



HAL
open science

Synthèse et caractérisation d'assemblages multi-porphyriniques à espaceurs NHC

Julien Haumesser

► **To cite this version:**

Julien Haumesser. Synthèse et caractérisation d'assemblages multi-porphyriniques à espaceurs NHC. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF041 . tel-01017421

HAL Id: tel-01017421

<https://theses.hal.science/tel-01017421>

Submitted on 2 Jul 2014

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

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE présentée par :

Julien HAUMESSER

soutenue le : **13 septembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Synthèse et caractérisation d'assemblages
multi-porphyriniques à espaceurs NHC**

THÈSE dirigée par :

M. WEISS Jean
M. RUPPERT Romain

Directeur de recherche, Université de Strasbourg
Chargé de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BALABAN Teodor Silviu
M. CESAR Vincent

Professeur, Université d'Aix-Marseille
Chargé de recherche, LCC Toulouse

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. BALABAN Teodor Silviu
M. BUCHER Christophe
M. CESAR Vincent
M. SAUVAGE Jean-Pierre
M. RUPPERT Romain
M. WEISS Jean

Professeur, Université d'Aix-Marseille
Directeur de recherche, ENS Lyon
Chargé de recherche, LCC Toulouse
Professeur et directeur de recherche, Université de Strasbourg
Chargé de recherche, Université de Strasbourg
Directeur de recherche, Université de Strasbourg

Remerciements

Mes premiers remerciements sont destinés à mes chefs, Romain et Jean. Merci pour votre encadrement et pour le savoir que vous m'avez transmis au cours de ces trois années, aussi bien en science que pour ma culture générale. Je sais désormais que Brel a chanté « Mathilde » et qu'Oreste est le frère d'Electre...quoi de mieux pour emballer en boîte. Mention spéciale aux vannes vaseuses de « Jean Leguin, humoriste » !

Je remercie également le Pr. Jean-Pierre Sauvage, le Pr. Teodor Silviu Balaban, le Dr. Christophe Bucher ainsi que le Dr. Vincent César pour avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci au Dr. Jean-Paul Gisselbrecht pour l'électrochimie et au Dr. Sylvie Choua pour les études RPE.

Je tiens ensuite à remercier les autres permanents du laboratoire pour avoir réussi à encaisser mes sarcasmes tout au long de ces trois années. Merci à « Chrisotophe » pour ta disponibilité et pour tes bons conseils aussi bien au laboratoire que dans les enseignements. Bon courage pour la future reprise des travaux de l'ILB ! Je remercie ensuite « Jayne », la maman du laboratoire, pour ta gentillesse et ton inépuisable bonne humeur, même quand je me suis amusé à reprendre ton accent américain. Un gros bisou à « Marie-No », alias « Marie-Jo » pour les intimes, ma partenaire du café du matin. Ne t'inquiètes pas, on retournera manger des burgers l'année prochaine. Enfin, une petite pensée pour Aurore, désormais rebaptisée « How-wow » par le laboratoire, qui a été ma victime préférée ces derniers mois... j'attends ta vengeance.

Un laboratoire ne serait rien sans sa communauté étudiante. Je pense tout d'abord au Dr. Paupau et au Dr. Vivess, avec qui j'ai passé une première année de thèse géniale. Je me souviens notamment de tous les fous rires que l'on a eu ensemble lorsque l'on travaillait dans la même pièce...même s'il faut avouer que c'était souvent au détriment de Vivess et de ses « instants V ». Bon courage à Mathilde pour la suite de ta thèse, ne baisse pas les bras face à ton sujet pas très évident, ça finira par payer. Enfin, une pensée pour l'ensemble des étudiants stagiaires et post-doc qui sont passés par le laboratoire, plus particulièrement « les fumeuses » Justine et Aurélie.

Un gros merci à Agnès pour ta gentillesse et pour ton efficacité redoutable face à toute cette paperasse administrative.

J'adresse mes plus vifs remerciements à toutes les personnes travaillant pour les services communs : Lionel, Maurice, JD et Bruno pour la RMN, Hélène et Mélanie pour la Masse, Martine et Laurent pour la Microanalyse et enfin Lydia et Corinne pour la Cristallo'. Un gros bisou aussi à Lydia du magasin !

Pour ce qui est des enseignements, j'aimerais remercier Martine, Laurent (à nouveau !) et Françoise, l'équipe des TP du 3eme, pour leurs conseils et tous les fous rires eu pendant les TP de méthodo.

J'en arrive aux thésards de ma promo de master. Sophie, merci pour toutes les astuces concernant la chimie des carbènes, et pour avoir été à mon écoute quand je n'avais pas le moral. Fanny, tu m'as vraiment impressionné au cours de ces dernières années. Malgré les événements douloureux, tu n'as jamais baissé les bras et tu as toujours gardé le smile. Respect ! Nico, ne t'inquiètes pas trop pour la suite, ton travail acharné finira par payer ! Christelle, accroches-toi pour la suite de la rédaction, n'hésites pas à insulter Microsoft Word en cas de coup de mou ! Bon courage à Elodie et Arnaud pour la fin de thèse, vous allez en avoir besoin...

Je souhaite aussi une bonne continuation aux autres thésards que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces dernières années : Karima, « Casque », Marie, Damien, Clément, Mathilde ... Une pensée aussi pour les personnes avec qui j'ai partagé tant d'apéros : Gilles et Nanou, Fred et Manon, Paco, Greg, Mana, Fabele, Audrey...sans oublier Mélanie et PDF pour les soirées « chaudes en couleurs » !

Un gros merci aux membres d'Alcanes : Benji, Nathan, Claire, Lucile, Manon et tous les autres. Nos thèses seraient bien tristes sans une bonne pinte de bière en fin de journée...

J'aimerais ensuite remercier ma famille, plus précisément mes parents et ma sœur pour leur soutien tout au long de ces huit années de fac...en attendant la neuvième !

Enfin, je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques pour mon financement de thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	5
INTRODUCTION GENERALE	6
INTRODUCTION	8
I. Généralités sur les porphyrines	8
I-1. Structure et nomenclature.....	8
I-2. Propriétés électroniques	9
I-3. Electrochimie.....	9
II. Généralités sur les dimères de porphyrines	11
II-1. Propriétés électroniques d'un dimère de porphyrines.....	11
II-2. Quelques exemples historiques d'oligomères de porphyrines.....	13
III. Communication électronique par connexion covalente	17
III-1. Connexion simple <i>meso-meso</i> et <i>meso-β</i>	18
III-2. Espaceur alcynes.....	19
III-3. Communication <i>via</i> des dérivés vinyliques et des hétéroatomes	21
III-4. Porphyrines avec plusieurs connections, fusionnées.....	24
IV. Dimères de porphyrines par chimie de coordination	26
V. Conclusion	31
CHAPITRE I : Fonctionnalisation en <i>meso</i> d'une porphyrine par des azoles	33
I. Fonctionnalisation en <i>meso</i> d'une porphyrine par des groupements azotés	33
I-1. Amination en <i>meso via</i> nitration	33
I-2. Couplage de Buchwald-Hartwig en <i>meso</i>	36
I-3. Substitution nucléophile aromatique.....	40
I-4. Passage par une porphyrine radical cation	42
II. Couplage d'Ullmann en <i>meso</i> d'une porphyrine	43
II-1. Couplage d'Ullmann : quelques rappels	43
II-2. Synthèse de <i>meso</i> -halogéno-triaryl-porphyrines.....	45
II-3. Couplage d'Ullmann en <i>meso</i>	48
II-4. Double couplage d'Ullmann	51

II-5. Structures radiocristallographiques.....	53
II-6. Essais de couplages avec des amines et amides aromatiques	57
III. Synthèse de triazoles en <i>meso</i> via la « click chemistry ».....	57
III-1. « Click chemistry » : définition	57
III-2. CuAAC en <i>meso</i> d'une porphyrine.....	59
III-3. Formation de triazole en <i>meso</i> d'une porphyrine	60
IV. Conclusion.....	64
CHAPITRE II : Construction de dimères de porphyrines à	
espaceurs NHC.....	66
I. Généralités sur les carbènes	66
I-1. Les différentes catégories de carbènes	66
I-2. Propriétés générales des carbènes <i>N</i> -hétérocycliques	69
I-3. Application des NHC en catalyse.....	69
I-4. Construction d'un NHC	70
I-5. Porphyrines et NHC	72
II. Synthèse et caractérisation de bis-carbènes de porphyrines	74
II-1. Synthèse de bis-carbènes de palladium (II)	74
II-2. Structures des bis-carbènes de palladium à l'état solide.....	78
II-3. Synthèse d'un bis-carbène de rhodium (I)	80
III. Les NHC dit « anormaux » ou « mésoioniques »	81
III-1. Présentation générale	81
III-2. Synthèses de bis-carbènes « anormaux » de palladium.....	82
IV. Construction de NHC à partir de <i>meso</i>-amino-porphyrine	85
IV-1. Rétrosynthèse envisagée.....	85
IV-2. Amination en <i>meso</i>	85
IV-3. Construction d'un NHC à partir de <i>meso</i> -amino-triaryl-porphyrine.....	86
IV-4. Structure radiocristallographique du diamide 48	89
V. Conclusion	90
CHAPITRE III : Etudes en solution	92
I. Caractérisation des bis-carbènes par RMN ¹H	92
I-1. Spectroscopie RMN ¹ H d'une porphyrine.....	92
I-2. Etudes par RMN ¹ H des bis-carbènes normaux	92

I-3. Etudes par RMN ¹ H des bis-carbènes anormaux	97
I-4. Etudes par RMN ¹ H du bis-carbène de rhodium.....	99
II. Etudes électrochimiques des bis-carbènes.....	102
II-1. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes normaux	102
II-2. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes anormaux	105
III. Caractérisation des porphyrines comportant un ou deux donneurs d'électrons.	108
III-1. Phénomène d'intervalence.....	108
III-2. Etude des <i>meso</i> -carbazolyl et <i>meso</i> -phenoxazoliny-porphyrines.....	110
IV. Conclusion.....	113
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116
PARTIE EXPERIMENTALE.....	124
Liste des figures.....	164
Liste des tableaux	169
Récapitulatif des molécules.....	170

LISTE DES ABREVIATIONS

Acac	Acétylacétonate
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyle
TFA	Acide trifluoroacétique
DMSO	Diméthylsulfoxyde
THF	Tétrahydrofurane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
UV	Ultraviolet
IR	Infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RX	Radiocristallographie des rayons X
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption/ionisation – time of flight
ESI-MS	Electrospray ionisation – mass spectroscopy

INTRODUCTION GENERALE

Les porphyrines et leurs dérivés sont des acteurs clés de nombreux processus biologiques, tels que la photosynthèse, la respiration ou encore l'oxydation de substrats. Il est intéressant de noter comment la Nature a su utiliser de façon optimale les propriétés optiques et électroniques de ces chromophores pour remplir diverses fonctions élaborées. Les fonctionnalités et la réactivité spécifique du macrocycle dépendent de plusieurs paramètres, tels que la présence d'un métal de cœur, la nature des groupements fonctionnels sur la périphérie du macrocycle et de l'environnement protéique au sein de l'enzyme.

Un grand volet de la chimie des porphyrines s'intéresse à la modulation de leurs propriétés optoélectroniques *via* la fonctionnalisation des positions *meso* ou β du macrocycle par des groupements clés. Ces derniers doivent conférer des propriétés particulières à la porphyrine, comme par exemple une délocalisation électronique accrue, une meilleure solubilité dans l'eau, ou encore un encombrement autour du métal de cœur. Cette fonctionnalisation peut aussi avoir pour but la formation d'oligomères de porphyrines, conduisant à des systèmes multi-chromophoriques aux propriétés optiques remarquables.

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans cette thématique, à savoir la fonctionnalisation en *meso* de porphyrines par des fonctions azotées, afin d'obtenir des dimères de porphyrines. La première partie a pour but de faire un bilan bibliographique sur les dimères de porphyrines linéaires présentant un degré variable de communication interporphyrinique, par des liaisons covalentes et/ou de coordination. La seconde partie sera consacrée aux différentes approches possibles afin de fonctionnaliser la position *meso* d'une porphyrine par des groupements azotés. Il y sera aussi présenté l'introduction d'azoles en *meso* par couplage d'Ullmann. La troisième partie concernera l'application des porphyrines substituées par des imidazoles et leurs dérivés, en tant que précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques, afin d'obtenir des dimères coordonnés de façon exocyclique. Enfin, la dernière partie traitera des études par spectroscopies RMN, UV-visible, RPE ainsi que les études électrochimiques de certains composés synthétisés.

INTRODUCTION

I. Généralités sur les porphyrines	8
I-1. Structure et nomenclature.....	8
I-2. Propriétés électroniques	9
I-3. Electrochimie.....	9
II. Généralités sur les dimères de porphyrines	11
II-1. Propriétés électroniques d'un dimère de porphyrines.....	11
II-2. Quelques exemples historiques d'oligomères de porphyrines.....	13
III. Communication électronique par connexion covalente	17
III-1. Connexion simple <i>meso-meso</i> et <i>meso-β</i>	18
III-2. Espaceur alcynes.....	19
III-3. Communication <i>via</i> des dérivés vinyliques et des hétéroatomes	21
III-4. Porphyrines avec plusieurs connections, fusionnées	24
IV. Dimères de porphyrines par chimie de coordination	26
V. Conclusion	31

INTRODUCTION

I. Généralités sur les porphyrines

I-1. Structure et nomenclature

Les porphyrines sont des macrocycles constitués de quatre sous-unités pyrroliques reliées par des jonctions méthènes. Ces molécules comportent 22 électrons π , dont 18 contribuant à leur aromaticité, ce qui leur confèrent une grande stabilité ainsi que des propriétés optiques remarquables. Ces dernières peuvent être modulées par la fonctionnalisation du macrocycle, notamment par l'introduction de substituants sur les positions β et/ou *meso*, ainsi que par la métallation du cœur porphyrinique. Les différentes positions, la nomenclature IUPAC ainsi que l'aromaticité au sein d'une porphyrine sont représentées ci-dessous (**Fig. 1**).¹

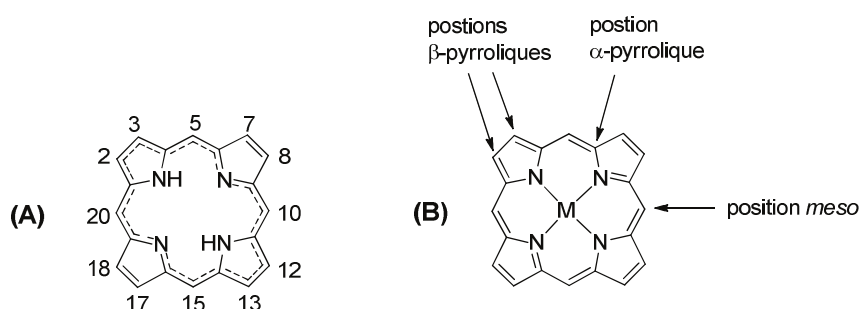


Figure 1 : Nomenclature IUPAC et aromaticité d'une porphyrine (A) ; Positions α , β et *meso* d'une métalloporphyrine (B).

Malgré leur aromaticité, les porphyrines ne sont pas forcément planes. Elles peuvent être déformées en fonction de :

- la nature des groupements en positions *meso* et β ,
- la présence et la nature d'un métal au sein de la porphyrine,
- la coordination d'un éventuel ligand sur ce même métal,
- l'interaction intermoléculaire de la porphyrine avec son environnement.

Les différentes distorsions possibles des porphyrines ont été caractérisées par Scheidt et Lee en 1987 (**Fig. 2**).²

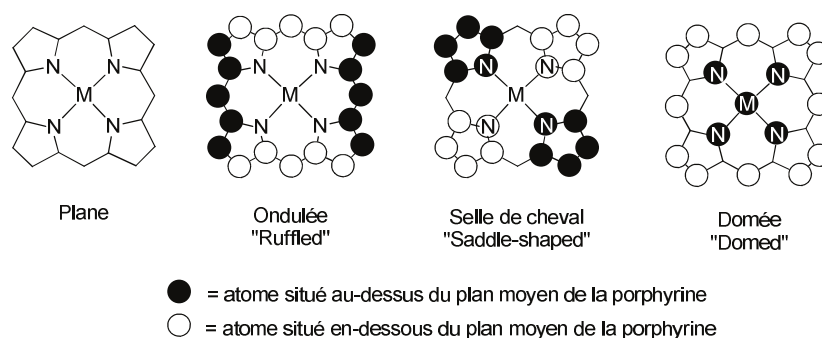


Figure 2 : Déformations possibles du macrocycle porphyrinique.

