with NBS (300 mg, 1.68 mmol, 2.1 eq) at 0 °C. After 30 min, the reaction was quenched with acetone (15 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1). The pure product is obtained as a purple solid (500 mg, 88 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: -2.54 (s, br, 2H, NH), 1.80 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.64 (s, 6H, CH_{3para}), 7.29 (s, 4H, H_{méta}), 8.69 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{βpyrrol}), 9.55 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_{βpyrrol}).

4.4. 5,15-dimesityl-10-bromoporphyrin (7)



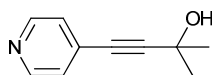
Chemical Formula: $C_{38}H_{33}BrN_4$

Molecular Weight: $625.60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure^[6]. A solution of 5,15-dimesitylporphyrin **5** (440 mg, 0.8 mmol, 1 eq) in CHCl_3 (270 mL) and pyridine (0.34 mL) was treated with NBS (142 mg, 0.8 mmol, 1 eq) at 0°C . After 30 min, the reaction was quenched with acetone (15 mL). Removal of solvent and chromatography (silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$ 1:2) afforded three bands (in order of elution): the first band was the dibrominated product, the second band was the desired product (365 mg, 73 %), and the third band was the starting material.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.82 (s, br, 2H, NH), 1.87 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.68 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.34 (s, 4H, $\text{H}_{\text{méta}}$), 8.82 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.24 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.70 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 10.11 (s, 1H, $\text{H}_{\text{méso}}$).

4.5. 2-Methyl-4-(4-pyridyl)-3-butyn-2-ol



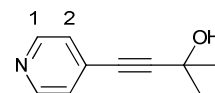
Chemical Formula: $C_{10}H_{11}NO$

Molecular Weight: $161.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

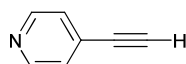
The synthesis was achieved according to the described procedure^[7]. 4-bromopyridine hydrochloride (5.01 g, 25.7 mmol, 1eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (180 mg, 0.26 mmol, 0.1 eq), CuI (29 mg, 0.15 mmol, 0.6 eq) and 2-Methyl-3-butyn-2-ol (2.60 g, 31.0 mmol, 1.2 eq) were dissolved in degassed diethylamine/THF (60 mL, 5:2) in a 100 mL schlenck tube under nitrogen atmosphere. After stirring at room temperature for 5h, TLC analysis revealed that the reaction

was complete. The solvent was evaporated and the crude product was dissolved in CHCl_3 (100 mL) and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed. The residue was purified by chromatography (SiO_2 , CHCl_3 /ethyl acetate 1:1), affording the product as a yellow solid (3.8 g, 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1.58 (s, 6H, CH_3), 2.78 (br, OH), 7.25 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H_2), 8.51 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H_1)



4.6. 4-Ethynylpyridine

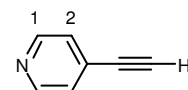


Chemical Formula: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$

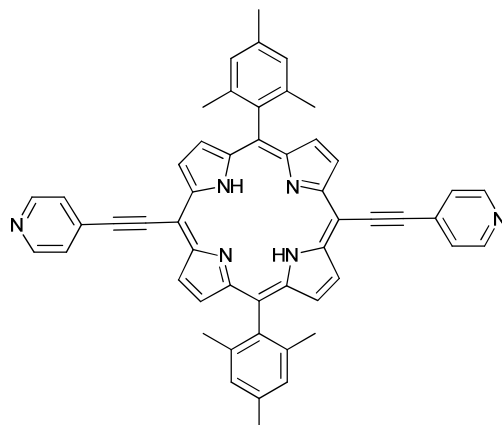
Molecular Weight: $103.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure^[7]. A solution of 2-Methyl-4-(4-pyridyl)-3-butyn-2-ol (3.8 g, 23.6 mmol, 1eq) in toluene (100 mL) was treated with finely powdered NaOH (1 g, 25 mmol, 1.06eq), and the mixture was refluxed for 14 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was concentrated taking care to minimize the loss of the product due to its rather volatility. Sublimation (10 mbar, 25 °C) of the dark powder afforded the product as a white solid (1.61 g, 68 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3.37 (s, 1H, $\text{H}_{\text{ethynyl}}$), 7.34 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_2), 8.57 (d, $J = 6$ Hz, 2H, H_1)



4.7. 5,15-dimesityl-10,20-(pyridin-4-ylethynyl)porphyrin (1)



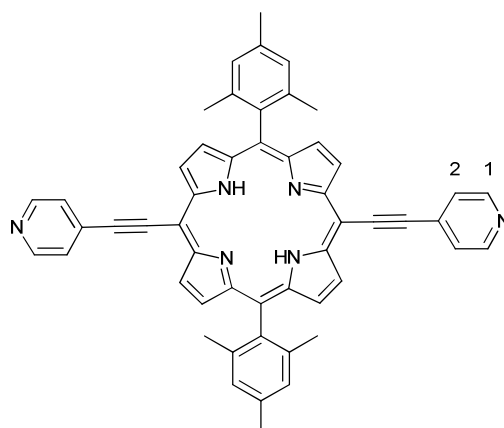
Chemical Formula: $C_{52}H_{40}N_6$

Molecular Weight: $748.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of 5,15-dimesityl-10,20-dibromoporphyrin **6** (100 mg, 0.14 mmol, 1 eq), 4-ethynyl pyridine (42 mg, 0.42 mmol, 3 eq), Pd_2dba_3 (64 mg, 0.07 mmol, 0.5 eq) and $AsPh_3$ (85.7 mg, 0.28 mmol, 2 eq) in degassed triethylamine (3 mL) and dry THF (7 mL) was heated at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was washed with methanol (3 x 10 mL) and purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) to afford the pure compound as a green solid (84 mg, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -1.89 (s, br, 2H, NH), 1.87 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.66 (s, 6H, CH_{3para}), 7.32 (s, 4H, H_{meta}), 7.84 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, H_1), 8.72 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, $H_{\beta pyr}$), 8.82 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 9.59 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, $H_{\alpha pyr}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.56 (CH_3), 30.95 (CH_3), 94.21 (C), 125.45 (CH), 127.97 (CH), 138.22 (CH), 139.14 (CH), 148.38 (C), 148.32 (C), 150.08 (CH).

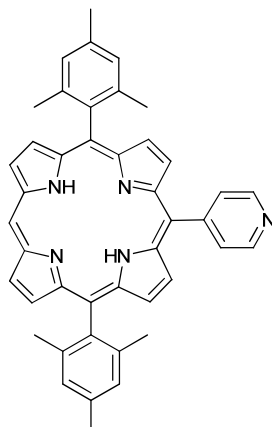


λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 441 (34.17), 526 (0.91), 596 (3.39), 624 (1.85), 687 (2.09).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 2205, 1734, 1591, 1558, 1538, 1524, 1491, 1471, 1452, 1399, 1368, 1344, 1315, 1261, 1213, 1194, 1159, 1001, 976, 947, 925, 858, 811, 796, 726, 704.

m/z (HRM $^+$) $[M+H^+]_{calc}=749.339$ $[M+H^+]_{found}=749.338$.

4.8. 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)porphyrin (8)



Chemical Formula: $C_{43}H_{37}N_5$

Molecular Weight: $623.79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dimesityl-10-bromoporphyrin **7** (147 mg, 0.235 mmol, 1 eq), 4-pyridine boronic acid (60 mg, 0.5 mmol, 2.1 eq) and Na_2CO_3 (60 mg, 0.7 mmol, 3 eq) in a mixture of toluene (8 mL), MeOH (5 mL) and water (0.5 mL) were degassed with argon for 15 min. Then $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (13.5 mg, 0.01 mmol, 0.05 eq) was added and the mixture was refluxed (95°C) for 3 days. The solvent was evaporated under reduced pressure and the dark solid was purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}$ 97:3). The compound was obtained as a purple solid (100 mg, 68 %).

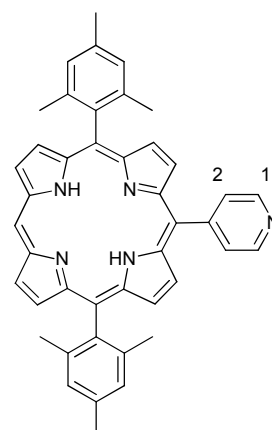
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.82 (s, br, 2H, NH), 1.92 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.71 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.38 (s, 4H, H_{meta}), 8.25 (dd, $J = 4.4$ and 1.7 Hz, 4H, H_2), 8.86 (m, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.92 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.09 (dd, $J = 4.4$ and 1.7 Hz, 4H, H_1), 9.33 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 10.20 (s, 1H, H_{meso}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ : 21.52 (CH_3), 21.71 (CH_3), 104.89 (CH), 116.00 (C), 118.20 (C), 127.91 (C), 129.42 (CH), 130.32 (CH), 130.54 (CH), 130.93 (CH), 131.84 (CH), 137.82 (C), 137.97 (C), 139.41 (C), 148.19 (CH), 150.74 (C).

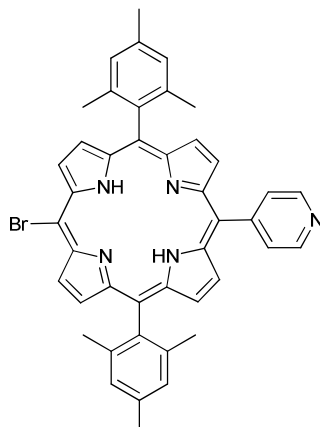
λ_{max} (CH_2Cl_2) : nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 419 (39.13), 508 (1.61), 539 (0.28), 582 (0.46), 637 (0.11).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 1597, 1558, 1464, 1440, 1334, 1270, 1244, 1218, 1193, 1174, 1072 1051, 997, 961, 844, 797, 784, 736, 705, 696.

m/z (HRM $^+$) [$\text{M}+\text{H}^+$] $_{\text{calc}}=624.312$, [$\text{M}+\text{H}^+$] $_{\text{found}}=624.311$.



4.9. 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin (9)



Chemical Formula: $C_{43}H_{36}BrN_5$

Molecular Weight: 702.68 g.mol⁻¹

5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)porphyrin **8** (85 mg, 0.136 mmol, 1 eq) in $CHCl_3$ (65 mL) and pyridine (65 μ L) was treated with NBS (27 mg, 1.1 eq) at 0 °C for 30 min. The mixture was quenched with acetone (15 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 /acetone 95:5). The pure product was obtained as a purple solid (80 mg, 84 %).

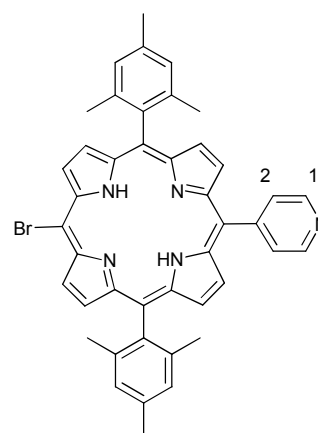
¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.58 (s, br, 2H, NH), 1.85 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.66 (s, 6H, CH_{3para}), 7.32 (s, 4H, $H_{m\acute{e}ta}$), 8.18, (dd, $J = 4.4$ and 1.5 Hz, 2H, H_2), 8.72 (s, 4H, $H_{\beta pyrrol}$), 8.78 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $H_{\beta pyrrol}$), 9.04 (dd, $J = 4.4$ and 1.5 Hz, 2H, H_1), 9.64 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $H_{\beta pyrrol}$).

¹³C-NMR (90 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.47 (CH_3), 21.61 (CH_3), 103.00 (CBr), 116.39 (C), 119.49 (C), 127.90 (CH), 129.27 (CH), 137.83 (C), 138.10 (CH), 139.28 (C), 148.35 (CH), 150.04 (C).

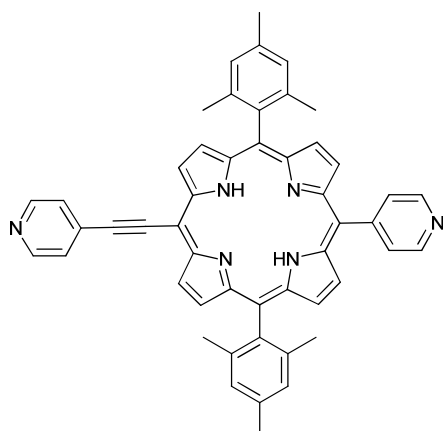
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 419 (42.60), 517 (1.70), 551 (0.72), 595 (0.49), 651 (0.41).

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹ 3342, 3075, 2919, 2360, 2343, 1594, 1578, 1472, 1400, 1348, 1213, 1188, 1068, 971, 881, 846, 815, 801, 788, 737, 723, 657, 642.

m/z (HRM⁺) [$M+H^+$]_{calc}=702.223, [$M+H^+$]_{found}=702.223.



4.10.5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-(pyridin-4-ylethynyl)porphyrin (2)



Chemical Formula: $C_{50}H_{40}N_6$

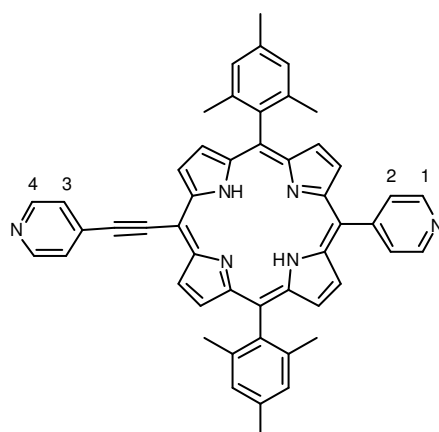
Molecular Weight: $724.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin **9** (100 mg, 0.143 mmol, 1 eq), 4-ethynyl pyridine (21.8 mg, 0.22 mmol, 1.5 eq), Pd_2dba_3 (32.7 mg, 0.036 mmol, 0,25 eq) and $AsPh_3$ (43.8 mg, 0.143 mmol, 1 eq) in degassed triethylamine (3 mL) and dry THF (7 mL) was heated at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was washed with methanol (3 x 10 mL) and purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) to afford the pure compound as a purple solid (70 mg, 68 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.20 (s, br, 2H, NH), 1.88 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.67 (s, 6H, CH_{3para}), 7.33 (s, 4H, H_{meta}), 7.85 (br, 2H, H_3), 8.17 (br, 2H, H_2), 8.71 (s, 4H, $H_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.78-8.88 (m, 4H, H_4 and $H_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.04 (s, br, H_1), 9.68 (d, $J = 4.2 \text{ Hz}$, 2H, $H_{\beta\text{pyrrol}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.94 (CH_3), 22.06 (CH_3), 77.67 (C), 94.22 (C), 96.85 (C), 97.93 (C), 118.54 (C), 120.63 (CH), 125.83 (C), 128.41 (CH), 129.61 (CH), 132.39, 138.05 (CH), 138.62 (C), 139.67 (CH), 148.77 (CH), 150.40 (CH), 150.52 (C).

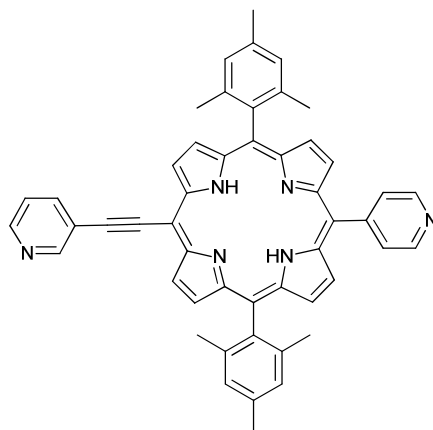
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 433 (44.71), 531 (1.26), 572 (2.66), 602 (0.74), 665 (1.17).



ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 3326, 2964, 2919, 2539, 2323, 2200, 1591, 1561, 1536, 1472, 1536, 1472, 1454, 1404, 1377, 1345, 1218, 1193, 1151, 1070, 999, 977, 970, 929, 883, 850, 800, 789, 736, 728.

m/z (HRM⁺) $[M+H^+]_{\text{calc}}=725.339$, $[M+H^+]_{\text{found}}=725.335$.

4.11.5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-(pyridin-3-ylethynyl)porphyrin (3)



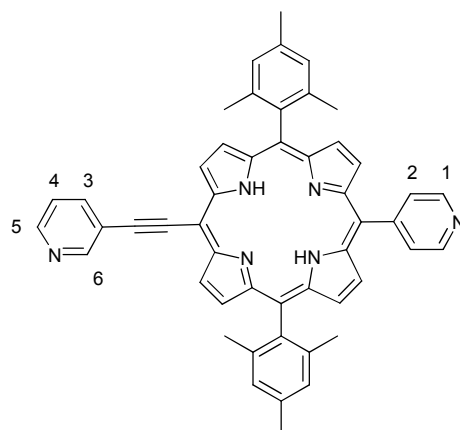
Chemical Formula: $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_6$

Molecular Weight: $724.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin **9** (100 mg, 0.143 mmol, 1 eq), 3-ethynyl pyridine (21.8 mg, 0.22 mmol, 1.5 eq), Pd_2dba_3 (32.7 mg, 0.036 mmol, 0.25 eq) and AsPh_3 (43.8 mg, 0.143 mmol, 1 eq) in degassed triethylamine (3 mL) and dry THF (7 mL) was heated at 75°C for 2h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was washed with methanol (3 x 10 mL) and purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) to afford the pure compound as a purple solid (67 mg, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.22 (s, br, 2H, NH), 1.87 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.66 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.32 (s, 4H, H_{meta}), 7.51 (ddd, $J = 7.9, 4.9$ and 0.7 Hz, 1H, H_3), 8.15 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_2), 8.29 (ddd, $J = 7.9, 7.9$ and 1.8 Hz, 1H, H_4), 8.69 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$), 8.73 (ddd, $J = 4.8, 1.7$ and 1.7 Hz, 1H, H_5), 8.81 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$), 9.03 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_1), 9.28 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_6), 9.69 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrr}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ 21.48 (CH_3), 21.58 (CH_3), 94.90 (C), 98.35 (C), 117.68 (C), 119.99 (C),



121.16 (C), 123.42 (CH), 127.93 (CH), 129.18 (CH), 137.66 (C), 138.12 (C), 138.44 (CH), 139.23 (C), 148.32 (CH), 148.88 (CH), 150.02 (C), 152.31 (CH).

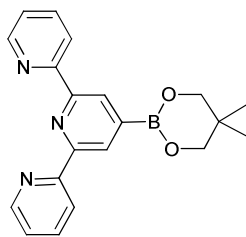
λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 432 (44.75), 531 (1.26), 572 (2.66), 601 (0.75), 665 (1.12).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 3324, 2964, 2918, 2539, 2323, 2210, 1591, 1561, 1536, 1472, 1536, 1472, 1454, 1407, 1377, 1345, 1218, 1195, 1151, 1070, 999, 970, 975, 930, 883, 850, 800, 736, 728.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc}=725.339, [M+H⁺]_{found} = 725.340.

5. Surface functionalization by physisorption

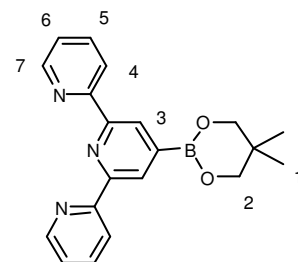
5.1. 4'-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine



Chemical Formula: C₂₀H₂₀BN₃O₂

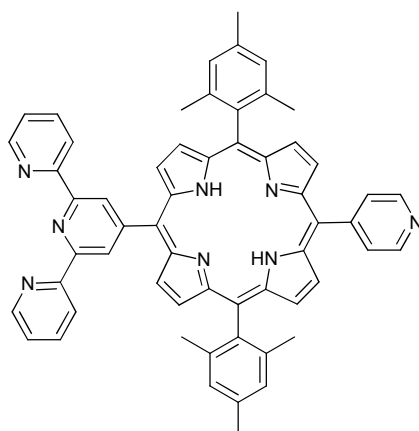
Molecular Weight: 345.20 g.mol⁻¹

The synthesis was achieved according to the described procedure^[8]. Under argon, a solution of bis(neopentyl glycolato)boron (542 mg, 2.4 mmol, 1.5 eq), 4'-bromoterpyridine (500 mg, 1.6 mmol, 1 eq), dry KOAc (471 mg, 4.8mmol, 3 eq) and Pd(dppf)Cl₂ (35 mg, 0.048 mmol, 0.03 eq) in dry DMSO (12 mL) was heated a 80 °C for 6h. The solution was cooled to room temperature and diluted with toluene (100 mL). The organic layer was washed with water (3 x 100 mL), dried over MgSO₄, filtered, and the solvent was removed under reduced pressure. The beige solid was washed with ethanol (2 x 10 mL) and dried to afford the product as a tan solid (250 mg, 45 %)



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.04 (s, 6H, H₁), 3.60 (s, 4H, H₂), 7.32 (ddd, $J = 7.5, 4.8$ and 1.1 Hz, 2H, H₆), 7.85 (ddd, $J = 7.9, 7.5$ and 1.8 Hz, 2H, H₅), 8.61 (dd, $J = 7.9$ and 1.1 Hz, 2H, H₄), 8.73 (m, 2H, H₇), 8.80 (s, 2H, H₃).

5.2. 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-(4-(2,2',6,2'-terpyridyl))porphyrin (10)



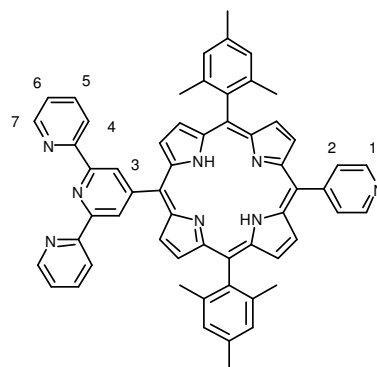
Chemical Formula: $C_{58}H_{46}N_8$

Molecular Weight: $855.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin **9** (50 mg, 0.071 mmol, 1eq), 4'-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (40 mg, 0.11 mmol, 1.6 eq) and caesium carbonate (21 mg, 0.064 mmol, 0.9 eq) were dissolved in dry DMF (80 mL) and flushed with argon for 30 minutes. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8.5 mg, 0.007 mmol, 0.1 eq) was added and the mixture was heated at 110°C for 20h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the dark mixture was dissolved in CHCl_3 (40 mL) and washed with water (3 x 40 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 /acetone 85:15). The pure product was obtained as a purple solid (50 mg, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.58 (s, br, 2H, NH), 1.90 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.65 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.32 (s, 4H, $\text{H}_{\text{méta}}$), 7.40 (ddd, $J = 7.5, 4.8$ and 1.3 Hz, 2H, H_6), 8.01 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 2H, H_5), 8.23, (dd, $J = 4.4$ and 1.5 Hz, 4H, H_2), 8.73 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_7), 8.77 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.81 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.94 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.97-9.07 (m, 4H, H_1 et H_4), 9.38 (s, 2H, H_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ : 21.49 (CH_3), 21.68 (CH_3), 116.00 (C), 117.21 (C), 119.08 (C), 121.87 (CH), 124.05 (CH), 126.28 (CH), 127.85 (CH), 129.45 (CH), 137.05 (CH), 137.94 (CH), 138.11 (C), 139.37 (C), 148.19 (CH), 149.34 (CH), 150.44 (C), 152.27 (C), 153.88 (C), 156.26 (C).