I-2. Propriétés électroniques

Les porphyrines absorbent fortement dans le domaine de l'UV-visible, de par leur système π étendu. Ces absorptions résultent de transitions π - π^* , et sont généralement réparties en deux catégories :

- la bande de Soret, ou bande B, située entre 380 et 450 nm. Cette bande très intense ($\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspond à une transition électronique de l'état fondamental S_0 vers le second état excité S_2 .

- les bandes Q, situées entre 500 et 700 nm. Moins intenses que les bandes de Soret ($\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), elles sont dues à des transitions électroniques de l'état fondamental vers le premier état excité S_1 . Leur nombre varie en fonction des moments dipolaires au sein du macrocycle et de la symétrie de la porphyrine. Généralement, deux bandes Q sont observées dans le cas de porphyrines métallées (symétrie D_{4h}) contre quatre pour des porphyrines base-libre (symétrie D_{2h})

La position et l'intensité de ces bandes dépendent de plusieurs paramètres, tels que la nature des groupements en *meso* et β , la présence d'un métal au cœur du macrocycle, l'éventuelle coordination d'un ligand apical sur ce métal ainsi que les interactions de la porphyrine avec le milieu (solvant, autres porphyrines).

I-3. Electrochimie

Les porphyrines sont des composés impliqués dans des transferts électroniques au sein de systèmes naturels, comme par exemple dans les cytochromes. Ces échanges peuvent être

étudiés et caractérisés par électrochimie. Trois cas de figures peuvent être observés, selon la présence et la nature d'un métal au cœur de la porphyrine.

-Dans le cas de métaux électroinactifs tels que du zinc, du nickel ou du palladium, les orbitales HOMO et LUMO sont principalement constituées d'orbitales du ligand. Il en résulte que les différents processus redox affecteront le macrocycle porphyrinique, la séparation des potentiels entre la première oxydation et la première réduction étant représentative de la séparation énergétique HOMO/LUMO. En oxydation, deux vagues réversibles monoélectroniques seront observées, ces dernières correspondant à la formation d'une espèce « radical cation », puis d'une espèce dicationique. De la même façon, deux vagues monoélectroniques réversibles seront attendues en réduction, résultant de la formation d'un intermédiaire « radical anion », puis d'une espèce dianionique (**Fig. 3**).

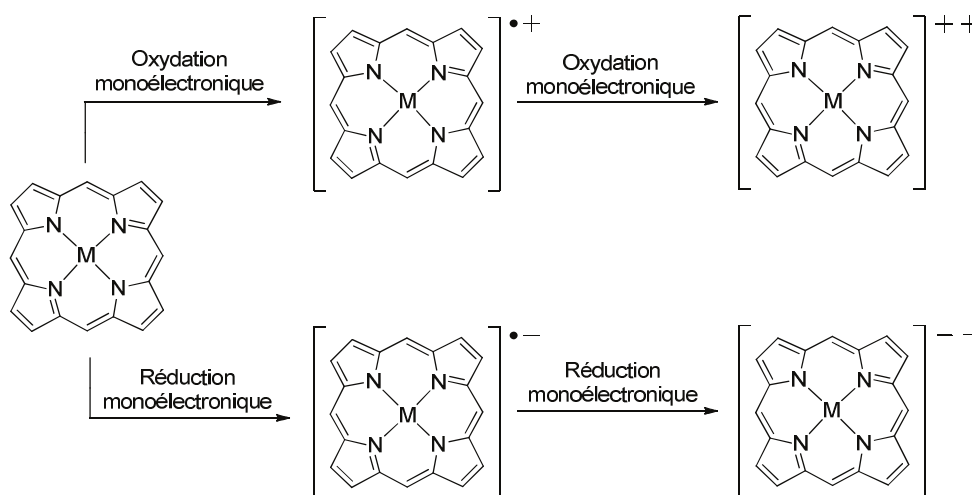


Figure 3 : Intermédiaires formés par oxydations et réductions du macrocycle porphyrinique.

-Dans le cas de métaux électroactifs, comme du manganèse ou du fer, les oxydations et réductions monoélectroniques du métal seront mises en évidence par RPE.

-Pour des porphyrines non métallées, le cœur de la porphyrine sera exposé aux processus d'oxydoréduction. Les différentes espèces radicalaires formées au cours de l'oxydation et de la réduction pourront éventuellement se stabiliser par déprotonation ou protonation des bases libres.

Enfin, la valeur des potentiels observés est aussi dépendante des substituants en *meso* et en β , de la présence d'un ligand sur le métal de la porphyrine et de la nature du solvant employé.

II. Généralités sur les dimères de porphyrines

II-1. Propriétés électroniques d'un dimère de porphyrines

La Nature a optimisé la communication au sein d'assemblées de dérivés de porphyrines (chlorophylles, bactériochlorophylles) impliquées dans de nombreux processus, et plus particulièrement la photosynthèse. La présence de plusieurs porphyrines interagissant entre elles confère aux systèmes multi-chromophoriques des propriétés optiques et électroniques remarquables. Les interactions interporphyriniques peuvent se développer dans deux géométries distinctes.³ Les dimères de porphyrines peuvent être construit de façon coplanaires, afin d'obtenir une délocalisation π étendue (**Fig. 4(A)**). Ils peuvent aussi être organisés de façon dite «cofaciale», ce qui est à l'origine d'une communication entre les systèmes π dans l'espace (**Fig. 4(B)**). Dans les deux cas de figures, la nature de l'espaceur employé est capitale, puisqu'elle permet de moduler à la fois la distance et les recouvrements orbitaux entre les porphyrines. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux dimères de porphyrines linéaires.

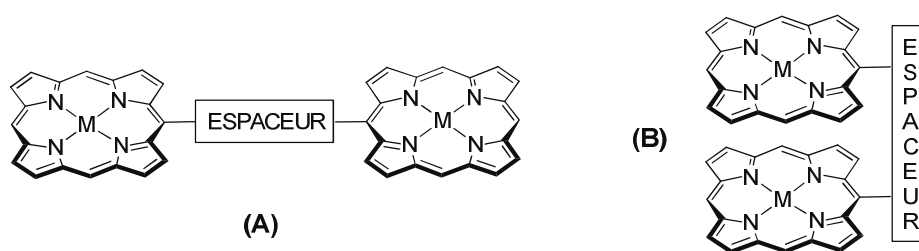


Figure 4 : Porphyrines coplanaires (A) et cofaciales (B).

Les interactions entre deux porphyrines peuvent être observées en spectroscopie UV-visible, généralement par un effet bathochrome ainsi que par l'éclatement de la bande de Soret. Dans un dimère de porphyrines, l'absorption d'un photon entraîne un passage à l'état excité, ce qui résulte en la formation de dipôles. Ces derniers sont généralement orientés suivant les axes de plus grande symétrie et désignés Bx et By pour la transition S_0-S_2 (**Fig. 5**). Dans le cas d'un dimère, les dipôles Bx seront alignés, ce qui aura pour conséquence de

stabiliser la molécule à l'état excité. Les dipôles B_y seront, quant à eux, parallèles. Ces interactions entre les moments dipolaires auront pour conséquence la dégénération de l'état excité en deux niveaux d'énergies, l'un stabilisé et l'autre non. Ce phénomène s'observera sur le spectre par un élargissement pouvant aller jusqu'à une séparation avec deux maxima d'absorbance pour la bande de Soret. Il en sera de même pour les transitions S_0-S_1 , avec deux dipôles à l'état excité symbolisés par Q_x et Q_y .^{4,5}

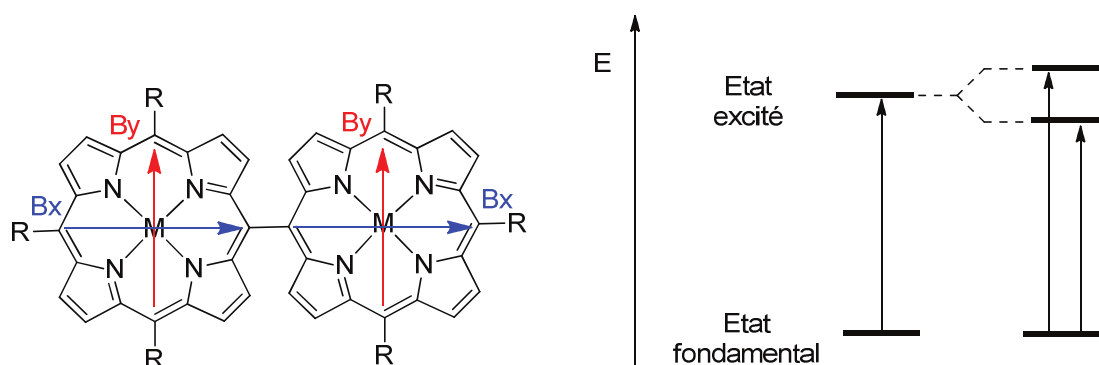


Figure 5 : Phénomène de levée de dégénérescence observé dans les dimères de porphyrines.

Les interactions interporphyriniques peuvent aussi être étudiées par électrochimie. Dans le cas d'un dimère de porphyrines équivalentes, deux cas de figure peuvent être observés :

- Si les deux porphyrines ne communiquent pas à l'état fondamental, alors on observera des vagues réversibles à deux électrons en oxydation et en réduction. Ces vagues correspondront respectivement aux oxydations et réductions monoélectroniques simultanées des deux unités porphyriniques.

- Si les deux porphyrines communiquent, le comportement rédox sera différent de la somme des comportements individuels. Une ou plusieurs vagues à deux électrons seront séparées en deux vagues réversibles monoélectroniques distinctes. Ces observations peuvent s'expliquer soit par une délocalisation des orbitales HOMO et LUMO sur les deux macrocycles, soit par un phénomène de répulsion électrostatique, la génération d'une charge sur l'une des porphyrines gênera la formation d'une charge similaire sur la seconde porphyrine. L'oxydation de cette dernière sera donc retardée par rapport à celle de la première porphyrine, ayant pour conséquence l'observation de deux vagues monoélectroniques réversibles. Il en est de même en réduction, avec la création d'espèces anioniques. Il est donc possible de quantifier la communication interporphyrinique par électrochimie : plus les pics d'oxydation et de réduction seront séparés, meilleure sera la conjugaison entre les porphyrines. Un exemple de voltampérogramme typique est présenté ci-dessous (**Fig. 6**).

Enfin, certains dimères ont été étudiés par des méthodes complémentaires, telles que la fluorescence, la RPE ou le dichroïsme circulaire.

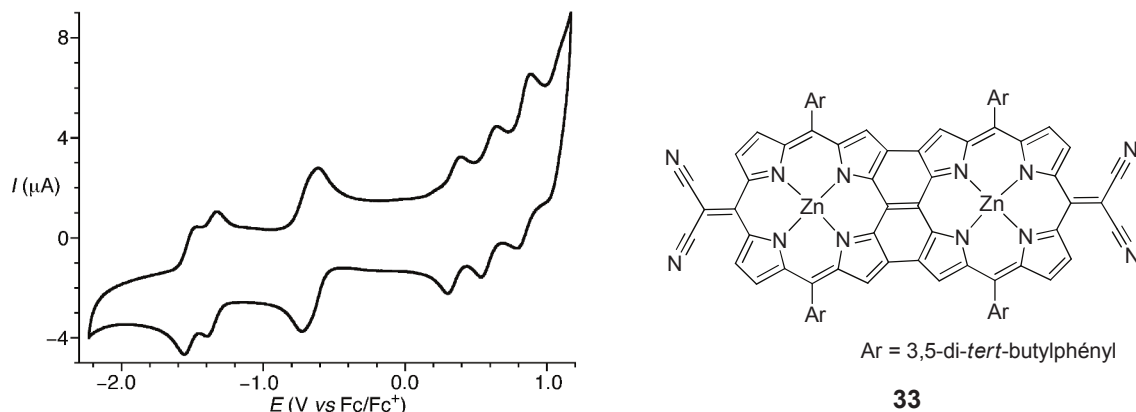


Figure 6 : Voltampérogramme d'un dimère présentant une communication à l'état fondamental.⁶

II-2. Quelques exemples historiques d'oligomères de porphyrines

De nombreux exemples de dimères de porphyrines linéaires aux propriétés remarquables peuvent être trouvés dans la littérature. L'élaboration de ces composés repose sur des travaux pionniers présentés ci-après.

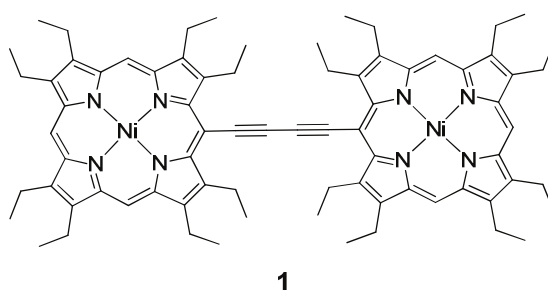


Figure 7 : Premier dimère de porphyrines connectées de façon covalente.⁷

Le premier exemple de dimère de porphyrines présentant une communication électronique fut publié par Arnold et Johnson en 1978.⁷ L'oxydation d'une *meso*-éthynyl-

octaéthyl-porphyrine conduit à un dimère connecté par un espaceur butadiyne **1** (**Fig. 7**). Comparé au monomère, le composé obtenu présente de fortes interactions interporphyriniques, traduites par un effet bathochrome ainsi qu'un élargissement de la bande de Soret située à 484 nm.

Tabushi a réalisé en 1985 un dimère de porphyrines connectées en *meso* par un phényle (**Fig. 8**).⁸ Comme précédemment, la communication électronique a été confirmée par le dédoublement de la bande de Soret à 416 et 428 nm. Ce composé a montré des propriétés allostériques, un phénomène de coopérativité que l'on retrouve par exemple dans l'hémoglobine. Il a été observé que la coordination d'une première molécule de 1-méthylimidazole sur une première porphyrine favorise la coordination d'une seconde molécule sur l'autre macrocycle.

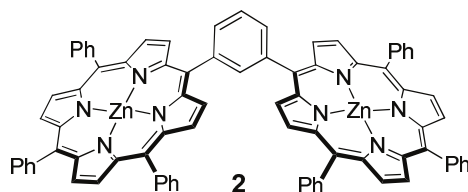


Figure 8 : Dimère synthétisé par Tabushi.⁸

L'équipe de Lindsey a travaillé dans les années 90 sur des oligomères de porphyrines, reliées en *meso* par des espaceurs « phényl-éthyne-phényl », afin de mimer des édifices multiporphyriniques naturels.⁹ Des porphyrines de zinc sont connectées à des porphyrines non-métallées afin d'obtenir des systèmes « donneur-accepteur » et de pouvoir observer des transferts électroniques à l'état excité (**Fig. 9**). La réalisation de ce type de molécule passe par la synthèse d'une tétraaryl-porphyrine possédant en *meso* des aromatiques encombrés.¹⁰ Les caractérisations de cette famille de composés par spectroscopie UV-visible, fluorescence et électrochimie ont montré qu'il n'y avait pas de communication entre les porphyrines à l'état fondamental.