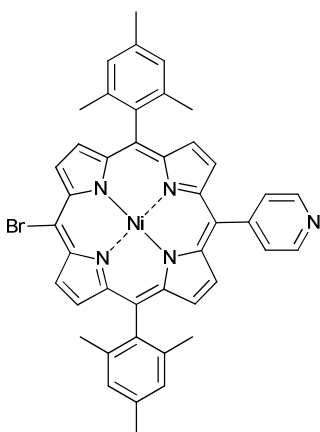


λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 419 (47.21), 514 (1.84), 548 (0.57), 589 (0.54), 645 (0.28).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 2962, 1583, 1566, 1542, 1467, 1439, 139, 1343, 1262, 1200, 1185, 1117, 1089, 1072, 1016, 973, 948, 913, 882, 851, 800, 741, 666, 659.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc} = 855.392, [M+H⁺]_{found} = 855.389.

5.1.5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrinato Ni(II) (Ni-9)



Chemical Formula: C₄₃H₃₄BrN₅Ni

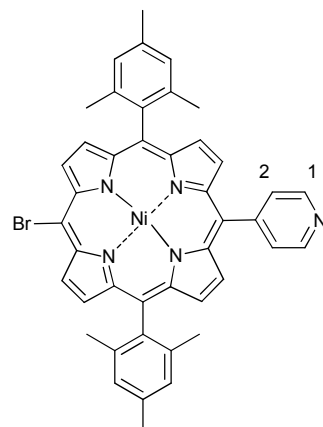
Molecular Weight: 759.36 g.mol⁻¹

5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin **9** (200 mg, 0.28 mmol, 1 eq) and nickel acetate tetrahydrate (250 mg, 1 mmol, 3.6 eq) in DMF (50 mL) were heated at 120 °C for 3h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the dark solid was dissolved in CHCl₃ (100 mL) and washed with water (2 x 100 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under reduced pressure to afford the compound as a purple/red solid (205 mg, 95 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.80 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.58 (s, 6H, CH_{3para}), 7.22 (s, 4H, H_{méta}), 8.00 (br, 2H, H₂), 8.61 (s, 4H, H _{β pyrrol}), 8.67 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H _{β pyrrol}), 9.01 (br, 2H, H₁), 9.52 (d, J = 5.1 Hz, 2H, β pyrrol).

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 21.36 (CH₃) 21.44 (CH₃), 102.63 (CBr), 118.43 (C), 127.89 (CH), 132.22 (CH), 132.42 (CH), 132.76 (CH), 134.07 (CH), 136.60 (C), 138.04 (C), 138.93 (C), 142.86 (C), 142.96 (C), 143.52 (C).

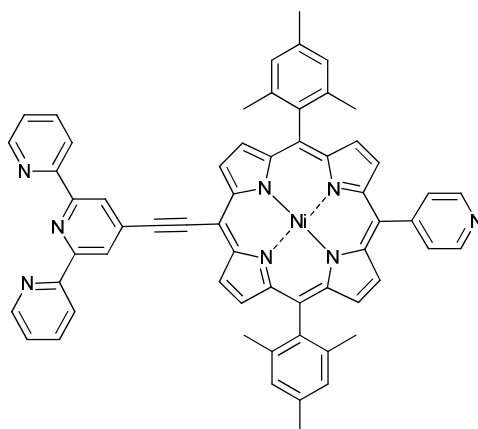
λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 415 (25.88), 530 (1.82), 564 (0.39).



ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 2921, 1605, 1457, 1437, 1329, 1264, 1232, 1205, 1072, 1003, 990, 855, 831, 790, 719, 668

m/z (HRM⁺) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 759.146$ $[M+H^+]_{\text{found}} = 759.141$.

5.1.5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-(4-ethynylterpyridine) porphyrinato Ni(II) (Ni-11)



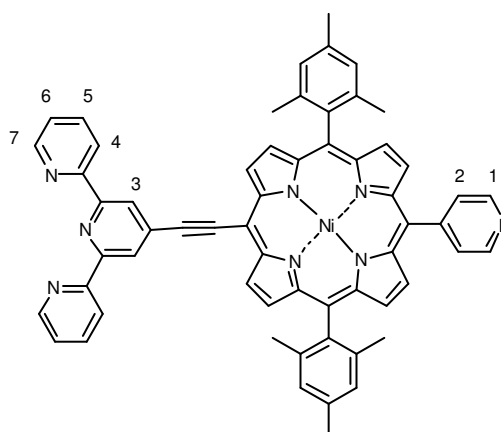
Chemical Formula: $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Ni}$

Molecular Weight: $935.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-yl)-20-bromoporphyrin **Ni-9** (108 mg, 0.143 mmol, 1 eq), 4-etyhnil terpyridine^[9] (74.2 mg, 0.28 mmol, 2 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (9.8 mg, 0.014 mmol, 0,1 eq) and CuI (4 mg, 0.021 mmol, 0.1 5eq) were added. Degassed triethylamine (3 mL) and dry THF (7 mL) was added and the mixture was heated at 75°C for 1h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was washed with methanol (3 x 10 mL) and purified by column chromatography (Al_2O_3 , CH_2Cl_2) to afford the pure compound as a purple/green solid (100 mg, 97%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.82 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.58 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.23 (s, 4H, $\text{H}_{\text{méta}}$), 7.36-7.42 (m, 2H, H_6), 7.90 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.3 Hz, 2H, H_5), 7.98 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H_2), 8.55-8.60 (m, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.65-8.75 (m, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$ and H_7), 8.79 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H_1), 8.94 (s, 2H, H_3), 8.99 (br, 2H, H_4), 9.68 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ : 21.37 (CH_3), 21.47 (CH_3), 97.85 (C), 118.97 (C), 121.25 (CH), 121.44 (CH), 122.71 (CH), 123.53 (CH), 124.18 (CH),



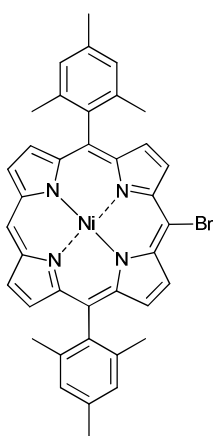
127.93 (CH), 128.66 (CH), 131.82 (CH), 132.12 (CH), 132.46 (CH), 132.70 (CH), 136.64 (CH), 136.94 (CH), 137.06 (CH), 138.03, 138.92 (C), 141.60 (C), 142.83 (C), 143.47 (C), 145.38 (C), 148.29 (C), 149.29 (CH), 155.83 (C).

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 432 (20.15), 544 (1.31), 581 (1.42).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 3326, 2327, 2201, 1594, 1581, 1537, 1467, 1391, 1347, 1262, 1203, 1117, 1073, 1040, 1003, 880, 850, 795, 745, 731, 705.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc} = 935.312 [M+H⁺]_{found} = 935.312.

5.2. 5,15-dimesityl-10-bromoporphyrinato Ni(II) (Ni-7)



Chemical Formula: C₃₈H₃₁BrN₄Ni

Molecular Weight: 682.28 g.mol⁻¹

A solution of 5,15-dimesityl-10-bromoporphyrin **7** (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq) and nickel acetate tetrahydrate (125 mg, 0.5 mmol, 3,1 eq) in DMF (30 mL) was refluxed for 3h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the dark solid was dissolved in CHCl₃ (100 mL) and washed with water (2 x 100 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under reduced pressure to afford the compound as a purple/red solid (105 mg, 95 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.85 (s, 12H, CH_{3ortho}), 2.64 (s, 6H, CH_{3para}), 7.29 (s, 4H, H_{méto}), 8.73 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H _{β pyrrol}), 9.06 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H _{β pyrrol}), 9.59 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H _{β pyrrol}), 9.76 (s, 1H, H_{méso}).

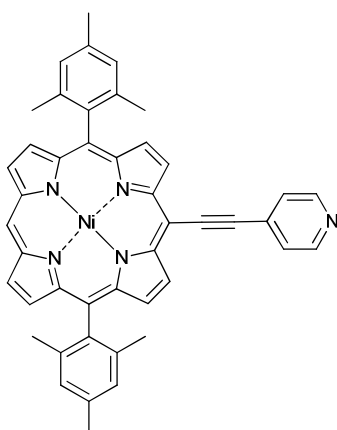
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 21.37 (CH₃), 21.44 (CH₃), 102.59 (CBr_{méso}), 104.84 (CH), 117.63 (C), 127.83 (CH), 131.91 (CH), 132.04 (CH), 132.84 (CH), 133.44 (CH), 136.89 (C), 137.88 (C), 138.99 (C), 142.28 (C), 142.82 (C), 143.26 (C), 143.34 (C).

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 409 (23.46), 524 (1.66), 555 (0.41).

ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 2963, 2915, 2359, 1608, 1559, 1471, 1404, 1374, 1333, 1261, 1195, 1147, 1093, 1049, 1018, 966, 855, 846, 817, 793, 785, 738, 719, 689.

m/z (HRM⁺) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 680.108$, $[M+H^+]_{\text{found}} = 680.112$.

5.3. 5,15-dimesityl-10-(pyridin-4-ylethynyl)porphyrinato Ni(II) (Ni-16)



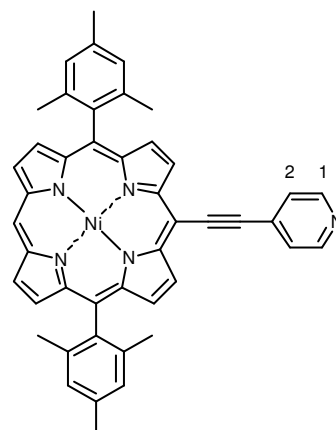
Chemical Formula: $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Ni}$

Molecular Weight: $704.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of Nickel 5,15-dimesityl-10-bromoporphyrin **Ni 7** (110 mg, 0.16 mmol, 1 eq), 4-ethynyl pyridine (24.3 mg, 0.23 mmol, 1.5 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (10.9 mg, 0.016 mmol, 0,1 eq) and CuI (4.5 mg, 0.023 mmol, 0.15 eq) and degassed triethylamine (10 mL) was heated at 75°C for 4h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{Cyclohexane}$ 1:1 then CHCl_3) to afford the pure compound as a purple solid (80 mg, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.81 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 2.61 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 7.25 (s, 4H, H_{meta}), 7.79 (d, $J = 3,7 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 8.68 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.75 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 8.80 (d, $J = 3,7 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 9.58 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.78 (s, 1H, $\text{H}_{\text{més}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ : 21.36 (CH_3), 21.46 (CH_3), 77.25 (C), 106.37 (CH), 118.38 (C), 125.59 (CH), 127.89 (CH), 131.47 (CH), 131.67 (CH), 132.29 (CH), 133.09 (CH), 136.85 (C), 137.98 (C), 138.99 (CH), 142.71 (C), 143.01 (C), 143.56 (C), 144.79 (C), 149.95 (CH).

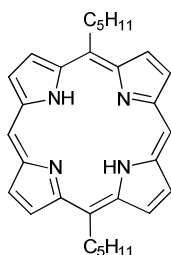


λ_{\max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 424 (16.51), 537 (1.14), 573 (0.96).

ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 1597, 1558, 1464, 1440, 1334, 1270, 1244, 1218, 1193, 1174, 1072, 997, 961, 844, 796, 784, 736, 750, 696.

m/z (HRM⁺) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 704.232$, $[M+H^+]_{\text{found}} = 704.236$.

5.4. 5,15-dipentylporphyrin (18)



Chemical Formula: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4$

Molecular Weight: $450.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of dipyrrométhane **4** (1.46 g, 10 mmol, 1 eq) and hexanal (1.22 mL, 10 mmol, 1 eq) in CHCl_2 (1.9 L) was flushed with argon for 5 min and treated with TFA (74 μL , 1 mmol, 0.1 eq) at room temperature for 16h under argon. DDQ (3.41 g, 15 mmol, 1.5 eq) was added, and the mixture was stirred for 2 h. Triethylamine (135 μL , 1 mmol, 0.1 eq) was added, the mixture was filtered over an alumina pad and solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (silica, CH_2Cl_2 /petroleum ether 7:3) to afford a purple solid (480 mg, 21 %).

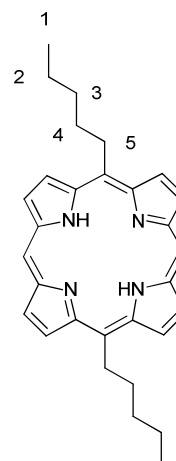
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.93 (s, br, 2H, NH), 0.99 (t, 6H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, H_1), 1.54-1.62 (m, 4H, H_2), 1.75-1.85 (m, 4H, H_3), 2.50-2.60 (m, 4H, H_4), 4.99 (t, 4H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, H_5), 9.39 (d, $J = 4.6\text{Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.56 (d, $J = 4.6\text{Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 10.15 (s, 2H, $\text{H}_{\text{mésO}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) δ : 14.16 (CH_3), 22.80 (CH), 32.73 (CH), 34.60 (CH), 38.31 (CH), 104.24 (CH), 118.81 (C), 127.79 (CH), 131.86 (CH), 144.18 (C), 147.46 (C).

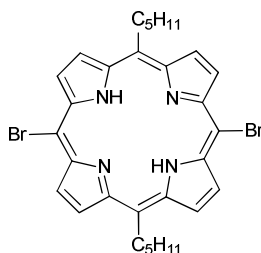
λ_{\max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 404 (32.93), 504 (1.45), 535 (0.34), 578 (0.44), 633 (0.14).

ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 2954, 2932, 2857, 1533, 1497, 1471, 1249, 1241, 1169, 1159, 1112, 1057, 1041, 977, 970, 919, 894, 842, 832, 785, 728, 685.

m/z (HRM⁺) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 451.286$ $[M+H^+]_{\text{found}} = 451.291$.



5.5. 5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (19)



Chemical Formula: $C_{30}H_{32}Br_2N_4$

Molecular Weight: $608.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-dipentylporphyrin **18** (100 mg, 0.22 mmol, 1 eq) in $CHCl_3$ (75 mL) and pyridine (0.1 mL) was treated with NBS (83 mg, 0.47 mmol, 2.1 eq) at 0°C . After 1h, the reaction was quenched with acetone (4.2 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure and the poorly soluble product was washed with methanol (3 x 10 mL). The product was obtained as a purple solid (130 mg, 96 %).

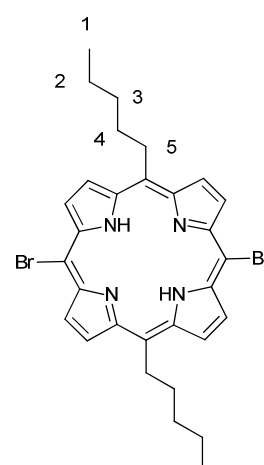
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.76 (s, br, 2H, NH), 0.97 (t, 6H, $J = 7.4 \text{ Hz}$, H_1), 1.50-1.58 (m, 4H, H_2), 1.70-1.80 (m, 4H, H_3), 2.50-2.60 (m, 4H, H_4), 4.84 (t, 4H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, H_5), 9.38 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, $H_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.65(d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, $H_{\alpha\text{pyrrol}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

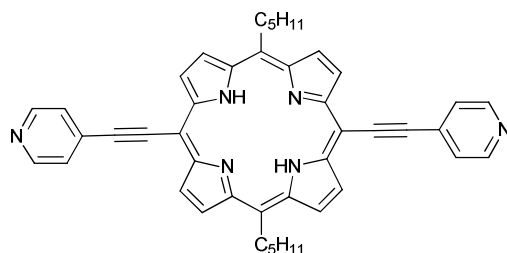
$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 2973, 2916, 2852, 2359, 2332, 1471, 1241, 1159, 1089, 1049, 993, 977, 953, 921, 880, 832, 780, 775, 729, 682.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 420 (35.63), 524 (1.28), 559 (1.10), 606 (0.35), 665 (0.75).

m/z (HRM $^+$) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 609.105$ $[M+H^+]_{\text{found}} = 609.107$



5.6. 5,15-dipentyl-10,20-(pyridin-4-ylethynyl)porphyrin (13)



Chemical Formula: $C_{44}H_{40}N_6$

Molecular Weight: $652.83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a schlenck tube, a solution of 5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin **18** (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq), 4-ethynyl pyridine (42 mg, 0.41 mmol, 2.5 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (11 mg, 0.016 mmol, 0.1 eq) and CuI (4.5 mg, 0.024 mmol, 0.15 eq) in degassed triethylamine (4 mL) and dry THF (13 mL) was heated at 75°C for 1h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was washed with methanol (3 x 10 mL). The compound was obtained as a green solid (80 mg, 80 %).

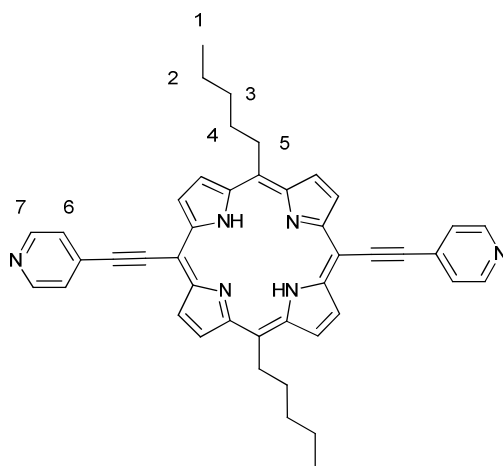
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -1.99 (s, br, 2H, NH), 0.98 (t, 6H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, H_1), 1.50-1.58 (s, br, 4H, H_2), 1.70-1.85 (s, br, 4H, H_3), 2.42-2.57 (s, br, 4H, H_4), 4.80-4.95 (s, br 4H, H_5), 7.90 (d, 4H, $J = 5.5 \text{ Hz}$, H_6), 8.85 (d, 4H, $J = 5.5 \text{ Hz}$, H_7) 9.43 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyrrol}}$), 9.70 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{\beta\text{pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 2955, 2928, 2869, 2852, 2359, 2332, 2198, 2198, 1590, 1533, 1471, 1404, 1363, 1337, 1282, 1262, 1241, 1212, 1159, 1057, 993, 921, 830, 785, 725, 668.

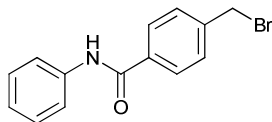
$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 440 (42.25), 550 (0.07), 597 (3.41), 632 (1.15), 694 (2.83).

m/z (HRM^+) $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 653.339$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 653.339$.



6. Surface functionalization by chemisorption

6.1. 4-(bromomethyl)-N-phenylbenzamide (**22**)

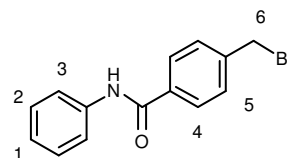


Chemical Formula: C₁₄H₁₂BrNO

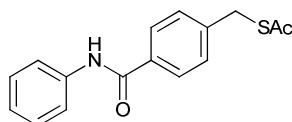
Molecular Weight: 290.16g.mol⁻¹

The synthesis was adapted from the described procedure^[10]. To a solution of aniline (150 mg, 1.63 mmol, 1 eq) in dry THF (30 mL) N,N'-diethylaniline (0.7 mL, 4.13 mmol, 3 eq) was added. The solution was cooled to 0 °C, then 4-(bromomethyl)benzoyl bromide (500 mg, 1.8 mmol, 1.1 eq) in dry THF (5 mL) was added dropwise and the reaction was stirred for 1h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the yellow solid was dried overnight. Then the solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and washed with water (2 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and filtered on a silica pad to afford the pure product as a lightly yellow solid (450 mg, 96 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 4.52 (s, 2H, H₆), 7.16 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₁), 7.38 (m, 2H, H₂), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H₅), 7.63 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H₃), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H₄).



6.2. 4-(phenylcarbamoyl)benzyl ethanethioate (**23**)

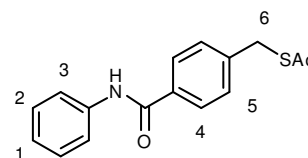


Chemical Formula: C₁₆H₁₅NO₂S

Molecular Weight: 285.36g.mol⁻¹

To a solution of 4-(bromomethyl)-N-phenylbenzamide **22** (350 mg, 1.2 mmol, 1 eq) in dry THF (40 mL), a solution of potassium thioacetate (690 mg, 6 mmol, 5 eq) in dry ethanol (40 mL) was added. The reaction mixture was stirred overnight then the solvent was evaporated to dryness under vacuum and the yellow solid was dissolved in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 50 ml). The organic phase was dried over MgSO₄, concentrated and filtered over a silica pad. The solid was crystallized in CH₂Cl₂/cyclohexane to afford the pure product as a white solid (300 mg, 87 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.36 (s, 3H, H_{Sac}), 4.15 (s, 2H, H₆), 7.15 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H₁), 7.30-7.45 (m, 4H, H₂ and H₅), 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H₃), 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H₄), 7.85 (br s, 1H, NH)



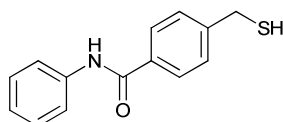
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) 30.47 (C_{Sac}), 33.16 (CH₂), 120.2 (CH), 124.72 (CH), 127.51 (CH), 129.23 (CH), 129.36 (CH), 134.05 (C), 138.02 (C), 142.04(C), 165.45 (CO), 194.94 (CO).

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4$ /L mol⁻¹ cm⁻¹) 280 (4.72).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 3330, 2359, 2332, 1686, 1674, 1655, 1598, 1526, 1507, 1441, 1325, 1301, 1262, 1136, 1106, 1078, 1019, 961, 917, 889, 861, 803, 777, 752, 729, 689, 668, 631.

m/z (HRM⁺) [M+Na⁺]_{calc} = 308.072 [M+Na⁺]_{found} = 308.070.