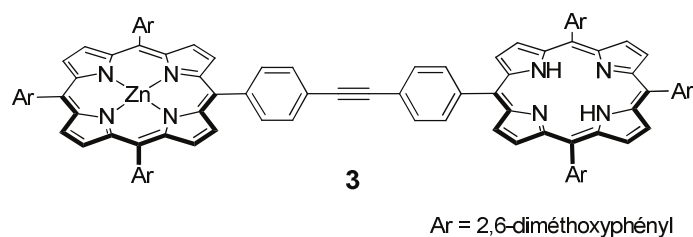


Figure 9 : Dimère de porphyrines synthétisé par Lindsey.^{9b}

Une autre approche possible dans l'optique d'obtenir des alignements de porphyrines est d'augmenter le nombre de connexions covalentes, et ainsi créer un système rigidifié. L'un des premiers exemples de porphyrines dites « fusionnées » a été réalisé par Crossley en 1991, avec un connecteur dérivé de la pyrazino-quinoxaline (**Fig. 10**).¹¹ La même année, Kobayashi a synthétisé et étudié un dimère de benzoporphyrines fusionnées (**Fig. 11**).¹² En oxydation comme en réduction, le voltampérogramme a montré des pics larges intégrant pour un électron, confirmant la communication interporphyrinique. La séparation des premières vagues de réduction est d'environ 110-120 mV. L'équivalent de **5** avec des phtalocyanines fut synthétisé par Simon l'année suivante (**Fig. 12**).¹³

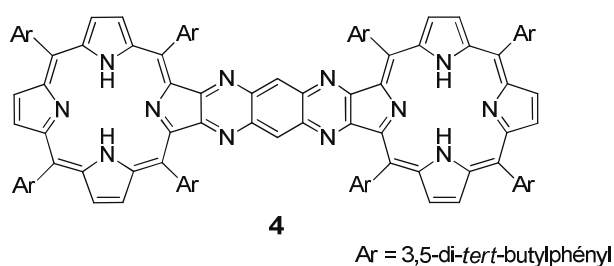


Figure 10 : Porphyrines fusionnées synthétisées par Crossley.¹¹

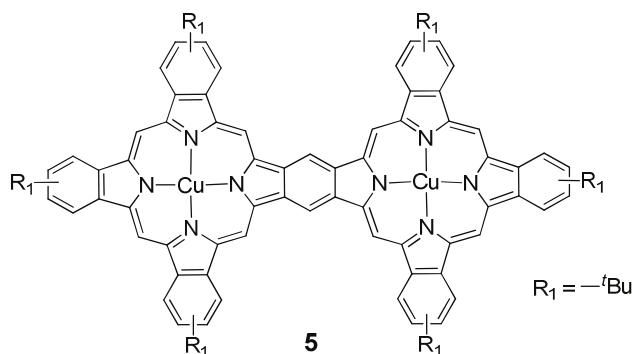


Figure 11 : Benzoporphyrines fusionnées synthétisées par Kobayashi.¹²

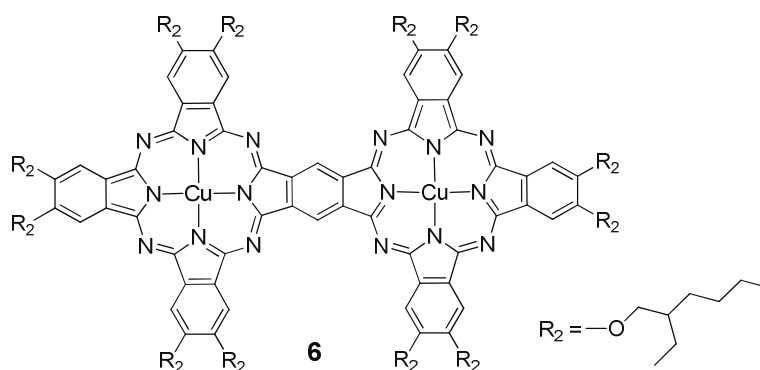


Figure 12 : Phtalocyanines fusionnées synthétisées par Simon.¹³

Un dernier exemple intéressant de porphyrines « fusionnées » a été la synthèse d'un trimère de porphyrines par Smith en 2000. Une tétraaryl-porphyrine est fonctionnalisée en β, β' par un pyrrole, puis mise en réaction avec un pyrrole fonctionnalisé afin d'obtenir le trimère **7** (**Fig. 13**).¹⁴ Les études par spectroscopie UV-visible ont montré un effet bathochrome important, prouvant une conjugaison entre les cycles, malgré une déformation hors du plan confirmée par la structure radiocristallographique.

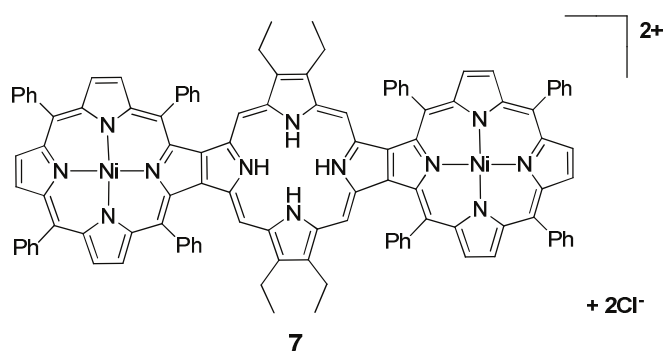


Figure 13 : Trimère de porphyrines synthétisé par Smith.¹⁴

Des dimères de porphyrines peuvent aussi être obtenus par chimie de coordination. Un exemple strasbourgeois utilisant la géométrie de coordination octaédrique rigide autour du ruthénium (II) a été la synthèse d'une « triade » de métaux décrite par l'équipe de Sauvage en 1994, afin d'étudier des phénomènes de séparation de charge.¹⁵ La coordination sur du ruthénium (II) d'une porphyrine d'or (III) et d'une porphyrine de zinc (II) fonctionnalisées par des terpyridines dirige la formation de l'édifice linéaire **8** (**Fig. 14**). L'irradiation du composé à 586 nm et l'absorption d'un photon par la porphyrine de zinc, conduit à l'état excité de celle-ci. Dans un premier temps, la molécule se stabilise par un phénomène de séparation de

charge, générant ainsi une charge positive sur la porphyrine de zinc et une charge négative sur le complexe de ruthénium. Celle-ci est ensuite transférée sur la porphyrine d'or, stabilisant davantage le système, qui retourne finalement à l'état fondamental par recombinaison de charges (**Fig. 15**).

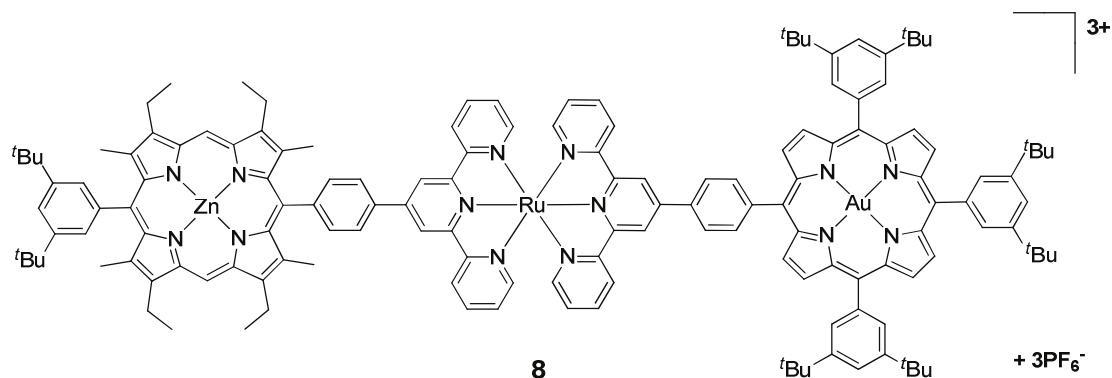


Figure 14 : Triade synthétisée par Sauvage.¹⁵

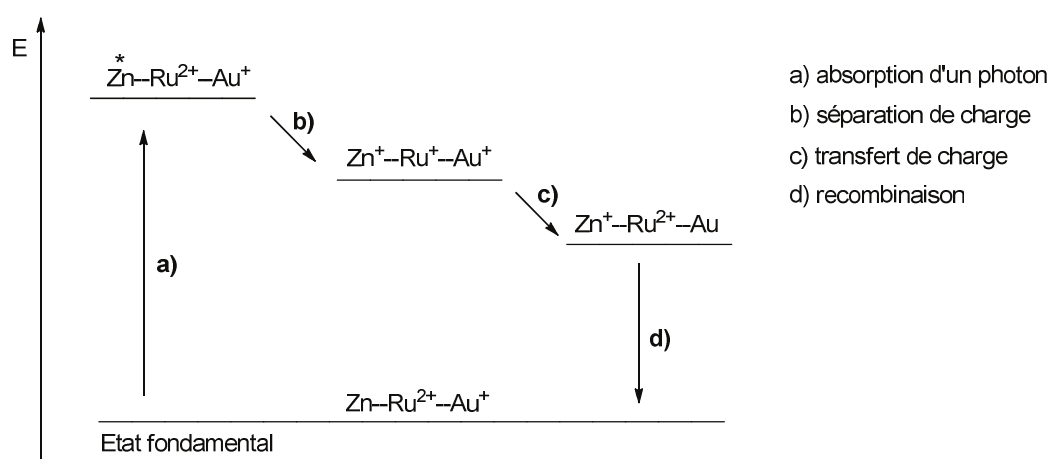


Figure 15 : Phénomènes de séparation et de transfert de charge observés dans le composé **8**.

III. Communication électronique par connexion covalente

Les dimères de porphyrines communicantes par des liaisons covalentes sont les exemples les plus répandus dans la littérature. La stratégie de synthèse souvent envisagée est de construire dans un premier temps la porphyrine en peu d'étapes avec un ou plusieurs groupements clés, qui serviront à la dimérisation de celle-ci. Selon la fonctionnalisation

envisagée, il est donc possible de jouer sur la nature et sur la longueur de l'espaceur interporphyrinique, ce qui permet de moduler la communication électronique au sein du dimère.

III-1. Connexion simple *meso-meso* et *meso-β*

Les premiers exemples de dimères de porphyrines connectées directement en *meso-meso* ont été publiés en 1996-1997. Segawa fut le premier à proposer une voie de synthèse, par condensation de dipyrroles fonctionnalisés sur une *meso*-formyl-porphyrine.¹⁶ L'année suivante, Smith a réalisé cette jonction interporphyrinique via une réaction de McMurry entre des 2,2'-dipyrrocétones.¹⁷ Quelques mois plus tard, Osuka a publié la dimérisation par oxydation d'une (Zn)5,15-diaryl-porphyrine par un sel d'argent, tel que AgPF₆ ou AgClO₄.¹⁸ Une espèce de type « radical cation » est ainsi générée, et réagit *in situ* avec une seconde porphyrine, conduisant au dimère *meso-meso*. Ces conditions ont été appliquées de manière itérative pour permettre la synthèse de fils moléculaires comportant jusqu'à 1024 porphyrines.¹⁹

Par la suite, Osuka a tenté de reproduire cette synthèse en oxydant cette fois-ci la porphyrine par voie électrochimique, ce qui a conduit à un nouveau dimère *meso-β*.²⁰ L'oxydation d'une porphyrine de magnésium ou de zinc conduit au dimère *meso-meso*, alors que pour une porphyrine de cuivre, de palladium, de nickel ou non métallée c'est le composé *meso-β* qui est obtenu. Osuka a expliqué que ces résultats étaient dus à des effets orbitaux, certains ions métalliques stabilisant le radical formé soit en *meso* soit en β.

Plusieurs dimères *meso-meso* et *meso-β* ont été caractérisés par électrochimie (**Fig. 16**), et les valeurs des premiers potentiels d'oxydation sont répertoriées dans le tableau ci-après (**Tab. 1**). Il est nécessaire de préciser qu'il n'y a pas de conjugaison électronique à l'état fondamental entre les deux porphyrines : la connexion étant une simple liaison σ, les porphyrines seront préférentiellement orthogonales l'une à l'autre pour des raisons d'encombrement stérique. La comparaison entre les dimères *meso-meso* et les dimères *meso-β* montrent que la communication est bien meilleure dans le premier cas. Cette observation est justifiée par les séparations plus importantes des potentiels d'oxydation de **9** et **10** par rapport à **11** et **12**. La spectroscopie UV-visible confirme ces résultats, avec une bande de Soret

davantage séparée pour un dimère *meso-meso* que pour un dimère *meso-β*. L'autre information intéressante est que les séparations sont plus importantes pour des porphyrines métallées au palladium que pour des porphyrines non-métallées.

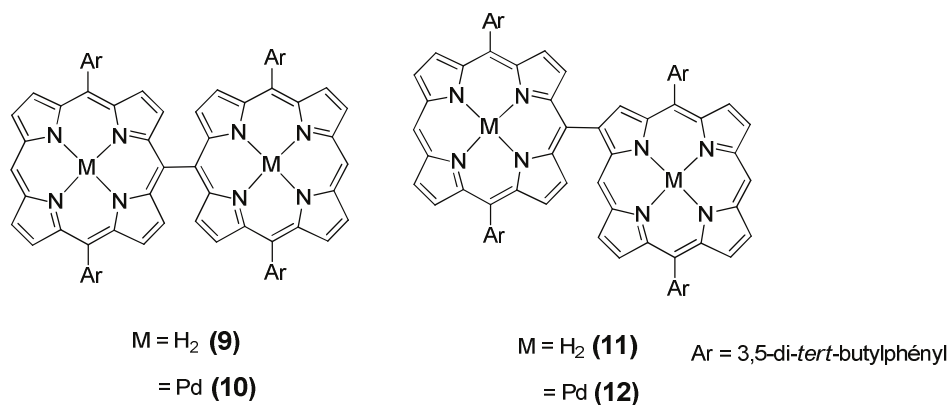


Figure 16 : Dimères *meso-meso* (**8,9**) et *meso-β* (**10,11**) synthétisés par Osuka.¹⁸⁻²⁰

9 (vs. AgNO ₃ /Ag)	$E_{ox1} = 780 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 930 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2} - E_{ox1}) = \mathbf{150 \text{ mV}}$
10 (vs. AgNO ₃ /Ag)	$E_{ox1} = 860 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 1040 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2} - E_{ox1}) = \mathbf{180 \text{ mV}}$
11 (vs. AgNO ₃ /Ag)	$E_{ox1} = 760 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 800 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2} - E_{ox1}) = \mathbf{40 \text{ mV}}$
12 (vs. AgNO ₃ /Ag)	$E_{ox1} = 860 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 980 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2} - E_{ox1}) = \mathbf{120 \text{ mV}}$

Tableau 1 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés **9** à **12**.

III-2. Espaceur alcynes

L'utilisation d'espaceurs alcynes comme jonctions interporphyriniques permet d'obtenir généralement des édifices coplanaires et conjugués. Depuis la synthèse du premier dimère à espaceur butadiyne par Arnold en 1978, de nombreuses équipes ont utilisé ce type de connexion dans le but de construire des systèmes complexes. C'est le cas des équipes de Sanders²¹ et d'Anderson, ce dernier ayant réalisé la synthèse d'anneaux formés de douze porphyrines connectées par des espaceurs butadiynes (**Fig. 17**).²²

Therien a réalisé la synthèse des dimères **14** et **15** en 1994 afin de pouvoir étudier leurs propriétés optoélectroniques.²³ Le composé **14** peut facilement être obtenu *via* un couplage de Sonogashira entre une *meso*-bromo-diaryl-porphyrine et une *meso*-acétylène-diaryl-

porphyrine. La molécule **15** est quant à elle synthétisée par un homocouplage de Eglinton à partir d'une β -acétylène-tétraphényl-porphyrine. La même stratégie de synthèse a été employée par Arnold pour la synthèse de **16** (Fig. 18).²⁴

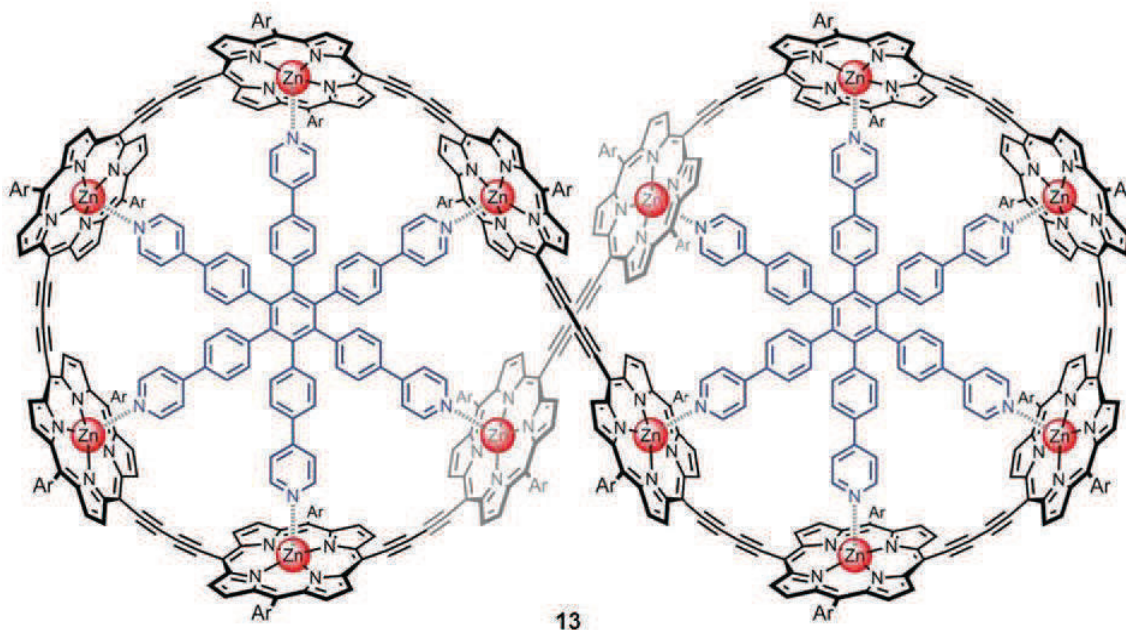


Figure 17 : Dodécamère de porphyrines synthétisé par Anderson.²²

L'un des aspects intéressants des études électrochimiques est la comparaison de la communication entre deux porphyrines par une jonction *meso-meso* et par une jonction β - β (Tab. 2). Dans le premier cas (composé **16**), les vagues d'oxydation et de réduction sont séparées en deux vagues monoélectroniques, confirmant une interaction interporphyrinique. Ce n'est cependant pas le cas pour le composé **15**, où l'on observe des vagues correspondant à des oxydations diélectroniques. On peut donc à nouveau conclure que la délocalisation électronique est moins efficace par les positions β que par les positions *meso*.

L'autre information importante est que l'efficacité de la communication interporphyrinique est proportionnelle à la distance entre les porphyrines. Ainsi, dans le cas d'un espaceur éthyne (composé **14**), on observera une forte séparation de potentiels en oxydation (260 mV), ce qui ne sera pas le cas pour un espaceur plus long, de type butadiyne (composé **16** ; 110 mV).

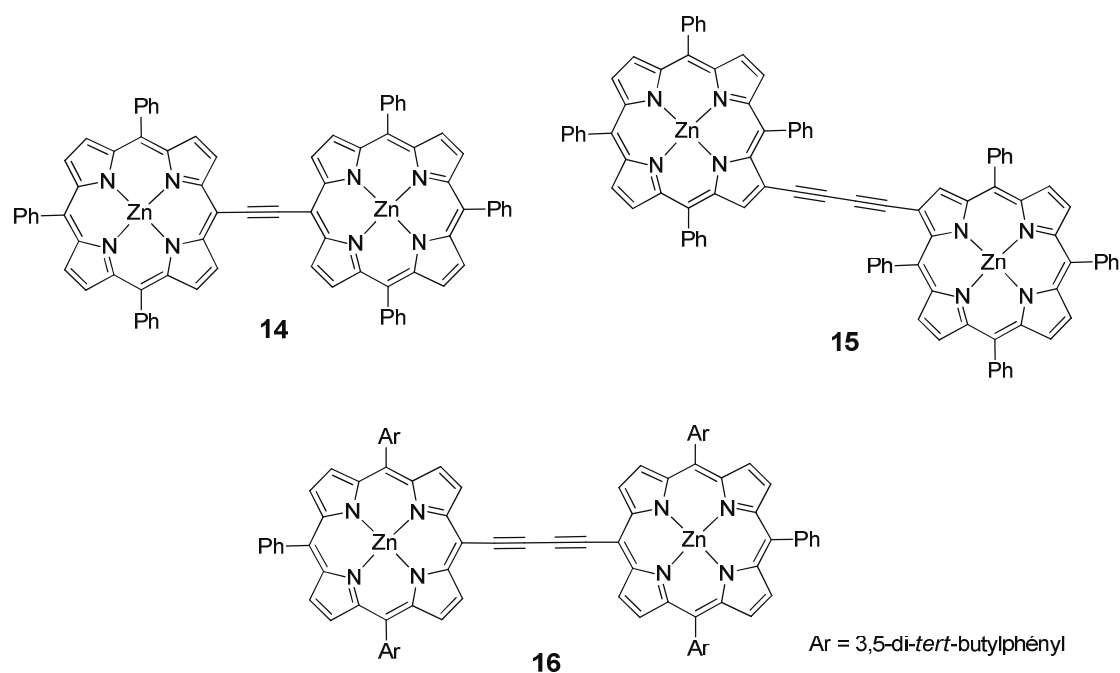


Figure 18 : Dimères de porphyrines à espaceurs alcynes synthétisés par Therien (**14** et **15**) et Arnold (**16**).^{23,24}

14 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{\text{ox1}} = 620 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 880 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}}) = 260 \text{ mV}$
	$E_{\text{red1}} = -1160 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{\text{red2}} = -1280 \text{ mV} (1e^-)$	$ \Delta(E_{\text{red2}} - E_{\text{red1}}) = 120 \text{ mV}$
15 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{\text{ox1}} = 830 \text{ mV} (2e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 1215 \text{ mV} (2e^-)$	
16 (vs. Fc/Fc ⁺)	non communiqué	non communiqué	$\Delta(E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}}) = 110 \text{ mV}$
	non communiqué	non communiqué	$ \Delta(E_{\text{red2}} - E_{\text{red1}}) = 100 \text{ mV}$

Tableau 2 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés **14** à **16**.

III-3. Communication *via* des dérivés vinyliques et des hétéroatomes

En termes de distance et de connexion interporphyrinique, les espaceurs dérivés du vinyle, tels que les éthènes, les imines ou les azènes, pourraient servir d'analogues à l'espaceur éthyne. Ce n'est cependant pas le cas, puisque dans le cas de dimères de porphyrines, ces groupements ne sont pas coplanaires à cause de la gêne stérique avec les protons β -pyrroliques, entraînant un mauvais recouvrement π au sein du système.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux comparant l'efficacité de ces espaceurs dans le cadre de dimères porphyriniques. Le groupe d'Anderson a cependant réalisé en 2002

la synthèse de molécules de types « porphyrine-espaceur-aryle » afin de pouvoir y évaluer la délocalisation électronique par spectroscopie UV-visible (**Fig. 19**).²⁵

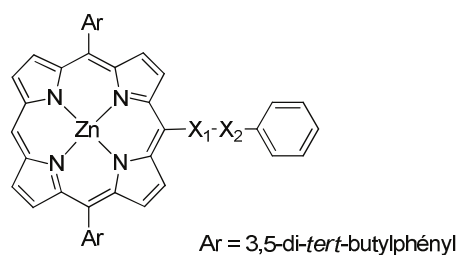


Figure 19 : Porphyrines fonctionnalisées synthétisées par Anderson.²⁵

-X ₁ -X ₂ -	Bande de Soret	Bande Q
17 : -CH=CH- (E)	$\lambda_{MAX} = 435 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 614 \text{ nm}$
18 : -CH=N-	$\lambda_{MAX} = 438 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 623 \text{ nm}$
19 : -N=CH-	$\lambda_{MAX} = 432 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 616 \text{ nm}$
20 : -N=N-	$\lambda_{MAX} = \mathbf{457 \text{ nm}}$	$\lambda_{MAX} = \mathbf{655 \text{ nm}}$
21 : -C≡C-	$\lambda_{MAX} = 439 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 623 \text{ nm}$

Tableau 3 : Absorption dans l'UV-visible des composés **17** à **21**.

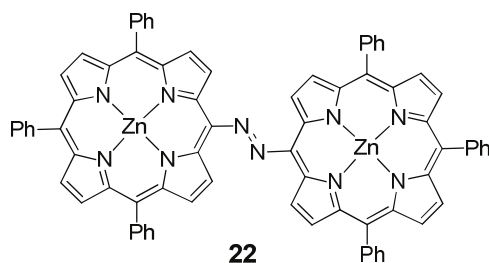


Figure 20 : Azo-porphyrine synthétisée par Arnold.^{26,27}

22 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 630 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 770 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{140 \text{ mV}}$
	$E_{red1} = -710 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{red2} = -810 \text{ mV} (1e^-)$	$ \Delta(E_{red2}-E_{red1}) = \mathbf{100 \text{ mV}}$

Tableau 4 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction du composé **22**.

Les données recueillies nous montrent que la liaison azo (**20**) semble être l'espaceur offrant la meilleure délocalisation électronique comparée aux jonctions éthène (**17**), imines

(18 et 19) et éthyne (21) (Tab. 3). En effet, cette conjugaison se traduit par une diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO du composé, résultant en un effet bathochrome. Les propriétés de la jonction azo furent davantage étudiées en 2007, lorsqu'Arnold synthétisa la première azoporphyrine (22) (Fig. 20).²⁶ L'important effet bathochrome observé par spectroscopie UV-visible par rapport à la *meso*-aminoporphyrine correspondante, ainsi que les études électrochimiques (Tab. 4) ont confirmé une bonne communication entre les deux macrocycles.²⁷

La même équipe a d'ailleurs réalisé la synthèse du premier dimère de porphyrines connectées en *meso-meso* par un unique hétéroatome 23 en 2006.²⁸ Les dimères *meso*-β 24 et β-β 25 ont été quand à eux synthétisés par notre équipe cinq années plus tard (Fig. 21).²⁹

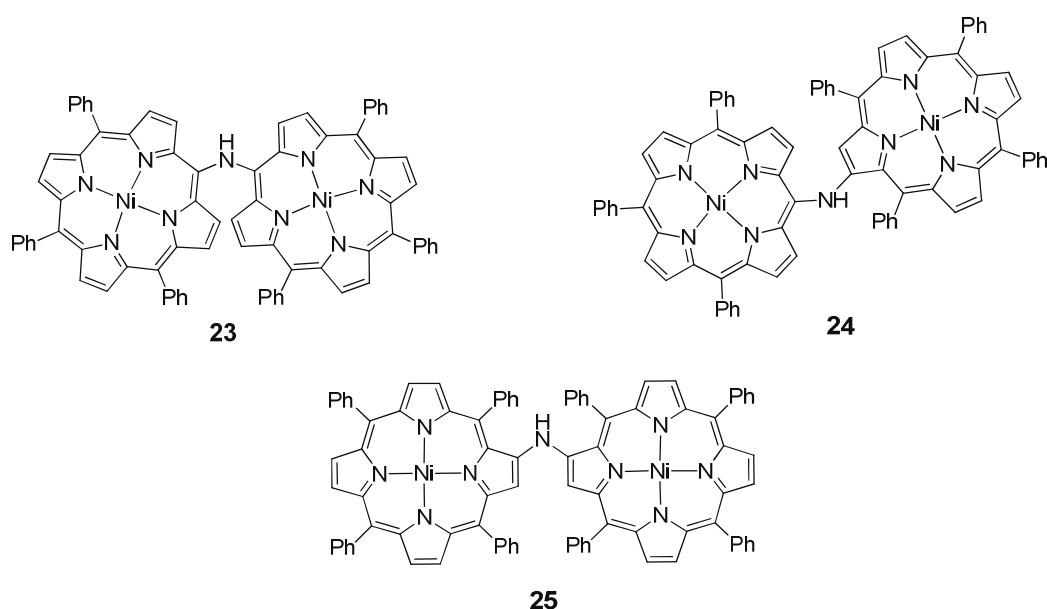


Figure 21 : Différentes diporphyrinyl-amines.^{28,29}

23 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{red1} = -1700 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{red2} = -1810 \text{ mV} (1e^-)$	$ \Delta(E_{red2} - E_{red1}) = 110 \text{ mV}$
24 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{red1} = -1740 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{red2} = -1820 \text{ mV} (1e^-)$	$ \Delta(E_{red2} - E_{red1}) = 80 \text{ mV}$
25 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{red1} = -1760 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{red2} = -1830 \text{ mV} (1e^-)$	$ \Delta(E_{red2} - E_{red1}) = 70 \text{ mV}$

Tableau 5 : Premiers potentiels de réduction des composés 23 à 25.

Les études par spectroscopie UV-visible de cette famille de molécules ont montré une communication à l'état fondamental, traduite par une séparation et un élargissement de la

bande de Soret. Cette séparation est maximale pour le composé **23**, confirmant une meilleure délocalisation électronique par les positions *meso* que β . Les études électrochimiques ont d'ailleurs confirmé ces observations, avec une meilleure séparation des potentiels en réduction pour **23** que pour **24** et **25** (**Tab. 5**). Cette famille de composés sera de nouveau abordée dans le cadre du chapitre I.

III-4. Porphyrines avec plusieurs connexions, fusionnées

Au sein d'un dimère de porphyrine, l'insertion de plusieurs connexions interporphyriniques permet de rigidifier la structure du composé, et ainsi d'avoir un système coplanaire et davantage conjugué. Conçus par Osuka en 2001, les « rubans » de porphyrines sont les molécules offrant la meilleure communication interporphyrinique par approche covalente (**Fig. 22**).³⁰ Comportant jusqu'à douze macrocycles triplement connectés en *meso-meso*, β - β et β' - β' , ces composés ont montré une forte absorbance dans l'infra-rouge, comme par exemple une absorbance vers 2500 nm pour le dodécamère. Les études électrochimiques de plusieurs dimères qui ont menés à ce travail ont été publiées la même année par Osuka.³¹ L'oxydation des dimères *meso-meso* et *meso*- β avec du tris(4-bromophényle)aminiumyl hexachloroantimonate (BAHA) conduit à des porphyrines soit doublement connectées (**27** à **29**) soit triplement connectées (**30** à **32**) (**Fig. 23**). Il est important de noter qu'une autre voie de synthèse afin d'obtenir des dimères doublement connectés avait été publiée deux années plus tôt par Sugiura et Sakata, en utilisant du tétrachlorure de tellurium comme oxydant.³²

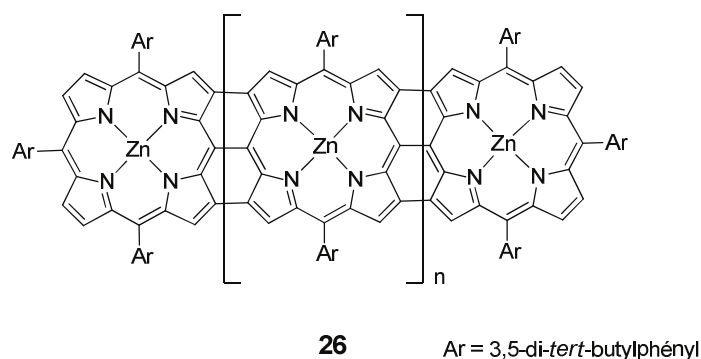


Figure 22 : Rubans de porphyrines synthétisés par Osuka ($n = 0$ à 10).³⁰

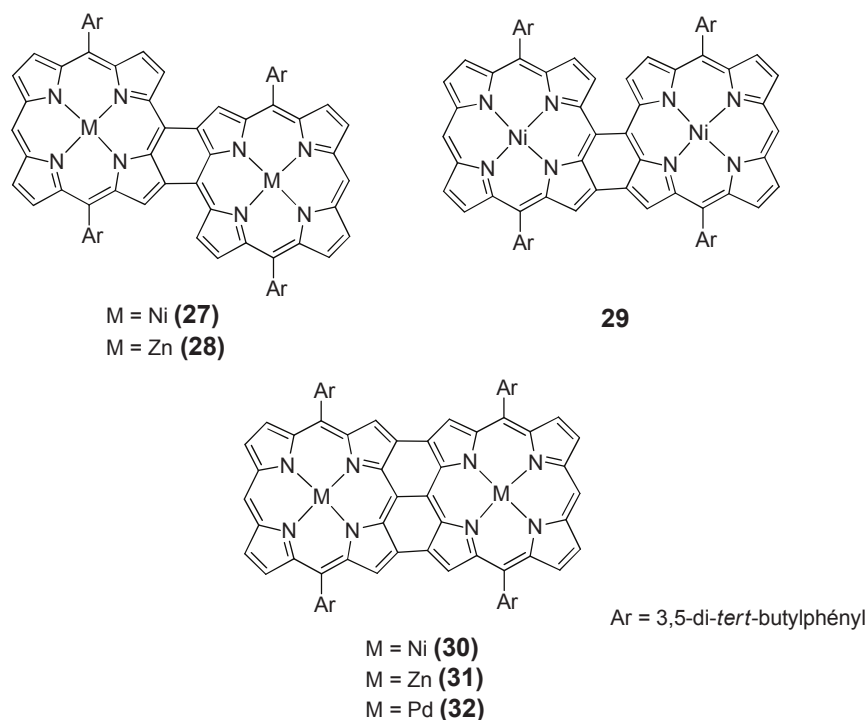


Figure 23 : Dimères synthétisés par Osuka.³¹

27 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 520 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 840 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{320 \text{ mV}}$
28 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 310 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 470 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{160 \text{ mV}}$
29 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 480 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 870 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{390 \text{ mV}}$
30 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 460 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 870 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{410 \text{ mV}}$
31 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 170 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 420 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{250 \text{ mV}}$
32 (<i>vs.</i> AgClO ₄ /Ag)	$E_{ox1} = 510 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 950 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{440 \text{ mV}}$

Tableau 6 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés **27** à **32**.