6.3. 4-(mercaptomethyl)-*N*-phenylbenzamide (24)

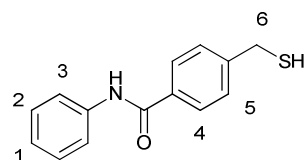


Chemical Formula: C₁₄H₁₃NOS

Molecular Weight: 243.32g.mol⁻¹

To a solution of 4-(phenylcarbamoyl)benzyl ethanethioate **23** (100 mg, 0.35 mmol, 1 eq) in ethanol (10 mL), a solution of 0.1M LiOH (10 mL, 1 mmol, 2.8 eq) was added. The reaction mixture was stirred for 3h, and the solution was acidified (pH 3) by addition of 0.1 M HCl. The mixture was washed with diethyl ether (3 x 30 mL). The organic phase were collected, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under vacuum to afford the pure product as a white solid (77 mg, 90 %).

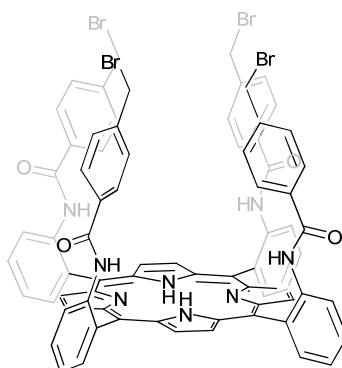
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H₆), 7.14 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₁), 7.30-7.42 (m, 4H, H₂ and H₅), 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H₃), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H₄), 8.03 (br s, 1H, NH).



¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ: 28.93 (CH₂), 120.64 (CH), 124.91 (CH), 127.85 (CH), 128.73 (CH), 129.38 (CH), 133.97 (C), 138.23 (C), 145.44 (C), 165.81 (CO).

m/z (HRM⁺) [M+Na⁺]_{calc} = 266.061 [M+Na⁺]_{found} = 266.061.

6.4. α_4 5,10,15,20-tetrakis-(*o*-4-(bromomethyl)-*N*-phenylbenzamide) porphyrin (α_4 25)

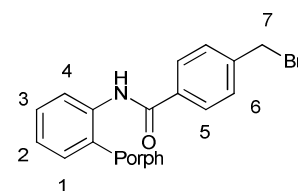


Chemical Formula: $C_{76}H_{54}Br_4N_8O_4$

Molecular Weight: $1462,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Under argon, to a solution of α_4 5, 10, 15, 20-tetrakis (*o*-aminophenyl)porphyrin $\alpha_4\text{NH}_2$ (220 mg, 0.33 mmol, 1 eq) in dry THF (35 mL), diethylaniline (0,8 mL, excess) was added. The solution was cooled in an ice bath before 4-(bromomethyl)benzoyl bromide (435 mg, 1,6 mmol, 4,8 eq) dissolved in dry THF (5 mL) was added over 5 minutes. The reaction was monitored by TLC and the solvent was evaporated under reduced pressure and the purple solid was recrystallised in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ to afford $\alpha_4\text{Br}$ as a purple solid (180 mg, 37 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -2.64 (br s, 2H, NH), 3.82 (s, 8H, H_7), 6.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 8H, H_6), 6.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 8H, H_5), 7.51 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.1 Hz, 4H, H_3), 7.78 (dd, $J = 7.5$ Hz and 1.3 Hz, 4H, H_4), 7.88 (ddd, $J = 8.1, 7.5$ and 1.3 Hz, 4H, H_2), 7.97 (br, 4H, H_{amide}), 8.81 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_1), 8,96 (s, 8H, H_{pyr}).



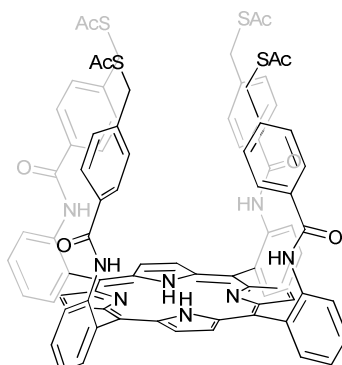
$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) 31.86 (CH_2) 115.39, 121.80 (CH), 123.60 (CH), 126.97 (CH), 128.85 (CH), 130.10 (CH), 131.24 (C), 134.03 (C), 136.05 (CH), 137.81 (C), 141.11 (C), 165.03 (CO).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 423 (31.81), 517 (1.70), 550 (0.46), 591 (0.54), 647 (0.19).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3415 (NH_{amide}), 1703, 1678 ($\text{C=O}_{\text{amide}}$), 1610, 1579, 1520, 1505, 1446, 1290, 1245, 1090, 966, 799, 760, 704.

m/z (HRM $^+$) [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{calc}} = 1481.093$, [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{found}} = 1481.089$.

6.5. α_4 5,10,15,20-tetrakis-(*o*-S-4-(phenylcarbamoyl)benzyl ethanethioate) porphyrin (α_4 21)

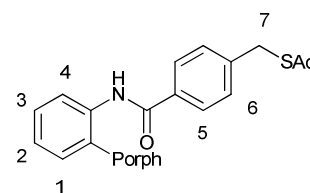


Chemical Formula: C₈₄H₆₆N₈O₈S₄

Molecular Weight: 1443,73 g.mol⁻¹

To a solution of α_4 25 (170 mg, 0.116 mmol, 1 eq) in dry THF (30 mL), potassium thioacetate (150 mg, 1.3 mmol, 11 eq) in EtOH (30 mL) was added. The solution was stirred overnight. The solvent was evaporated under reduced pressure and the purple solid was purified by column chromatography (Silica, CH₂Cl₂/Ethyl Acetate 95:5) to afford α_4 SAC as a purple solid (80 mg, 48 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : -2.60 (br, 2H, NH), 2.08 (s, 12H, H_{SAC}), 3.39 (s, 8H, H₇), 6.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H, H₆), 6.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H, H₅), 7.51 (dd, *J* = 7.5 and 7.5 Hz, 4H, H₃), 7,80 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, H₄), 7,87 (ddd, *J* = 8.2, 7.5 and 1.1 Hz, 4H, H₂), 8.00 (br, 4H, H_{amide}), 8, 80 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H₁), 8,96 (s, 8H, H _{β pyr}).



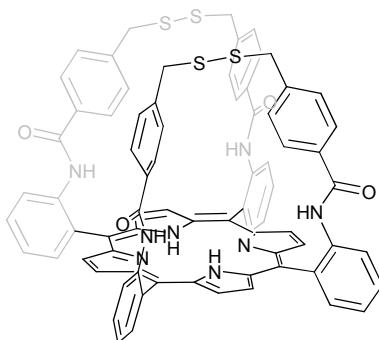
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 30.06 (CH₃), 32.36 (CH₂), 115.47 (C), 121.82 (CH), 123.49 (C) (CH), 126.73 (CH), 128.58 (CH), 130.04 (CH), 131.21 (C), 132.89 (C), 136.03 (CH), 137.95 (C), 141.42 (C), 165.11 (CO), 194.19 (CO).

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4$ /L mol⁻¹ cm⁻¹) 423 (37.72), 516 (1.97), 550 (0.49), 590 (0.62), 646 (0.18).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 3415, 2923, 1691, 1676, 1583, 1525, 1447, 1349, 1305, 1253, 1136, 965, 815, 760, 729, 710, 626.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc} = 1443.396, [M+H⁺]_{found} = 1443.407.

6.6. Porphyrin (α_426)

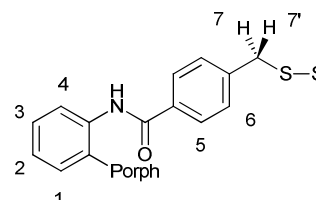


Chemical Formula: $C_{76}H_{54}N_8O_4S_4$

Molecular Weight: $1271,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The α_421 (170 mg, 0.13 mmol, 1 eq) was dissolved in dry THF (15 mL). K_2CO_3 (88 mg, 0.64 mmol, 4,8 eq) was quickly added, followed by methanol (15 mL). The solution was stirred at room temperature for 1h, then the solution was acidified to pH 5 by dropwise addition of diluted HCl. The solution was evaporated and the purple solid was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with water (3 x 20 mL). The product was purified by column chromatography (Silica, CH_2Cl_2 /Ethyl Acetate 95:5) to afford α_426 as a purple solid (80 mg, 50 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.28 (s br, 2H, NH), 2.69 (d, $J = 12.3$ Hz, 4H, H_7), 2.97 (d, $J = 12.3$ Hz, 4H, $H_{7'}$), 6.15 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_6), 6.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_5), 7,51 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ and 1.1 Hz, H_3), 7.79 (dd, $J = 7.7$ and 1.3 Hz, 4H, H_4), 7.90 (ddd, $J = 7.9, 7.9$ and 1.5 Hz, 4H, H_2), 8.35 (s br, 4H, H_{amide}), 8.99 (d, $J = 5.7$ Hz, 8H, $H_{\beta pyr}$), 9.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_1).

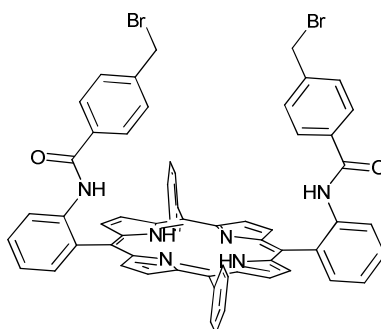


^{13}C -NMR (90 MHz, $CDCl_3$) δ : 41.76 (CH_2), 115.25 (C), 120.32 (CH), 123.25 (CH), 126.22 (CH), 129.50(CH), 130.00 (C), 130.34(CH), 133.08 (C), 135.85(CH), 138.01 (C), 140.76 (C), 163.96 (CO).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3429, 1681, 1608, 1581, 1522, 1504, 1448, 1303, 1184, 966, 799, 757, 710.

m/z (HRM $^+$) $[M+H^+]_{calc} = 1271.322$, $[M+H^+]_{found} = 1271.337$.

6.7. α -5,15-o-(4-(bromomethyl)-N-phenylbenzamide)-10,20-diphenylporphyrin (α_225)

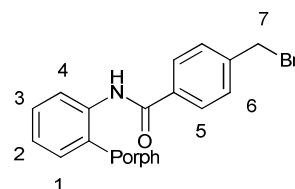


Chemical Formula: $C_{60}H_{42}Br_2N_6O_2$

Molecular Weight: $1038,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Under argon, to a solution of α_2NH_2 (170 mg, 0.26 mmol, 1 éq) in dry THF (40 mL) diethylaniline (0.3 mL, excess) was added. The solution was cooled in an ice bath and 4-bromobenzyl bromide (160 mg, 0.57 mmol, 2.2eq) dissolved in dry THF (5 mL) was added over 5 minutes. The reaction was followed by TLC, after 1h the solvent was evaporated under reduced pressure and the purple solid was recrystallised in CH_2Cl_2 /Cyclohexane. The product was purified by column chromatography (Silica, CH_2Cl_2 /Ethyl Acetate 95:5) to afford the pure product as a purple solid (160 mg, 58 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.65 (s, br, 2H, NH), 3.96 (s, 4H, H_7), 6.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H_6), 6.70 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H_5), 7.55 (ddd, $J = 7.5, 7.5$ Hz and 0.8 Hz, 2H, H_2), 7.70-7.80 (m, 6H, H_4 et $H_{\text{phényl}}$), 7.87-8, 8.10 (m, 6H, H_3 et $H_{\text{phényl}}$), 8.09 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, $H_{\text{phényl}}$), 8.27 (br, 2H, H_{amide}), 8.87 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{pyr}}$), 8.91 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{pyr}}$), 8.96 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_1).