Les données recueillies par les caractérisations électrochimiques permettent de tirer plusieurs conclusions (**Tab. 6**). La rigidification des dimères par oxydation augmente drastiquement la séparation des potentiels d'oxydations. La fusion des deux systèmes aromatiques conduit en réalité à un seul système aromatique, réparti sur l'ensemble du nouveau macrocycle. Il sera donc plus difficile d'arracher un second électron après une première oxydation monoélectronique pour des raisons électrostatiques. Cette communication électronique est d'ailleurs meilleure dans les systèmes triplement connectés que dans ceux doublement connectés, ce qui se voit par exemple lorsque l'on compare les séparations de

potentiel de **27** et **29** à celui de **30**. Le métal semble aussi avoir un rôle important dans la communication au sein du système. D'après les résultats des composés **1** à **4** et **27** à **32**, on peut classer les métaux selon l'ordre croissant $Zn < Ni < Pd$. Les porphyrines non-métallées offrent les plus mauvaises séparations de potentiels. Le composé **32** est à notre connaissance le dimère de porphyrines présentant la plus grande séparation de potentiel en oxydation. Une molécule similaire à **31** a été synthétisée par Anderson en 2002, avec une conjugaison davantage étendue dans le but d'obtenir une absorbance dans l'IR (molécule **33**) (**Fig. 24**).⁶ Une séparation identique de 250 mV en oxydation a été observée.

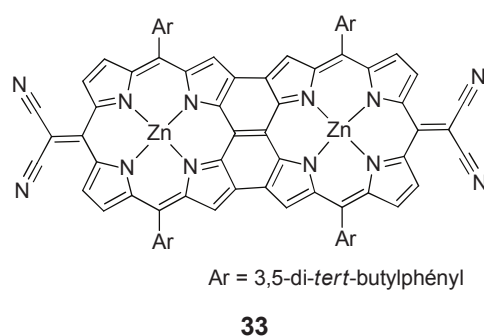


Figure 24 : Dimère synthétisé par Anderson.⁶

IV. Dimères de porphyrines par chimie de coordination

Dans la synthèse d'oligomères de porphyrines, la chimie de coordination est une alternative possible aux liaisons covalentes. Plusieurs approches peuvent être envisagées, comme la coordination sur le métal de cœur ou bien sur un métal exocyclique.³³ Il n'y a cependant que très peu d'exemples d'édifices coplanaires conjugués impliquant des liaisons de coordination. De tels composés nécessitent des liaisons fortes afin d'avoir un système stable, ainsi qu'un recouvrement entre les orbitales d du métal avec les orbitales p de l'atome coordonnant, afin d'assurer une communication électronique. De plus, l'approche covalente a montré que la rigidification d'un dimère par l'augmentation du nombre de connexions interporphyriniques permettait d'avoir un système présentant une meilleure délocalisation électronique. L'équivalent, en chimie de coordination, est la fonctionnalisation du macrocycle par des groupements conférant un caractère bidentate à la porphyrine. La coordination de cette dernière sur un métal exocyclique adoptant une géométrie carrée plane pourrait logiquement conduire à un dimère coplanaire.

Les premiers exemples de dimères coplanaires par chimie de coordination ont été publiés par notre laboratoire en 2001.³⁴ La création d'un ligand bidentate est obtenue par la fonctionnalisation du macrocycle par des fonctions énamino-cétones. La coordination de deux équivalents de porphyrines sur du palladium (II) conduit à la formation de complexes carrés plans stables pouvant comporter jusqu'à trois métaux (**34** à **37**) (**Fig. 25**).^{34c} D'autres dimères ont été réalisés avec d'autres métaux exocycliques, tels que du cuivre ou du nickel.

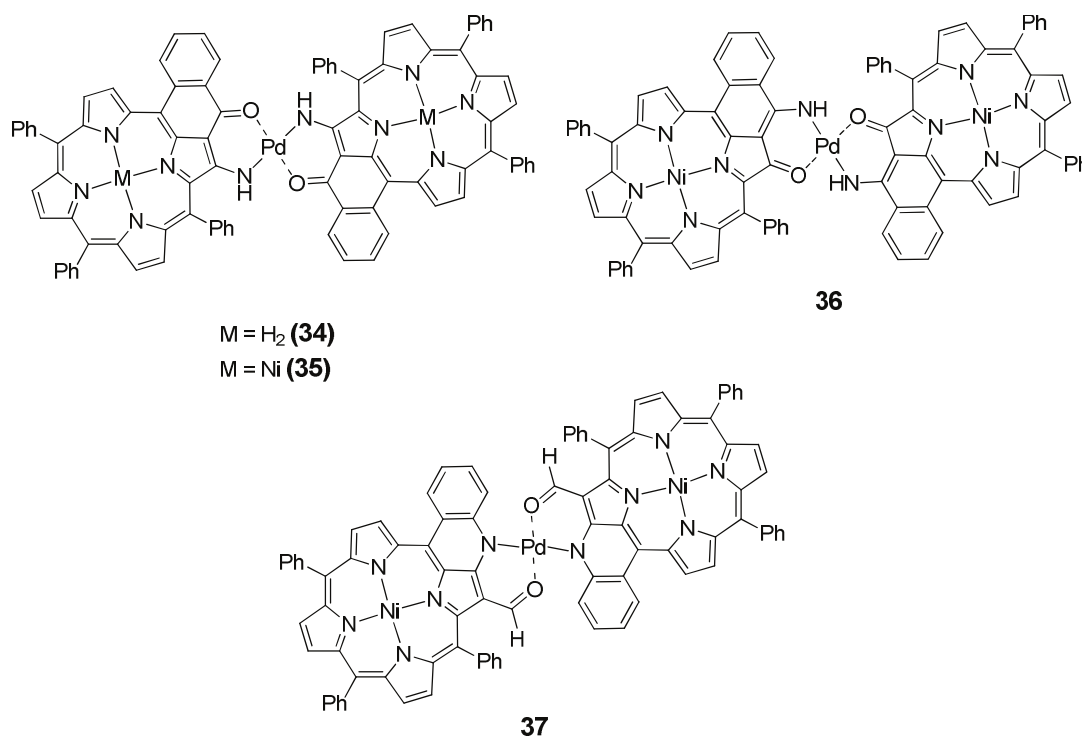


Figure 25 : Dimères d'énaminocéto-porphyrines.³⁴

34 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 320 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 450 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{130 \text{ mV}}$
35 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 320 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 480 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{180 \text{ mV}}$
36 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 410 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{ox2} = 550 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = \mathbf{140 \text{ mV}}$

Tableau 7 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des molécules **34** à **36**.

Les caractérisations en UV-visible ainsi que les études en électrochimie ont montré une communication entre les deux macrocycles passant par le métal connecteur. En oxydation, les premières et secondes vagues monoélectroniques sont séparées de 130 à 180 mV (**Tab. 7**). La troisième vague observée consiste en la superposition de deux oxydations monoélectroniques.

Les premières et secondes vagues observées en réduction consistent à chaque fois en la superposition de deux réductions monoélectroniques. Il est intéressant de noter que les valeurs de potentiels d'oxydation et de réduction peuvent être grandement modulées en changeant à la fois les métaux de cœurs et le métal connecteur.

Le groupe de Yeh a réalisé en 2006 la synthèse des dimères de porphyrines connectés par des espaceurs « platine(II)-(bis)acétylénique ». ³⁵ Ce choix repose sur le fait qu'il est connu que ce type d'espaceur assure une communication π au sein d'oligomères, permettant ainsi d'obtenir des polymères présentant des propriétés optiques et électroniques. ³⁶ La synthèse des composés **38** et **39** se fait par la complexation de deux porphyrines fonctionnalisées en *meso* par un acétylénique vrai sur du *trans*-[Pt(PEt₃)₂Cl₂] (**Fig. 26**). L'électrochimie de ces composés a confirmé une communication entre les deux porphyrines, malgré la présence d'un atome de platine (**Tab. 8**).

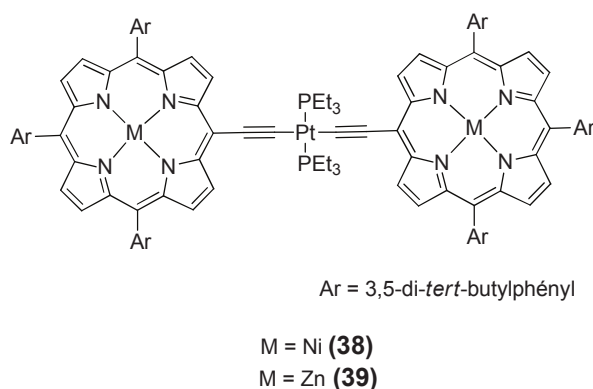
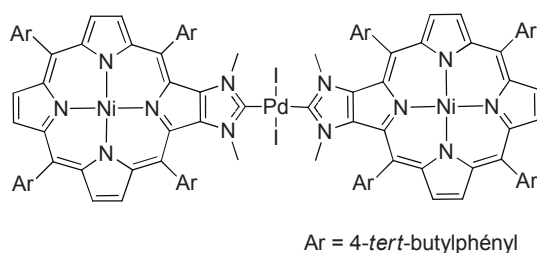


Figure 26 : Dimères synthétisés par Yeh. ³⁵

38 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 700 \text{ mV (1e}^-)$	$E_{ox2} = 830 \text{ mV (1e}^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = 130 \text{ mV}$
39 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{ox1} = 500 \text{ mV (1e}^-)$	$E_{ox2} = 560 \text{ mV (1e}^-)$	$\Delta(E_{ox2}-E_{ox1}) = 60 \text{ mV}$

Tableau 8 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés **38** et **39**.

En 2007, Richeter a synthétisé un dimère de porphyrines fonctionnalisées par des carbènes *N*-hétérocycliques (**40**) (**Fig. 27**). ³⁷ Malgré la linéarité des deux macrocycles induite par la géométrie « carré-plan » du complexe, aucune communication n'a pu être mise en évidence par spectroscopie UV-visible ou électrochimie. La synthèse et l'étude de ce composé seront traitées plus précisément dans le chapitre II.



40

Figure 27 : Bis-carbène synthétisé par Richeter.³⁷

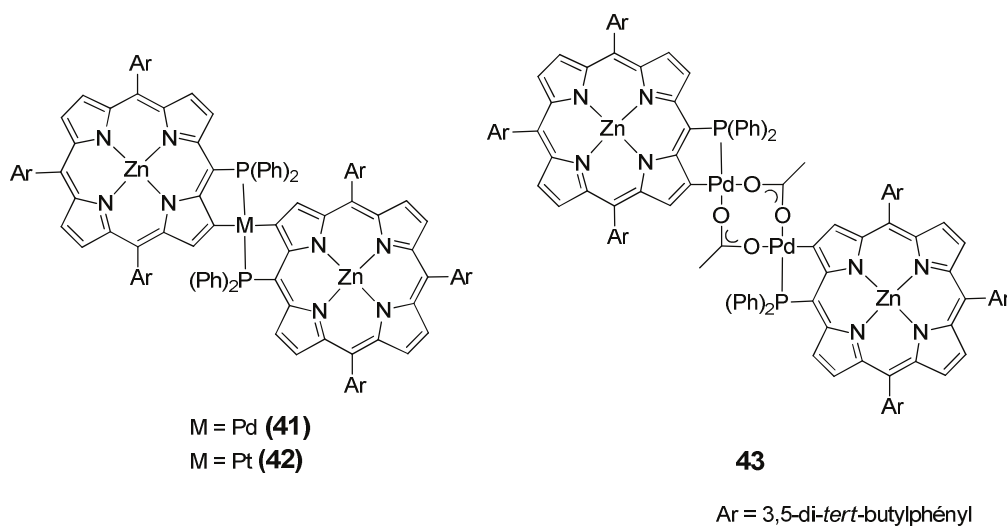


Figure 28 : Dimères synthétisés par Imahori.³⁸

41 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{\text{ox1}} = 350 \text{ mV} (2e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 600 \text{ mV} (2e^-)$	
42 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{\text{ox1}} = 310 \text{ mV} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 370 \text{ mV} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}}) = 60 \text{ mV}$
43 (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{\text{ox1}} = 420 \text{ mV} (2e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 670 \text{ mV} (2e^-)$	

Tableau 9 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des molécules **41** à **43**.

Plus récemment, Imahori a synthétisé des dimères à partir de *meso*-phosphanylporphyrine.³⁸ La complexation de la phosphine sur du palladium ou du platine ajouté à l'insertion du métal dans une liaison C(β)-H conduit à un dimère de porphyrines coplanaires (**41** et **42**) (**Fig. 28**). En jouant sur le nombre d'équivalents de palladium, un complexe de type bis- μ -acétato a aussi été obtenu (**43**). En électrochimie, les composés **41** et **42** ont montré une faible communication électronique (**Tab. 9**). La première oxydation diélectronique de **41** correspond en réalité à la superposition de deux vagues monoélectroniques. Celles-ci sont

mieux séparées pour le complexe **42**, avec une différence de 60 mV entre les deux potentiels. Aucune communication n'a pu être observée pour le complexe **43**.

Un dernier exemple illustrant l'importance des métaux dans le cadre de communications électroniques a été la synthèse de dimères connectés par des groupements pyridinyles.³⁹ Le couplage de Suzuki entre une porphyrine doublement fonctionnalisée en β par des pinacolboranes et une 2,6-dibromopyridine conduit au composé **44** (Fig. 29). La cavité générée au centre du dimère est ensuite métallée par insertion de palladium dans les liaisons C(*meso*)-H, donnant la molécule **45**. Les structures radiocristallographiques de ces deux composés ont montré que la coordination du palladium entraînait une diminution de l'angle dièdre entre les pyridines et les porphyrines, augmentant ainsi le recouvrement orbitalaire entre les quatre cycles aromatiques. Ces observations ont été confirmées par spectroscopie UV-visible, notamment par l'effet bathochrome (la bande de Soret passant de 538 nm pour **44** à 673 nm pour **45**), ainsi que par la séparation de la bande de Soret uniquement pour **45**.

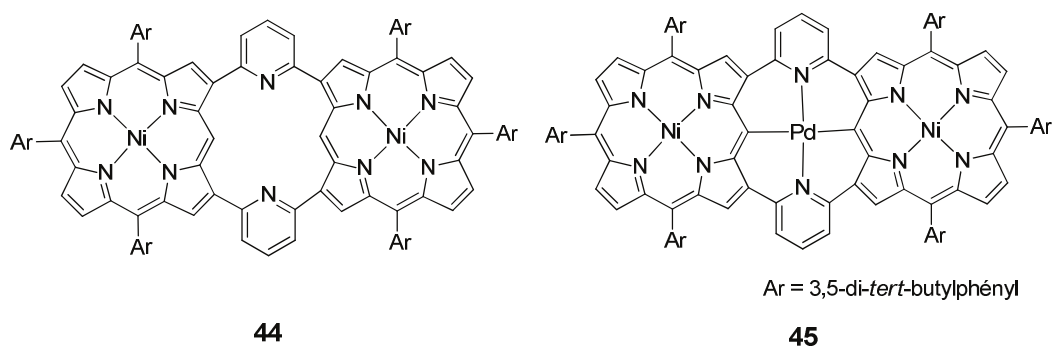


Figure 29 : Dimères de porphyrines synthétisés par Shinokubo et Osuka.³⁹

V. Conclusion

L'ensemble des exemples issus de la littérature permet de faire le bilan sur les caractéristiques nécessaires à l'existence d'une communication maximale entre deux porphyrines au sein d'un dimère :

- la délocalisation électronique est meilleure par la position *meso* que par la position β ,

- l'espaceur doit participer efficacement au recouvrement π entre les deux macrocycles, et donc ne pas se distordre face à l'encombrement induit par les substituants exocycliques,

- les porphyrines doivent être proches en termes de distance. L'éloignement diminue la communication électronique,

- la présence ainsi que la nature d'un métal au cœur de la porphyrine permettent de moduler grandement les potentiels d'oxydation et de réduction en électrochimie, ainsi que les séparations de potentiels,

- l'utilisation d'ions métalliques en tant qu'espaceurs n'empêche pas la communication interporphyrinique.