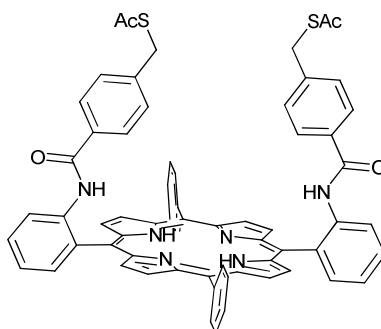
^{13}C -NMR (90 MHz, $CDCl_3$) δ : 31.84 (CH_2), 114.03 (C), 120.91 (CH), 121.14 (C), 123.26 (CH), 126.91 (CH), 126.97 (CH), 128.11 (CH), 128.72 (CH), 129.90 (CH), 131.51 (C), 134.30 (C), 134.58 (CH), 134.67 (C), 135.38 (CH), 138,49 (C), 140.82 (C), 141.33 (C), 165.77 (CO).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 420 (34.96),454 (1.03), 516 (1.48), 550 (0.54), 591 (0.47), 647 (0.36).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3416 (NH_{amide}), 1682 and 1664 (CO_{amide}), 1580, 1518, 1505, 1445, 1349, 1305, 1253, 966, 798, 755, 732 and 702.

m/z (HRM $^+$) [$M+H^+$] $_{\text{calc}} = 1037.181$, [$M+H^+$] $_{\text{found}} = 1037.176$.

6.8. α_2 -5,15-o-(S-4-(phenylcarbamoyl)benzyl ethanethioate)-10,20-diphenylporphyrin (α_2 21)

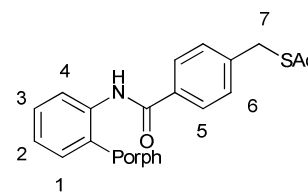


Chemical Formula: $C_{64}H_{48}N_6O_4S_2$

Molecular Weight: $1029.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

To a solution of α_2 25 (160 mg, 0.154 mmol, 1 eq) in dry THF (30 mL), potassium thioacetate (88 mg, 0.77 mmol, 5 eq) in EtOH (30 mL) was added. The solution was stirred overnight, then solvent was evaporated under reduced pressure and the purple solid was purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 /Ethyl Acetate 95:5) to afford the pure product as a purple solid (45 mg, 28 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.64 (s, br, 2H, NH), 2.02 (s, 6H, H_{SAC}), 3.60 (s, 4H, H_7), 6.54 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 4H, H_6), 6.67 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 4H, H_5), 7.54 (ddd, $J = 7.5, 7.5 \text{ and } 0.8 \text{ Hz}$, 2H, H_3), 7.70-7.84 (m, 6H, H_4 et $H_{phényl}$), 7.90-8.00 (m, 6H, H_2 et $H_{phényl}$), 8.07 (br, 2H, $H_{phényl}$), 8.27 (br, 2H, H_{amide}), 8.88 (br, 8H, $H_{\beta pyr}$), 8.95 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 2H, H_1).

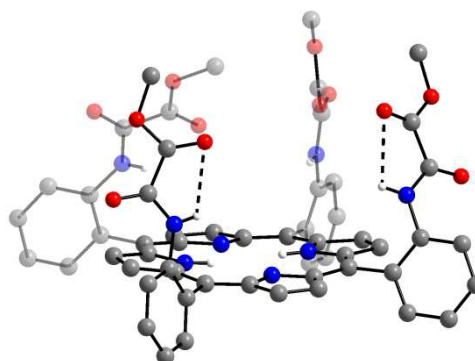
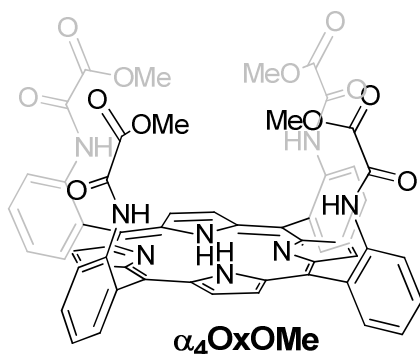


7. Bibliography

- [1] T. S. Huang Dan, *Chemical journal on internet* **2004**, *6*, 86.
- [2] F. Eckes, *Dispositifs Luminescents à base de Porphyrines et de Lanthanides*, Thèse Université de Strasbourg, **2009**.
- [3] D. C. Rogness, R. C. Larock, *J. Org. Chem* **2011**, *76*, 4980.
- [4] S.-K. Anandan, J. S. Ward, R. D. Brokx, M. R. Bray, D. V. Patel, X.-X. Xiao, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 1969.
- [5] Z. Fang, B. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2311.
- [6] L. Yu, K. Muthukumaran, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629.
- [7] L. Yu, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem* **2001**, *66*, 7402.
- [8] W. Goodall, K. Wild, K. J. Arm, J. A. G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2002**, 1669.
- [9] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem* **1997**, *62*, 1491.
- [10] P. Fernandez-Ferri, A. Ubeda, I. Guillén, J. Lasri, M. E. González-Rosende, M. Akssira, J. Sepúlveda-Arques, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 289.

8. Crystallographic data

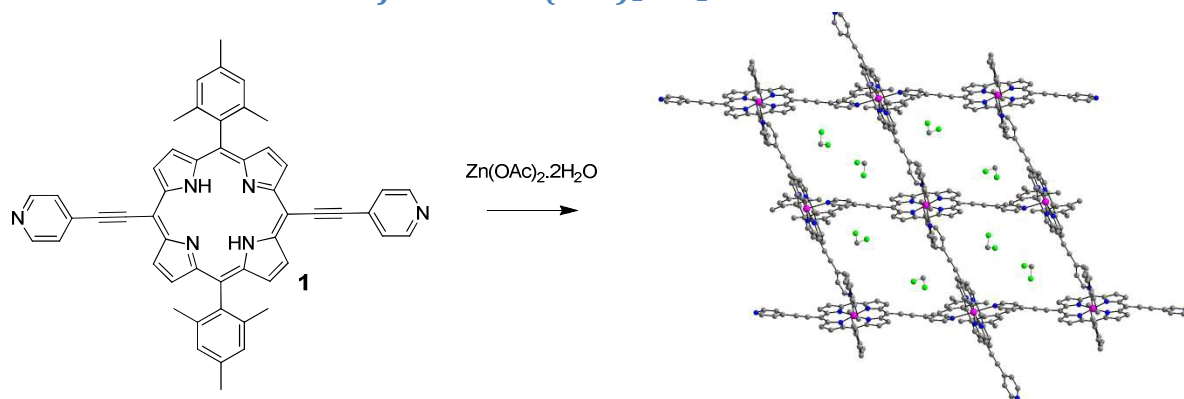
8.1. (α_4 OxOMe)



Crystallisation conditions : slow diffusion of hexane into a solution of α_4 OxOMe in dichloromethane.

Identification code	e2166a	
Empirical formula	C _{57.25} H _{44.50} Cl _{2.50} N ₈ O ₁₂ = 'C ₅₆ H ₄₂ N ₈ O ₁₂ , 0.55(C _{0.50} H Cl)'	
Formula weight	1125.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.4975(17) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.3563(8) Å	$\beta = 95.2260(10)^\circ$.
	c = 27.5624(12) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	10813.8(10) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.382 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.217 mm ⁻¹	
F(000)	4660	
Crystal size	0.09 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.81 to 30.09°.	
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 41, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	53562	
Independent reflections	15145 [R(int) = 0.0833]	
Completeness to theta = 30.09°	95.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9871 and 0.9808	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15145 / 2 / 715	
Goodness-of-fit on F ²	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1088, wR2 = 0.2922	
R indices (all data)	R1 = 0.1999, wR2 = 0.3527	
Largest diff. peak and hole	2.376 and -2.402 e.Å ⁻³	

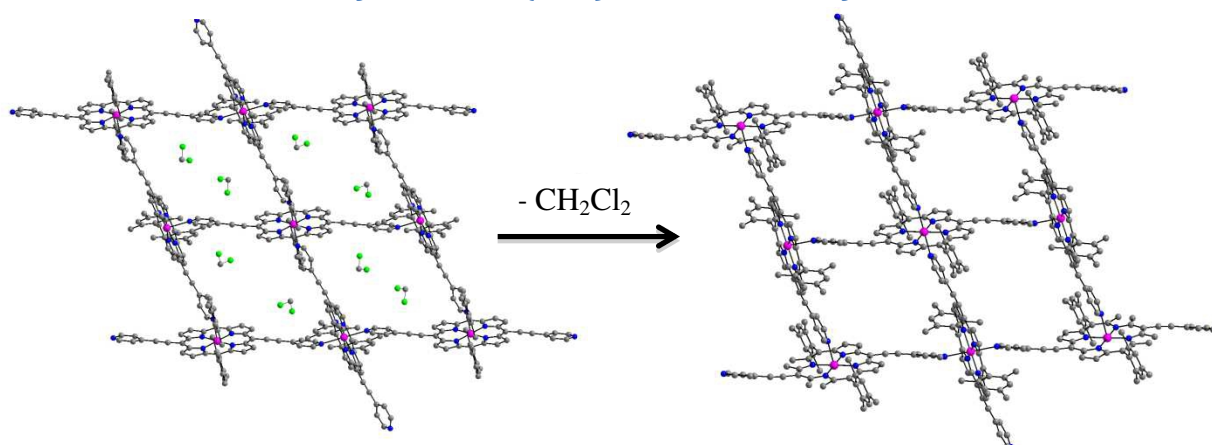
8.2. 2D structure of **1** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with solvent



Crystallisation conditions : slow diffusion of a methanolic solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (4 mmol.L^{-1}) into a solution of **1** in dichloromethane (1 mmol.L^{-1}).

Identification code	e2268a	
Empirical formula	$\text{C}_{53} \text{H}_{40} \text{Cl}_2 \text{N}_6 \text{Zn}$	
Formula weight	897.18	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 11.3103(9) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.8466(12) \text{ Å}$	$\beta = 102.876(4)^\circ$.
	$c = 15.1616(12) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2314.7(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.287 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.688 mm^{-1}	
F(000)	928	
Crystal size	$0.14 \times 0.12 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.02 to 29.90° .	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 13$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	25988	
Independent reflections	6496 [R(int) = 0.0921]	
Completeness to theta = 29.90°	97.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9534 and 0.9098	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6496 / 3 / 298	
Goodness-of-fit on F^2	1.106	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	$R1 = 0.1061$, $wR2 = 0.2744$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1676$, $wR2 = 0.3070$	
Largest diff. peak and hole	2.239 and -1.213 e.Å^{-3}	

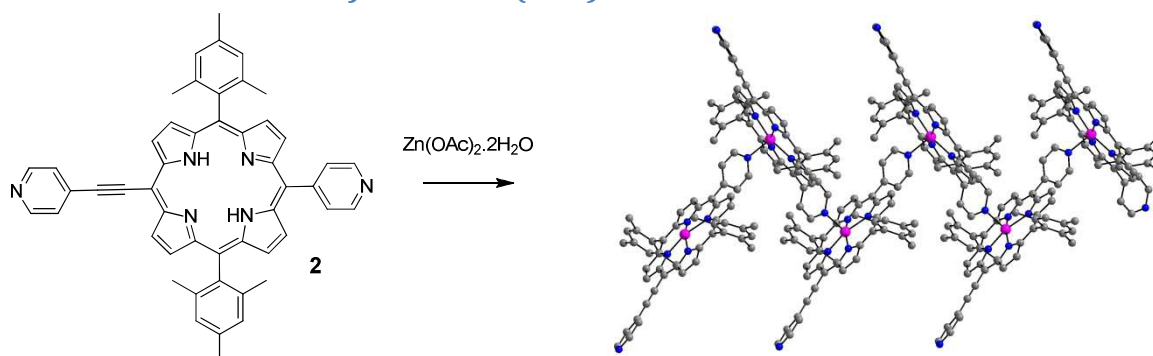
8.3. 2D structure of 1 with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solvent-free



Crystallisation conditions : the crystal is air dried at room temperature for 24h.

Identification code	e2269a	
Empirical formula	$\text{C}_{52} \text{H}_{38} \text{N}_6 \text{Zn}$	
Formula weight	812.25	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 10.7971(19)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.170(3)$ Å	$\beta = 109.694(4)^\circ$.
	$c = 14.493(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2087.7(6)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.292 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.632 mm ⁻¹	
F(000)	844	
Crystal size	$0.14 \times 0.12 \times 0.07$ mm ³	
Theta range for data collection	2.07 to 27.55° .	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 14$, $-18 \leq k \leq 18$, $-12 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	18727	
Independent reflections	4637 [R(int) = 0.0550]	
Completeness to theta = 27.55°	96.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9571 and 0.9167	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4637 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	2.155	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0844	
R indices (all data)	R1 = 0.0970, wR2 = 0.0886	
Largest diff. peak and hole	0.561 and -0.484 e.Å ⁻³	

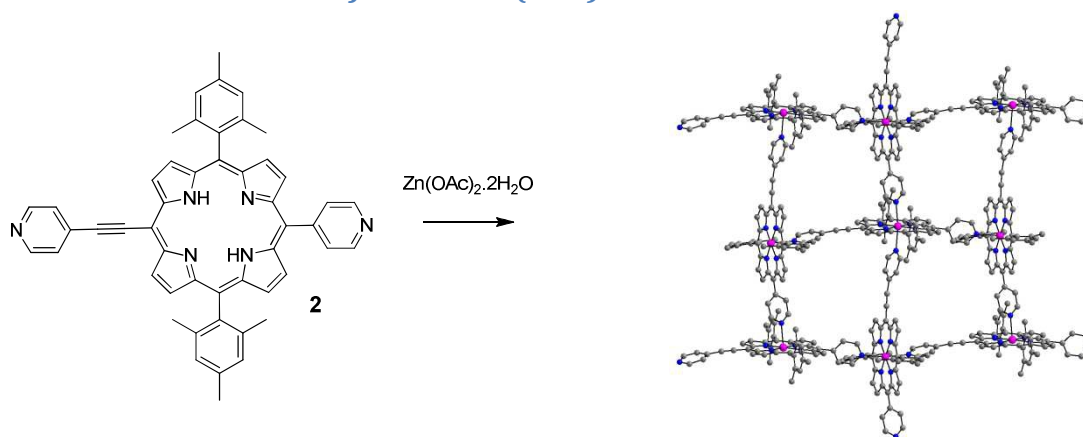
8.4. 1D structure of **2** with $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$



Crystallisation conditions : slow diffusion of a methanolic solution of $Zn(OAc)_2$ (4 mmol.L^{-1}) into a solution of **2** in chloroform (1 mmol.L^{-1}). Two type of crystals are obtained, 1D network is the majoritary ($\sim 90 \%$).

Identification code	e2294a	
Empirical formula	$C_{51} H_{39} Cl_3 N_6 Zn$	
Formula weight	907.60	
Temperature	$173(2) \text{ K}$	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pccn	
Unit cell dimensions	$a = 19.7276(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 30.6924(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 14.4077(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$8723.7(3) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.382 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.791 mm^{-1}	
F(000)	3744	
Crystal size	$0.12 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.87 to 27.56° .	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 25$, $-39 \leq k \leq 39$, $-14 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	124534	
Independent reflections	9810 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 27.56°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9394 and 0.9111	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9810 / 0 / 556	
Goodness-of-fit on F^2	1.029	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0674$, $wR2 = 0.1809$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0864$, $wR2 = 0.1978$	
Largest diff. peak and hole	2.207 and $-1.849 \text{ e.\AA}^{-3}$	

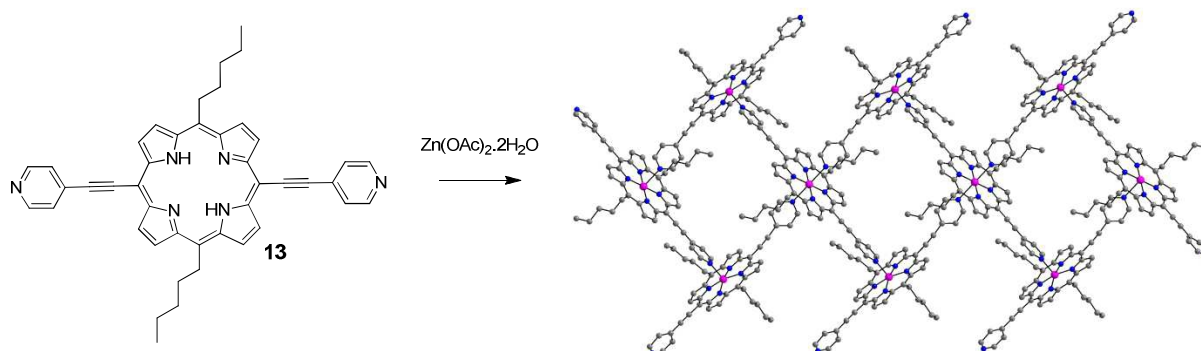
8.5. 2D structure of **2** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Crystallisation conditions : slow diffusion of a methanolic solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (4 mmol.L^{-1}) into a solution of **2** in chloroform (1 mmol.L^{-1}). Two type of crystals are obtained, 2D network is the minority ($\sim 10 \%$).

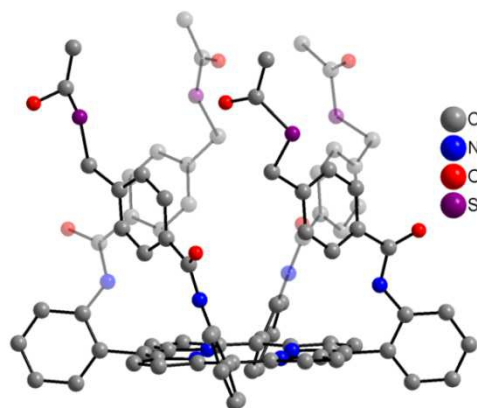
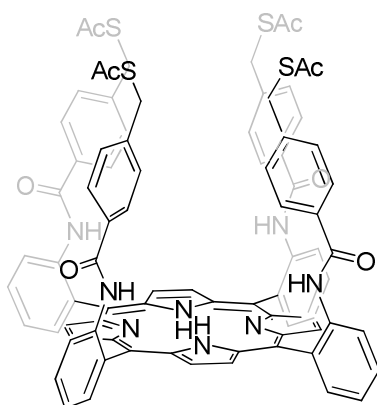
Identification code	e2297a	
Empirical formula	$\text{C}_{50} \text{H}_{38} \text{N}_6 \text{Zn}$	
Formula weight	788.23	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pccn	
Unit cell dimensions	$a = 16.1357(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 32.4593(14) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 15.6512(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$8197.4(6) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.277 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.642 mm^{-1}	
F(000)	3280	
Crystal size	$0.12 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.92 to 27.53° .	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 12$, $-40 \leq k \leq 41$, $-14 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	21642	
Independent reflections	9049 [R(int) = 0.0703]	
Completeness to theta = 27.53°	95.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9504 and 0.9270	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9049 / 0 / 520	
Goodness-of-fit on F^2	1.031	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0782$, $wR2 = 0.2045$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1488$, $wR2 = 0.2434$	
Largest diff. peak and hole	1.925 and $-0.363 \text{ e.\AA}^{-3}$	

8.6. 1D structure of **13** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Crystallisation conditions : slow diffusion of a methanolic solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (4 mmol.L^{-1}) into a solution of **13** in chloroform (1 mmol.L^{-1}).

Identification code	e2481a	
Empirical formula	$\text{C}_{132} \text{H}_{114} \text{N}_{18} \text{Zn}_3$	
Formula weight	2148.52	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 16.9317(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 22.6719(5) \text{ \AA}$	$\beta = 114.7760(10)^\circ$.
	$c = 16.9189(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5896.9(2) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.210 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.662 mm^{-1}	
F(000)	2244	
Crystal size	$0.12 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.23 to 29.80° .	
Index ranges	$-23 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 31$, $0 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	16282	
Independent reflections	16282 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 29.80°	96.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9551 and 0.9248	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	16282 / 0 / 664	
Goodness-of-fit on F^2	1.038	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0661$, $wR2 = 0.1678$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1426$, $wR2 = 0.1883$	
Largest diff. peak and hole	1.493 and $-0.761 \text{ e.\AA}^{-3}$	

8.1. α_421


Crystallisation conditions : slow diffusion of hexane into a solution of α_421 in dichloromethane.

Identification code	e1869a	
Empirical formula	C ₈₄ H ₆₂ N ₈ O ₈ S ₄	
Formula weight	1439.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.5502(5) Å	$\alpha = 75.6420(10)^\circ$
	b = 16.7278(5) Å	$\beta = 79.0780(10)^\circ$
	c = 17.8312(5) Å	$\gamma = 63.0550(10)^\circ$
Volume	4246.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.126 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.167 mm ⁻¹	
F(000)	1500	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.39 to 27.56°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 21, -20 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	18561	
Independent reflections	18561 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.56°	94.5 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9884 and 0.9835	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	18561 / 11 / 950	
Goodness-of-fit on F ²	1.370	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0996, wR2 = 0.2630	
R indices (all data)	R1 = 0.1351, wR2 = 0.2832	
Largest diff. peak and hole	0.953 and -0.607 e.Å ⁻³	

9. Liste des communications

Publications

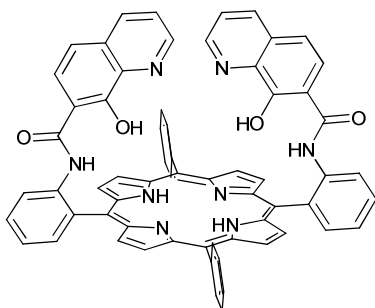
- Véronique Bulach, Fabien Sguerra, Mir Wais Hosseini, **Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission**, *Coordination Chemistry Review*, article in press doi:10.1016/j.ccr.2012.02.027

Communications orales

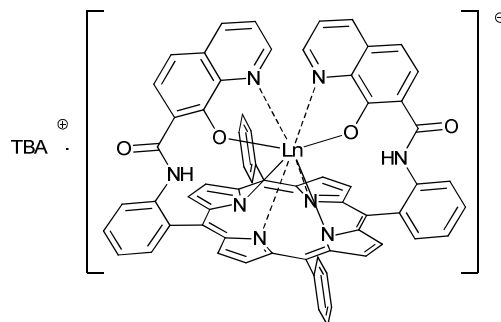
- **Sensibilisation de l'émission dans le proche infra-rouge des lanthanides par des porphyrines**
Journée des Doctorants en Chimie, 4 Novembre 2011, Strasbourg (France).
- **Sensibilisation de l'émission dans le proche infra-rouge des lanthanides par des porphyrines**
Journées de Chimie de Coordination, 27 Janvier 2012, Strasbourg (France).
- **Variations autour du macrocycle porphyrinique**
Séminaire Midi Jeune Chercheurs, 4 Juin 2012, Strasbourg (France).