Les systèmes les plus efficaces restent tout de même les dimères fusionnés, avec un record de 440 mV pour les porphyrines de palladium triplement connectées réalisées par Osuka.

CHAPITRE I : Fonctionnalisation en *meso* d'une porphyrine par des azoles

I. Fonctionnalisation en <i>meso</i> d'une porphyrine par des groupements azotés	33
I-1. Amination en <i>meso</i> via nitration	33
I-2. Couplage de Buchwald-Hartwig en <i>meso</i>	36
I-3. Substitution nucléophile aromatique	40
I-4. Passage par une porphyrine radical cation	42
II. Couplage d'Ullmann en <i>meso</i> d'une porphyrine	43
II-1. Couplage d'Ullmann : quelques rappels	43
II-2. Synthèse de <i>meso</i> -halogéno-triaryl-porphyrines	45
II-3. Couplage d'Ullmann en <i>meso</i>	48
II-4. Double couplage d'Ullmann	51
II-5. Structures radiocristallographiques	53
II-6. Essais de couplages avec des amines et amides aromatiques	57
III. Synthèse de triazoles en <i>meso</i> via la « click chemistry »	57
III-1. « Click chemistry » : définition	57
III-2. CuAAC en <i>meso</i> d'une porphyrine	59
III-3. Formation de triazole en <i>meso</i> d'une porphyrine	60
IV. Conclusion	64

CHAPITRE I : Fonctionnalisation en *meso* d'une porphyrine par des azoles

I. Fonctionnalisation en *meso* d'une porphyrine par des groupements azotés

L'insertion de groupements amino en position *meso* d'une porphyrine entraîne des modifications des propriétés optiques et électroniques du macrocycle, notamment en raison de la présence d'un doublet non-liant sur l'atome d'azote. D'un point de vue synthétique, la nature du groupement azoté à introduire impose un choix parmi les méthodes permettant de générer une liaison C-N.

I-1. Amination en *meso* via nitration

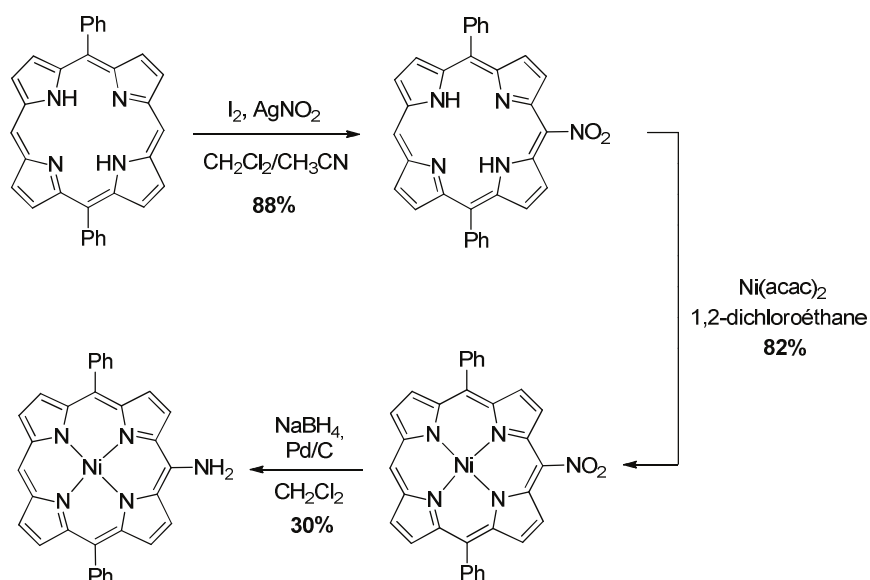


Figure 30 : Amination en *meso* décrite par Arnold.⁴⁰

La première méthode d'amination en *meso* d'une porphyrine a été reportée par Arnold,⁴⁰ en reprenant les conditions décrites par Baldwin pour les positions β .⁴¹ L'introduction d'un groupement nitro en *meso* se fait en utilisant du diiode et du nitrite

d'argent(I) avec un rendement supérieur à 80%. L'étape de réduction en groupement amino s'effectue avec un mélange de borohydrure de sodium et de palladium sur charbon avec un rendement de l'ordre de 30% pour cette porphyrine (**Fig. 30**). Au laboratoire, les rendements obtenus par cette voie ont souvent été erratiques. Une autre possibilité pour la seconde étape est d'utiliser du chlorure d'étain (II) dans un milieu acide chlorhydrique, conduisant à l'amine avec des rendements similaires, voire meilleurs.

Une application des amino-porphyrines a été la synthèse de composés permettant d'étudier des phénomènes de transferts électroniques.^{42,43,44} La réaction entre une *meso*-amino-porphyrine et une quinone possédant des fonctions anhydrides d'acides conduit à la formation d'un imide en *meso* (**Fig. 31**). Le composé obtenu constitue un système donneur-accepteur d'électrons, avec l'unité porphyrinique comme donneur et le dérivé de type quinone comme accepteur.

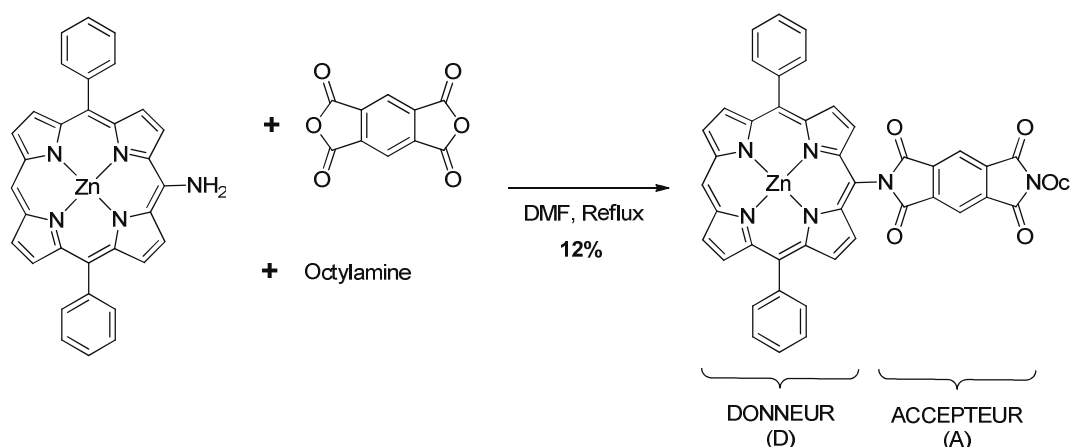


Figure 31 : Synthèse d'une porphyrine-imide par Therien.⁴²

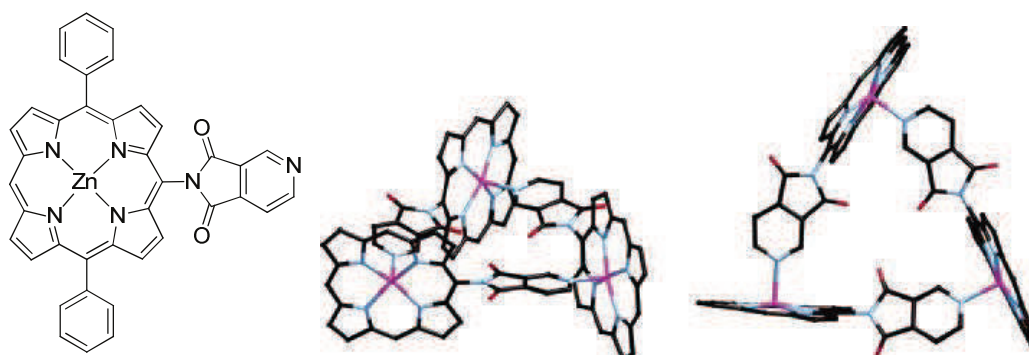


Figure 32 : Structure radiocristallographique d'un trimère de *meso*-cinchomeronimide-porphyrines de zinc (Les groupements aryles ont été supprimés pour plus de clarté).⁴⁵

Des porphyrines présentant des groupements imido en *meso* ont aussi été utilisées pour illustrer des phénomènes d'auto-assemblages par chimie de coordination.⁴⁵ L'utilisation d'anhydride cinchoméronique permet de fonctionnaliser une porphyrine de zinc avec un groupement comportant une pyridine. Le composé obtenu forme des trimères en solution, en raison de la coordination d'une pyridine sur un atome de zinc d'une autre porphyrine (**Fig. 32**).

Une autre application des amino-porphyrines a été la synthèse de dimères de porphyrines possédant une jonction de type azo en *meso*. Cette classe d'espaceur interporphyrinique serait plus efficace en termes de délocalisation électronique que des groupements insaturés comme les alcènes ou les imines. Ces derniers ont tendance à se tordre du fait de la gêne stérique induite par les protons pyrroliques, entraînant un mauvais recouvrement π entre les deux macrocycles. La formation d'une jonction azo entre une porphyrine et un phényle peut être obtenue par réaction avec du tétrafluoroborate de phényle diazonium, avec des rendements aux alentours de 25% selon la fonctionnalisation du phényle (**Fig. 33**).⁴⁶ Cependant, dans le cas d'une *meso*-amino-porphyrine, la transformation de la fonction amino en fonction azido par une réaction de type Sandmeyer ne conduit pas au dimère désiré. La synthèse de l'azo-porphyrine fût décrite par Arnold en 2007,⁴⁷ par oxydation de deux *meso*-amino-porphyrines par de l'acétate de cuivre (II) dans une mélange pyridine-toluène avec un excellent rendement de 90% (**Fig. 34**). Plus récemment, l'utilisation de chlorure ferrique comme oxydant a permis d'obtenir le même composé, avec un rendement moindre de 75%.⁴⁸

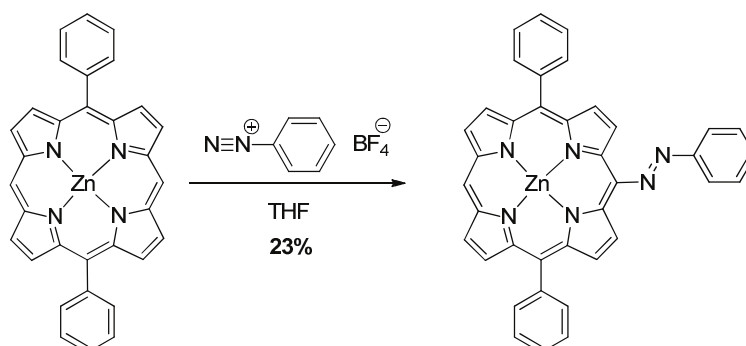


Figure 33 : Azo-porphyrine synthétisée par Anderson.⁴⁶

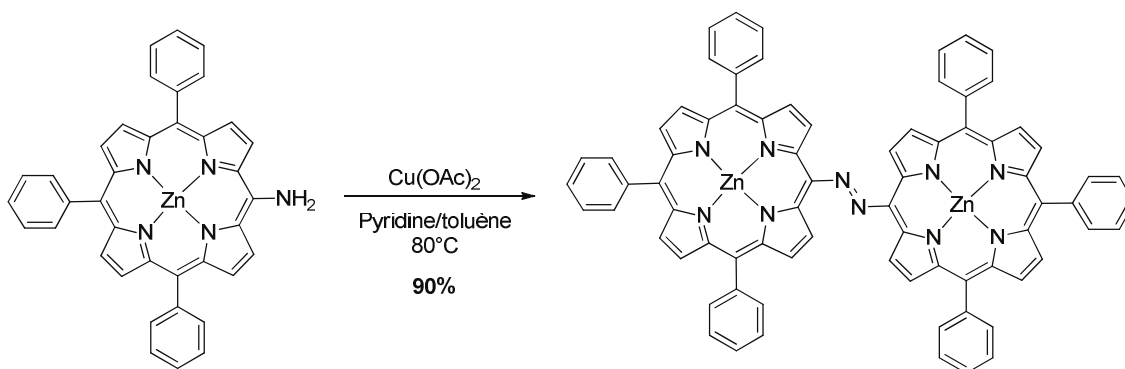


Figure 34 : Azo-porphyrine synthétisée par Arnold.⁴⁷

I-2. Couplage de Buchwald-Hartwig en *meso*

Le couplage de Buchwald-Hartwig est un couplage palladocatalysé permettant la formation de liaisons carbone-azote. Celui-ci a été développé au milieu des années 90 par les équipes de Stephen L. Buchwald et de John F. Hartwig. La motivation première de ce travail était de faciliter la synthèse de molécules à intérêts pharmaceutiques, qui contiennent très souvent des liaisons C(sp²)-N. Les seules solutions existantes à l'époque étaient soit le passage par un couplage d'Ullmann, qui n'était pas encore optimisé, soit l'utilisation de réactions de substitution nucléophile aromatique (S_NAR), mais celles-ci impliquent la réaction entre des amines avec un fort caractère nucléophile et des noyaux aromatiques très appauvris en densité électronique.

En 1994, Buchwald⁴⁹ et Hartwig⁵⁰ publient de façon indépendante une méthode de couplage catalysée au palladium entre des amino-stannanes et des bromures d'aryles afin d'obtenir l'amine aromatique correspondante, avec des rendements proches de 80%. Ces travaux sont basés sur une publication de Migita datant de 1983.⁵¹ Le problème majeur de ces conditions de couplage au palladium est l'utilisation de dérivés d'étain, difficiles à purifier et connus pour leur toxicité. Heureusement, il s'est avéré que le couplage fonctionnait très bien en remplaçant l' amino-stannane par l'amine correspondante et en employant du ^tBuONa.⁵² A l'heure actuelle, les conditions classiques de couplage de Buchwald-Hartwig entre un bromure d'aryle et une amine nécessitent un catalyseur de palladium (0) ou (II), un ligand de type diphosphine ou bien phosphine très encombrée (**Fig. 35**), ainsi qu'une base.⁵³ Il est aussi important de noter que, tout comme les sels de palladium, les phosphines employées pour ces

couplages peuvent être extrêmement chères. A titre d'exemple, le « Buchwald Biaryl Phosphine Ligand Mini Kit 1 », comprenant entre 100 et 500 mg de 9 phosphines différentes, peut être acheté pour 625 € chez Strem.

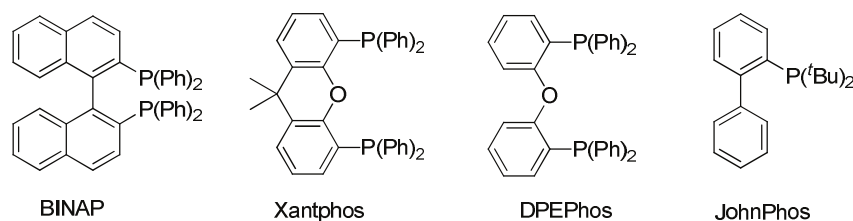


Figure 35 : Quelques exemples de phosphines employées pour le couplage de Buchwald-Hartwig.

Les couplages de type Buchwald-Hartwig en *meso* d'une porphyrine ont principalement été développés par le groupe de Zhang. Les premiers travaux publiés en 2003 relatent les couplages palladocatalysés entre une *meso*-bromo-diaryle-porphyrine et diverses fonctions azotées, telle que des amines aromatiques primaires et secondaires, des amines aliphatiques primaires ainsi que des imines, conduisant aux *meso*-amino-porphyrines et *meso*-imino-porphyrines correspondantes.⁵⁴ De la même façon, les *meso*-dibromo-diaryl-porphyrines permettent de faire des doubles couplages de Buchwald-Hartwig, générant les produits de disubstitution avec des rendements de l'ordre de 90% selon l'amine employée. La réaction est effectuée en présence de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, d'(oxydi-2,1-phénylène)bis(diphénylphosphine) (DPEPhos) comme ligand et de Cs_2CO_3 comme base. Ce dernier est préféré au tBuONa , car celui-ci génère davantage de sous-produits de réaction dû à sa basicité plus importante. La même année, le groupe de Suda a étendu le couplage de Buchwald-Hartwig aux amines aliphatiques secondaires ainsi qu'aux amides primaires et secondaires,⁵⁵ en employant du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, du rac-BINAP, du tBuONa et du 18-crown-6, avec des rendements proches des 90%. Par la suite, le groupe de Zhang a publié les réactions de doubles amidations en *meso*⁵⁶ ainsi que l'introduction de groupement azotés chiraux sur des porphyrines de cobalts afin de catalyser des réactions de cyclopropanation diastéréosélective de styrène.⁵⁷ Une alternative au couplage palladocatalysé a été proposée par Chen en 2007, avec la simple utilisation de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ et de K_2CO_3 comme agents de couplage.⁵⁸ L'idée était principalement de s'abstenir de l'utilisation de palladium et de ligands phosphines pour des raisons économiques, et de pouvoir ainsi travailler sur une plus grande échelle. Ces conditions permettent d'introduire des amines aliphatiques primaires et secondaires en *meso* avec des rendements compris entre 40 et

92%, mais ne conviennent pas pour des amines aromatiques, ce qui en fait une méthode de couplage moins efficace que le couplage de Buchwald-Hartwig.

Une des applications synthétiques de ce couplage a été la synthèse de diporphyrinyl-amines développée par Arnold en 2006.⁵⁹ Le couplage palladocatalysé entre une *meso*-bromo-triaryl-porphyrine et du sulfate d'hydrazine conduit à la *meso*-amino-triaryl-porphyrine correspondante avec un rendement de 51%. Celle-ci est mise en réaction avec la précédente *meso*-bromo-triaryl-porphyrine à nouveau en présence de palladium afin d'obtenir une diporphyrinyl-amine avec un rendement de 25% (**Fig. 36**). Dans les deux cas, le système catalytique employé est du Pd(OAc)₂, du rac-BINAP et du Cs₂CO₃. Il s'agit là du premier exemple de dimère de porphyrines connectées en *meso-meso*' par un seul hétéroatome.

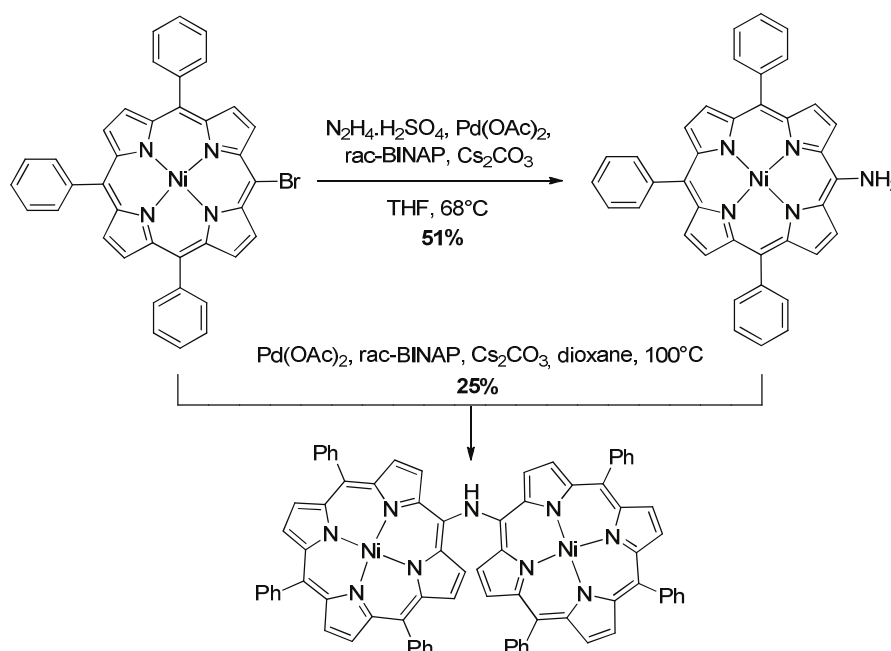


Figure 36 : Synthèse de la diporphyrinyl-amine.⁵⁹

La synthèse de ce composé ainsi que celle des dérivés *meso*- β et β - β' a été reprise récemment par notre laboratoire, afin de pouvoir procéder aux études optiques et électrochimiques de cette famille de molécules (**Fig. 37**).⁶⁰ Les rendements de couplage ont été améliorés, d'une part en utilisant une porphyrine iodée au lieu d'une porphyrine bromée et d'autre part en faisant passer le ratio BINAP/Pd de 2,8 à 1. Ces modifications ont eu pour conséquence une augmentation du rendement de la synthèse du dérivé *meso-meso*' de 25 à 56%.

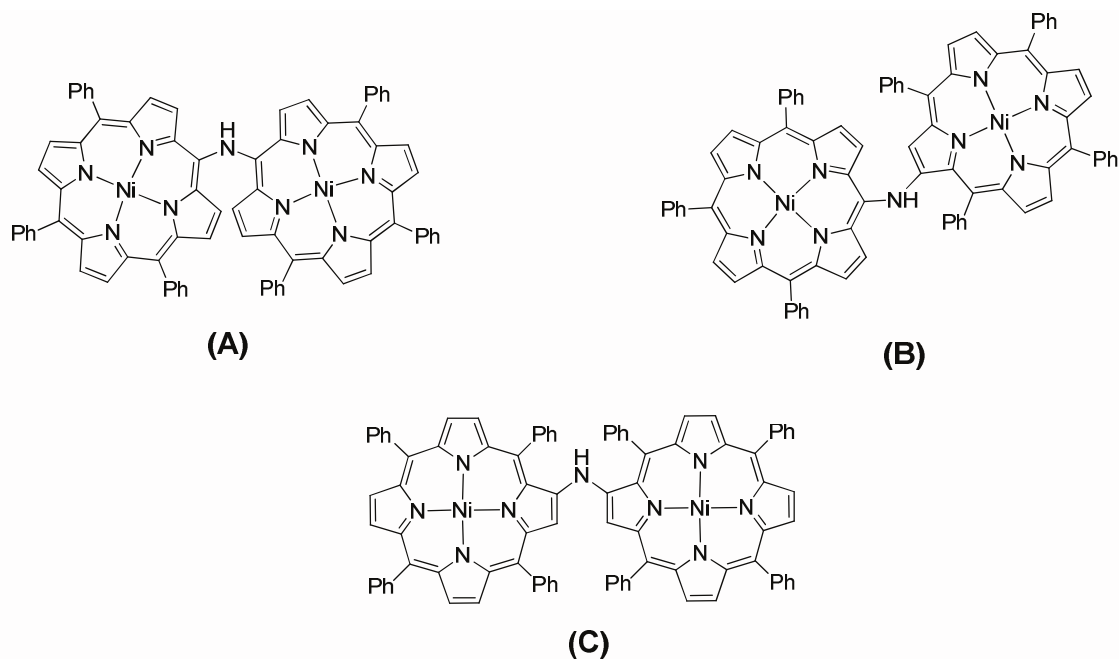


Figure 37 : Diporphyrinyl-amines *meso-meso'* (A), *meso-β* (B) et *β-β'* (C).⁶⁰

La caractérisation par spectrophotométrie UV-visible des ces composés à l'état fondamental a montré un élargissement de la bande de Soret pour l'ensemble des dimères. En voltampérométrie cyclique, quatre vagues de réductions monoélectroniques correspondant aux deux réductions des deux macrocycles ont été observées, confirmant une communication électronique entre les porphyrines. En oxydation, la première vague d'oxydation a été identifiée comme la formation d'un radical cation sur l'atome d'azote pontant, entraînant la formation d'un intermédiaire absorbant fortement dans le domaine de l'infra-rouge proche ($\lambda = 1120 \text{ nm}$; $\varepsilon = 53000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Un autre exemple similaire a été la synthèse d'une 5,15-bis(di-*p*-anisylamino)-10,20-diphényl-porphyrine par Sakamoto, dans laquelle l'introduction des deux amines aromatiques a été effectuée par un double couplage (Fig. 38).⁶¹ En voltampérométrie cyclique, la première oxydation de la molécule a lieu au niveau d'un atome d'azote en *meso*, générant comme pour les diporphyrinyl-amines une espèce « radical cation ». Cette dernière absorbe fortement dans le domaine du proche infra-rouge, avec un maximum à $\bar{\nu} = 5300 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1886 \text{ nm env.}$; $\varepsilon = 12700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pour la porphyrine base libre et $\bar{\nu} = 6140 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1628 \text{ nm env.}$; $\varepsilon = 13600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pour la porphyrine de zinc (II).

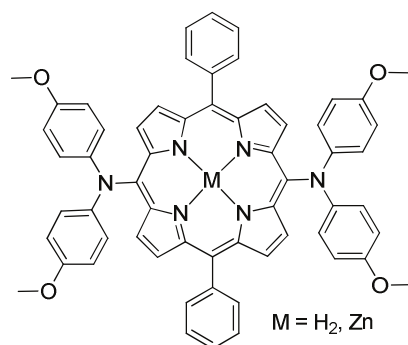


Figure 38 : 5,15-bis(di-p-anisylamino)-10,20-diphényl-porphyrine.⁶¹

I-3. Substitution nucléophile aromatique

L'introduction de groupements azotés est aussi possible par réaction de substitution nucléophile aromatique (S_{NAR}). Cette approche permet de s'affranchir du palladium, ce qui s'avère être intéressant dans des domaines tels que la chimie pharmaceutique, où l'absence de traces de métaux est souhaitée. Les S_{NAR} de *meso*-bromo-porphyrines par des amines aliphatiques primaires et secondaires ont été décrites par le groupe de Balaban (**Fig. 39**).⁶² Ces amines étant pour la plupart des liquides, les réactions sont réalisées sans solvant, avec des ratios amine/porphyrine allant de 200 à 1000.

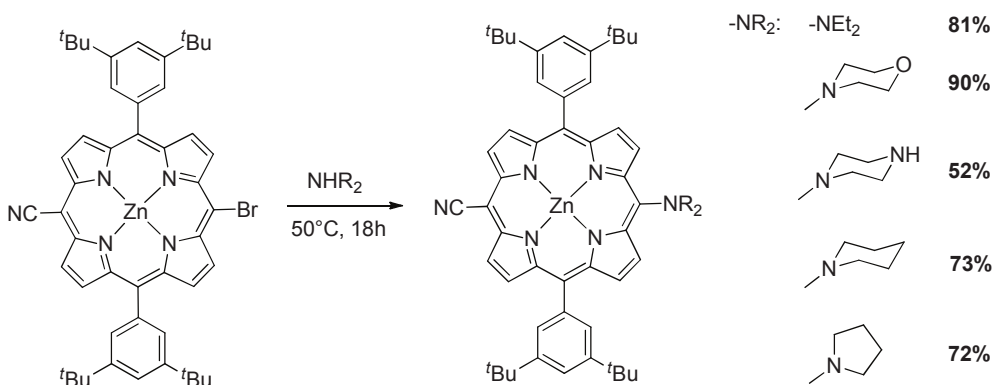


Figure 39 : Amination en *meso* par S_{NAR} avec des amines aliphatiques secondaires.⁶²

De la même façon, des doubles S_{NAR} ont été réalisées sur des 5,15-dibromo-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrines. L'insertion de deux unités morpholines en *meso* se fait avec un rendement de 49%, en utilisant un ratio morpholine/porphyrine de 1000 (**Fig. 40**).

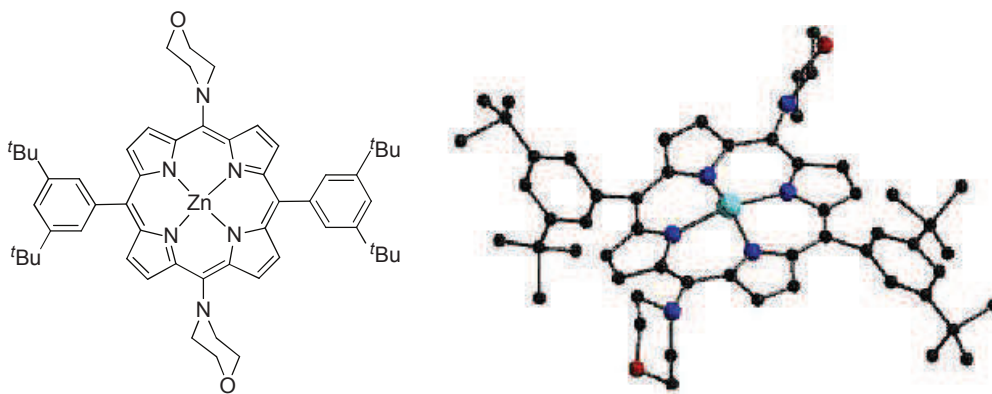


Figure 40 : (Zn)5,15-dimorpholino-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)porphyrine.⁶²

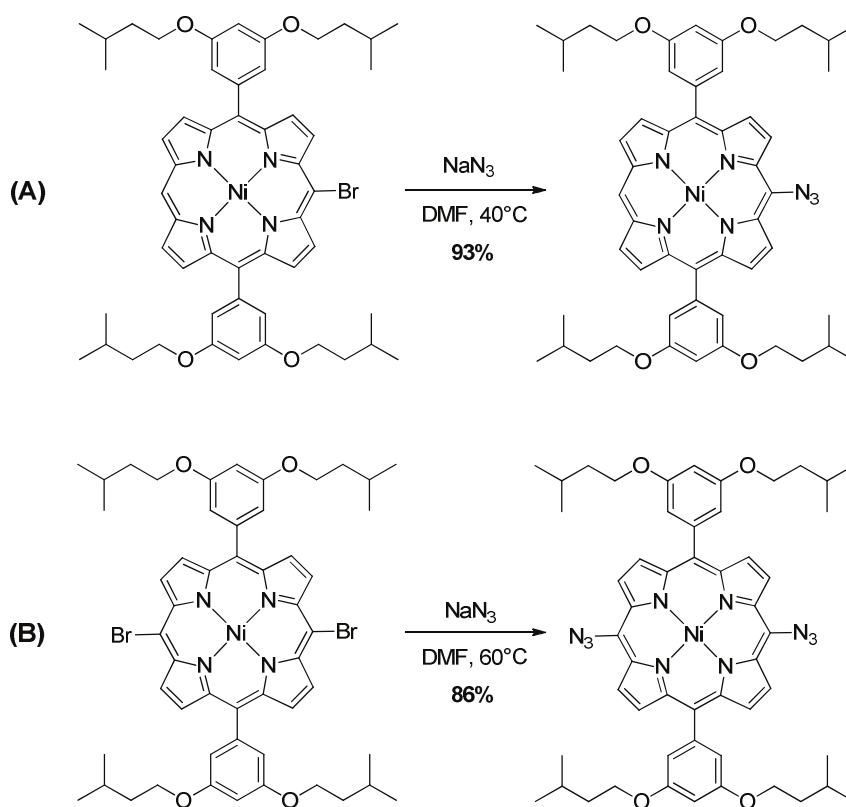


Figure 41 : Simple (A) et double (B) azidation en *meso* par $\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$.⁶³

Un autre exemple, plus récent, de $\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$ en *meso* a été publié par Yamashita et Sugiura.⁶³ L'utilisation d'azoture de sodium sur une *meso*-bromo-porphyrine dans du DMF à 40 °C conduit à la *meso*-azido-porphyrine correspondante avec de bons rendements. Il en est de même pour les doubles $\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$, permettant d'obtenir des 5,15-diazido-10,20-diarylporphyrines (**Fig. 41**).