Communications par affiche

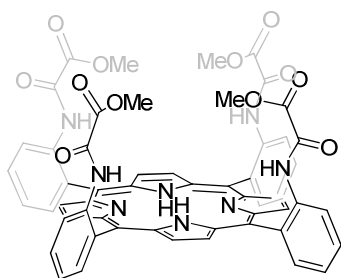
- **Sensitization of the NIR emission of lanthanides by a porphyrin chromophore**
Fabien Sguerra, Fabrice Eckes, Véronique Bulach, Mir Wais Hosseini
3rd International *Summer School*. "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology".
Septembre 2010, Lviv (Ukraine).
- **Sensitization of the NIR emission of lanthanides by a porphyrin chromophore**
Fabien Sguerra, Fabrice Eckes, Véronique Bulach, Mir Wais Hosseini, Cristian Strassert, Luisa De Cola
19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, Juillet 2011, Strasbourg (France).



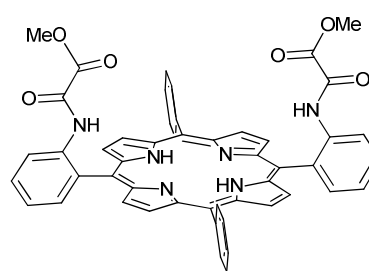
$\alpha_2\text{QOH}$



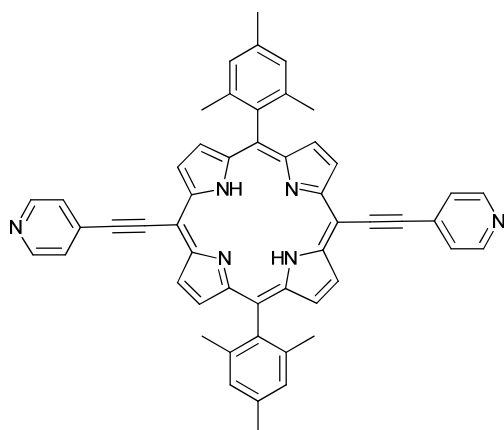
$\text{TBA}[\text{Ln}(\alpha_2\text{QO})]$



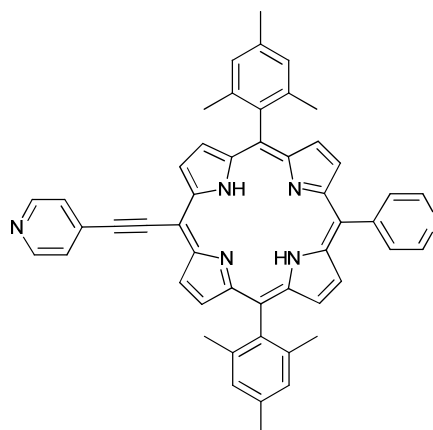
$\alpha_4\text{OxOMe}$



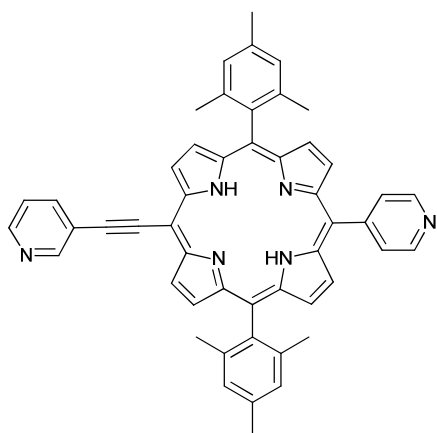
$\alpha_2\text{OxOMe}$



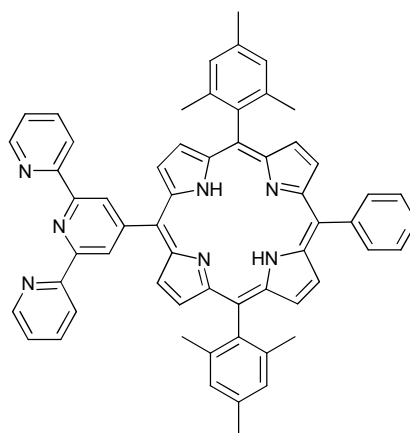
1



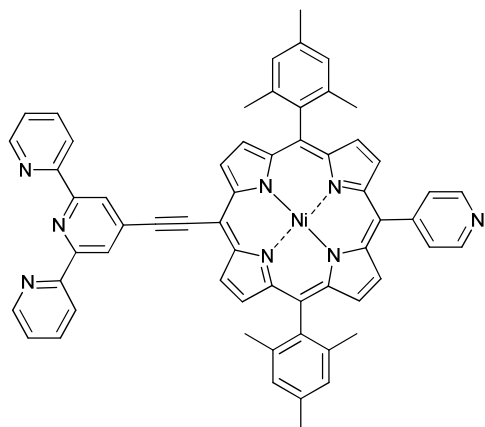
2



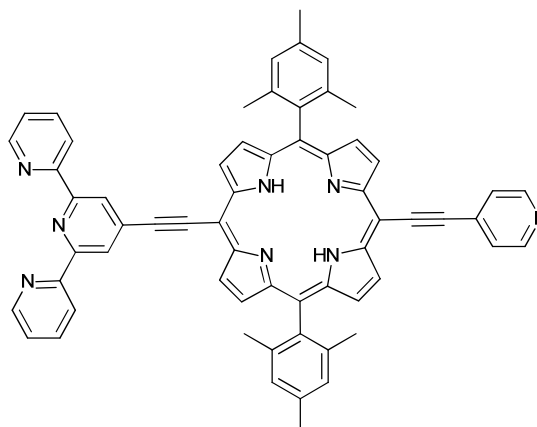
3



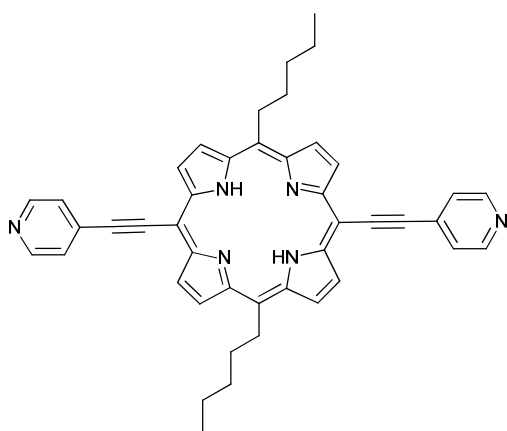
10



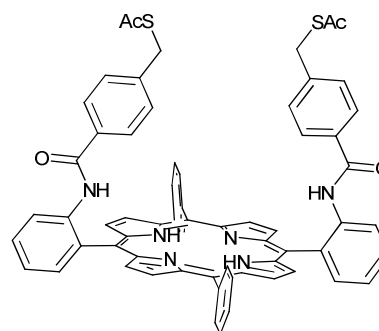
11



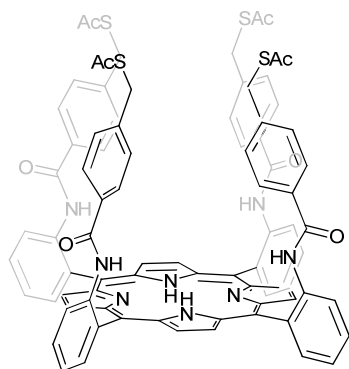
12



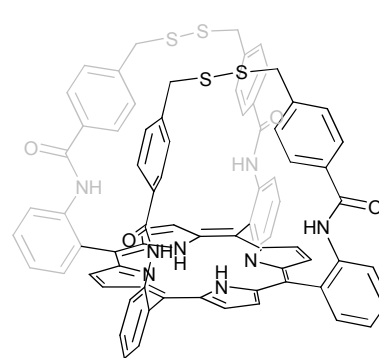
13



α_21



α_41



α_426

Variations autour de la porphyrine

Résumé

Ces travaux de thèse traitent de l'exploitation des nombreuses propriétés chimiques, physiques et structurales qu'offre le macrocycle porphyrinique.

Le premier chapitre présente la sensibilisation de lanthanides émettant dans le proche-infrarouge par un chromophore porphyrinique. La synthèse d'une porphyrine substituée par deux 8-hydroxyquinoléines, sa métallation avec des lanthanides (La, Nd, Yb et Gd) ainsi que les propriétés photophysiques de ces complexes sont présentées. La synthèse de porphyrines fonctionnalisées par des oxamates orientés de façon convergente dans le but de diminuer les désactivations non radiatives du lanthanide par les vibrations des liaisons est également étudiée.

Le second chapitre décrit la synthèse de porphyrines substituées par deux groupements pyridyl et éthynylpyridyl en position *méso-trans*. La métallation du macrocycle porphyrinique par du Zn(II) conduit à la formation de réseaux de coordination mono- ou bi-dimensionnels dont la topologie est dépendante de la nature de la porphyrine.

Le troisième chapitre présente la fonctionnalisation de surface par chimi- ou par physi-sorption d'un réseau de coordination directionnel. Dans un premier temps la synthèse de porphyrines substituées par des pyridines et des terpyridines est présentée. Puis l'adsorption de ces tectons sur une surface de graphite est décrite. Enfin une dernière partie traite de la synthèse de porphyrines fonctionnalisées par deux ou quatre bras possédant des substituants soufrés, qui après chimisorption sur une surface d'or, pourraient servir de point d'ancrage à la construction d'un réseau de coordination directionnel perpendiculaire à la surface.

Mots clés/keywords : porphyrine, 8-hydroxyquinoléine, lanthanide, transfert d'énergie, proche infrarouge, réseaux de coordination, MOF, physisorption, chimisorption, réseau non-centrosymétrique, terpyridine

Résumé en anglais

This thesis deals with the various chemical, physical and structural properties featured by the porphyrin macrocycle.

The first chapter is related to the sensitization by a porphyrinic chromophore of the emission of lanthanide ions in the near-infrared. Synthesis of a porphyrin functionalized by two 8-hydroxyquinoline, its metallation with lanthanides (La, Nd, Yb and Gd) and its photophysical properties are described. In a second part, the synthesis of porphyrin functionalized by oxamates, in order to limit the non-radiative deactivation of lanthanides through vibrations of bonds, is also studied.

The second chapter is focused on the synthesis of porphyrins substituted by two pyridyl or ethynylpyridyl groups in *meso-trans* positions. The metallation of the porphyrin core by Zn(II) leads to the formation of a mono- or bi-dimensional coordination network with different topologies depending on the nature of the porphyrin.

The third chapter presents the surface functionalisation by chemi- or physisorption of a monodimensional polar network. The synthesis of porphyrin substituted with a pyridine and a terpyridine, necessary to the formation of a non-centrosymmetric coordination network, is described. Thereafter the adsorption of these compounds on graphite surface is studied. The second part of this chapter is related to the synthesis of porphyrin functionalised by two or four arms with thiolate moiety that could be used as an anchor for the construction of a monodimensional network orthogonal to a gold surface.