I-4. Passage par une porphyrine radical cation

En 1979, le groupe de Smith s'est intéressé à la formation de liaisons carbone-azote en *meso* entre des octaéthyl-porphyrines et divers dérivés azotés.⁶⁴ L'idée était de passer par une porphyrine de type « radical cation », obtenue par une oxydation monoélectronique chimique, et de la faire réagir avec des nucléophiles. L'utilisation de quatre équivalents de diiode sur une octaéthyle-porphyrine de magnésium suivi de l'addition de nitrite de sodium conduit au produit mononitré en *meso*, déméthallé, avec un rendement de 84% (**Fig. 42(A)**). L'insertion de pyridinium et d'imidazole se fait à partir d'une octaéthyle-porphyrine de zinc, dont le radical cation est généré par utilisation de nitrate de thalium (III). Les rendements des deux produits de réaction sont respectivement de 45% et 7% pour le dérivé pyridinium et pour l'imidazole (**Fig. 42(B)**). Des composés similaires ont été obtenus par l'équipe de Gross, en générant, dans ce cas, l'espèce « radical cation » par électrochimie.⁶⁵

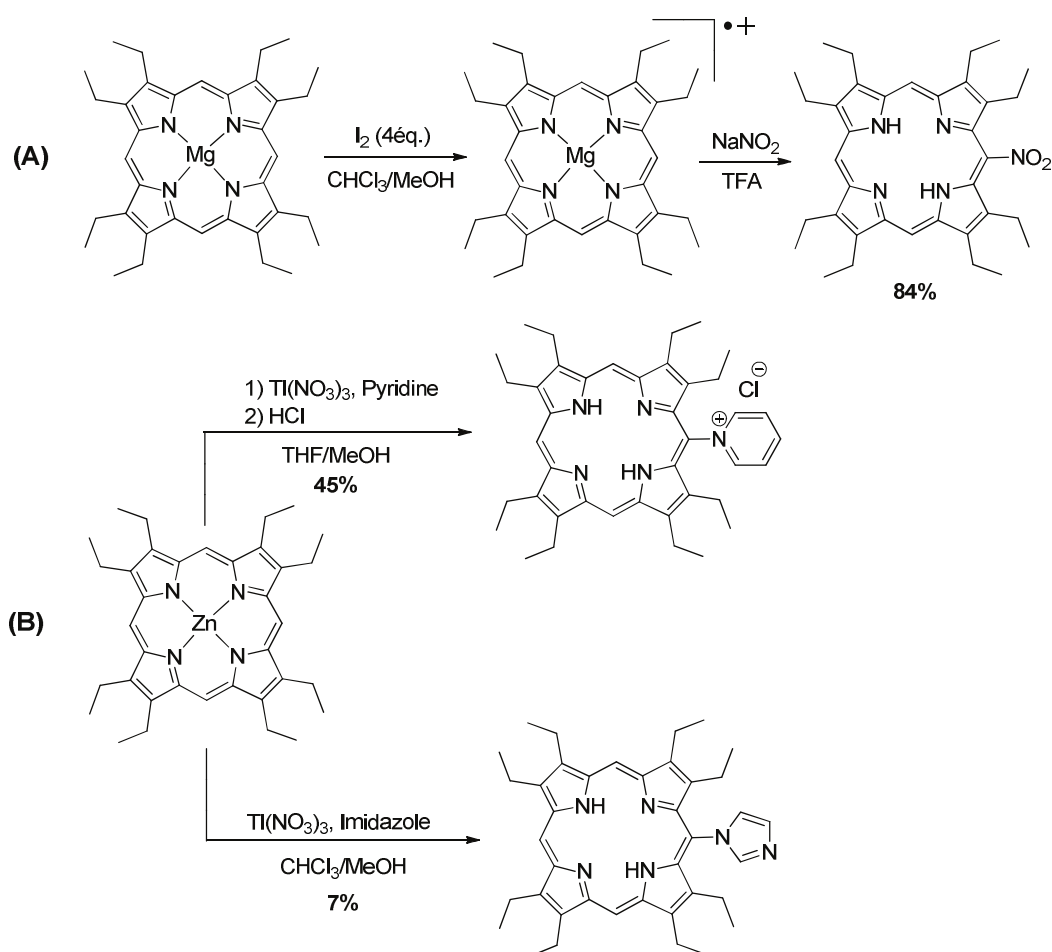


Figure 42 : Nitration (A); addition d'un pyridinium et d'un imidazole (B).⁶⁴

II. Couplage d'Ullmann en *meso* d'une porphyrine

Nous avons vu que de nombreuses approches étaient envisageables afin de fonctionnaliser la position *meso* d'une porphyrine avec des groupements azotés. Cependant, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de réactions simples permettant l'introduction d'azoles en *meso* avec de bons rendements. Le seul exemple à notre connaissance passe par la voie radicalaire, mais conduit au produit cible avec un rendement de 7%. Nous avons donc décidé de réaliser cette fonctionnalisation à partir d'halogéno-porphyrines, en utilisant comme approche le couplage d'Ullmann.

II-1. Couplage d'Ullmann : quelques rappels

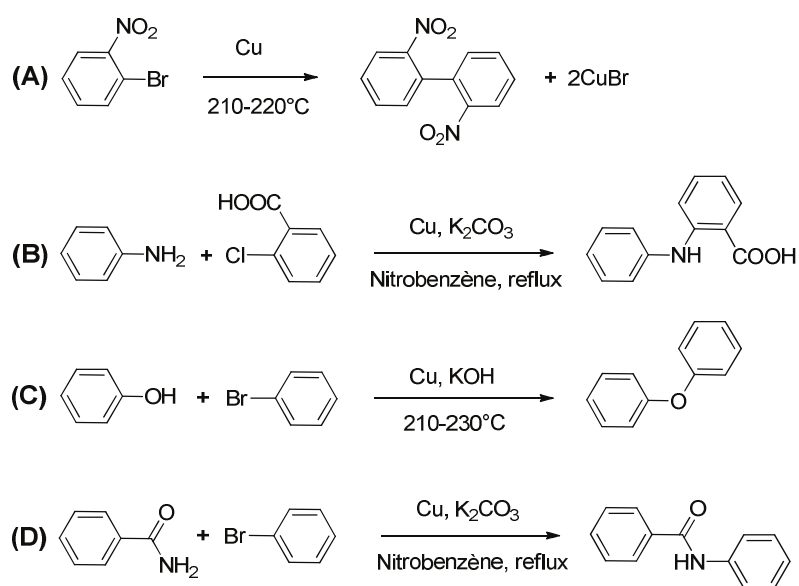


Figure 43 : Premiers couplages catalysés au cuivre.⁶⁶⁻⁶⁹

Les premiers travaux sur les réactions de couplage catalysés au cuivre datent de 1901, quand Fritz Ullmann réalise une réaction d'homocouplage entre deux bromures d'aryles. En chauffant à haute température de l'*ortho*-bromonitrobenzène et de la poudre de cuivre, du 2,2'-dinitrobiphényle est obtenu par formation d'une liaison carbone-carbone (Fig. 43(A)).⁶⁶ Deux ans plus tard, Ullmann parvient à étendre ce couplage à la formation de liaisons carbone-hétéroatome, synthétisant de l'acide 2-phénylaminobenzoïque par couplage entre de l'aniline et de l'acide 2-chlorobenzoïque (Fig. 43(B)).⁶⁷ Par la même méthodologie, Ullmann

réalise la synthèse d'éthers en 1905⁶⁸ et Irma Goldberg la synthèse d'amides arylés en 1906 (**Fig. 43(C) et (D)**).⁶⁹ Ces couplages catalysés au cuivre seront appelés par la suite « Couplage d'Ullmann » dans le cas de formation de liaisons C(aryl)-C(aryl), C(aryl)-O et C(aryl)-N(amine) et « Couplage d'Ullmann-Goldberg » dans le cas de formation de liaisons C(aryl)-N(amide).

D'un point de vue synthétique, les couplages métallocatalysés sont des outils efficaces permettant d'accéder à de nombreux composés. Pendant de nombreuses années, le couplage de Buchwald-Hartwig, couplage catalysé au palladium, a été préféré au couplage d'Ullmann à cause des inconvénients de ce dernier :

- les temps de réactions importants,
- les températures élevées incontournables (> 200°C),
- l'utilisation de cuivre en quantité stœchiométrique,
- les mauvais rendements de réactions.

Cependant, depuis la fin des années 90, un important travail de méthodologie a été effectué afin d'optimiser le couplage d'Ullmann, principalement en raison du coût du palladium. En 1998, Chan⁷⁰, Lam⁷¹ et Evans⁷² ont publié de façon indépendante des couplages au cuivre permettant la formation d'une liaison carbone-hétéroatome à partir d'acides boroniques et de dérivés aminés et phénols. Les inconvénients de ces réactions sont l'utilisation d'acétate de cuivre (II) en quantités stœchiométriques, voire en excès, et le choix limité au niveau des acides boroniques fonctionnalisés. Par ailleurs, des alternatives comme l'utilisation d'organobismuth (III)⁷³ ou d'acétate d'aryle plomb (IV)⁷⁴ ont été étudiées, mais pas approfondies en raison de la toxicité des réactifs employés.

Une avancée majeure dans l'optimisation du couplage d'Ullmann a été l'introduction de ligands bidentates dans la réaction. Ces derniers ont permis d'effectuer ces couplages avec du cuivre en quantité catalytique à des températures modérées (env. 110°C). L'un des premiers exemples a été le couplage décrit par Buchwald entre du 5-bromo-*m*-xylène et de l'imidazole en utilisant de la 1,10-phénanthroline, ce qui a permis d'augmenter le rendement de réaction de 10% à 99%.⁷⁵ Ce choix de ligand repose sur le fait qu'il est connu que des ligands de type pyridine peuvent être utilisés dans des réactions de substitutions nucléophiles assistées au cuivre afin d'en améliorer les rendements.⁷⁶ Par la suite, Buchwald a proposé des ligands

chélatants diamines,⁷⁷ Ma l'utilisation de L-Proline⁷⁸ et Taillefer a breveté des ligands de types oximes, dioximes et hydrazones⁷⁹ (**Fig. 44**). De façon générale, les couplages d'Ullmann modernes sont catalysés par du CuI, sel cuivreux peu coûteux et insensible à l'air, en présence d'un ligand chélate et d'une base, en général des carbonates alcalins, dans une vaste gamme de solvants, tels que du DMF, du DMSO ou du toluène à 110°C.⁸⁰

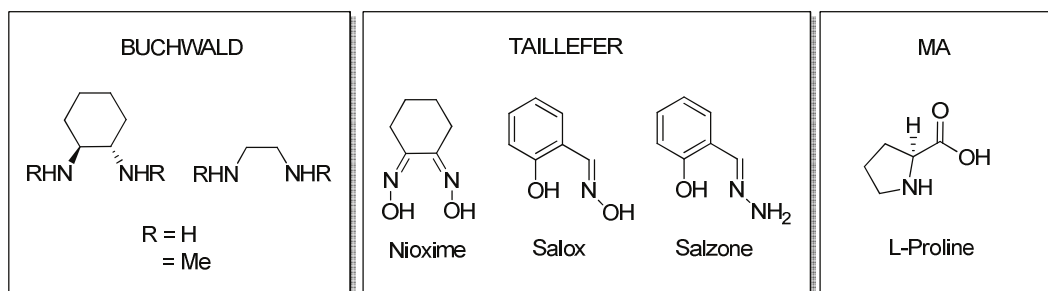


Figure 44 : Ligands développés par Buchwald, Taillefer et Ma pour le couplage d'Ullmann.⁷⁷⁻⁷⁹

II-2. Synthèse de *meso*-halogéno-triaryl-porphyrines

II-2-a. Rétrosynthèse envisagée

La synthèse de porphyrines fonctionnalisées en *meso* par des azoles implique la formation d'une liaison carbone-azote. Celle-ci peut être obtenue par un couplage entre une *meso*-halogéno-triaryl-porphyrine et un azole (**Fig. 45**). Au premier abord, cette réaction peut paraître peu évidente, puisqu'un halogène en *meso* est difficile d'accès, du fait de l'encombrement induit par les protons β -pyrroliques. De plus, les azoles sont faiblement nucléophiles de par leur aromaticité, ce qui en fait de mauvais réactifs pour des couplages. La première étape de la synthèse a été de préparer la *meso*-halogéno-triaryl-porphyrine. Deux approches ont été envisagées, selon que l'on souhaitait avoir un iode ou un brome en *meso*.

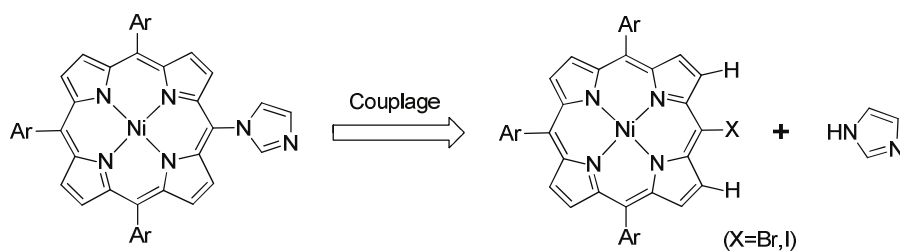


Figure 45 : Rétrosynthèse envisagée.

II-2-b. Synthèse de la *meso*-iodo-triaryl-porphyrine

La synthèse de la *meso*-iodo-triaryl-porphyrine **6** passe par la synthèse de la 5,15-ditolyle-porphyrine **3**, accessible en 3 étapes (**Fig. 46**). La réaction de pyrrole sur du thiophosgène conduit à la thione **1**, qui, une fois réduite à l'aide de borohydrure de sodium, donne le dipyrrolylméthane **2**.⁸¹ Ce dernier est condensé sur du tolualdéhyde afin d'obtenir le composé désiré **3**.⁸² Les groupements de type tolyles permettent de caractériser facilement les produits en RMN ¹H : les protons aromatiques apparaîtront sous la forme de doublets et le groupement méthyle sous la forme d'un singulet.

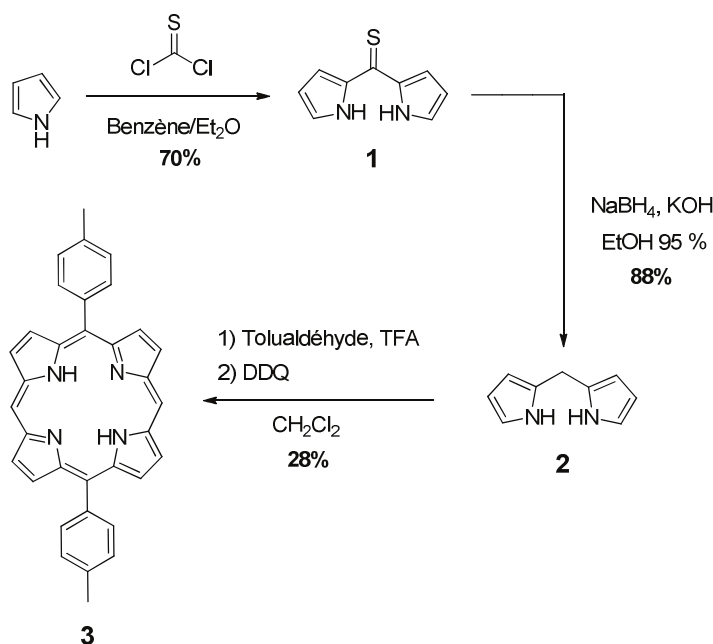


Figure 46 : Synthèse de la ditolyle-porphyrine **3**.

L'addition d'un groupement anisyle en *meso* se fait par un échange halogène-métal entre du 4-bromoanisole et du ^tBuLi, afin de générer le lithien aromatique correspondant.⁸³ Celui-ci est additionné sur la porphyrine **3** en utilisant une méthodologie analogue à celle de Senge⁸⁴ afin d'obtenir la triaryl-porphyrine **4**. L'insertion d'un groupement anisyle présente plusieurs avantages. Comme précédemment, les spectres RMN ¹H seront simplifiés au niveau de la multiplicité des signaux des protons aromatiques et on observera l'apparition d'un singulet correspondant à la fonction méthoxy. De plus, la fonctionnalisation par un anisyle permet d'augmenter la solubilité et la polarité de la porphyrine, ce qui facilite sa purification sur colonne de chromatographie. La dernière position *meso* libre est iodée à l'aide de diiode et

de PIFA,⁸⁵ conduisant au composé **5**. Finalement, une étape de métallation avec un sel de nickel (II) permet d'obtenir la porphyrine désirée **6** (Fig. 47).

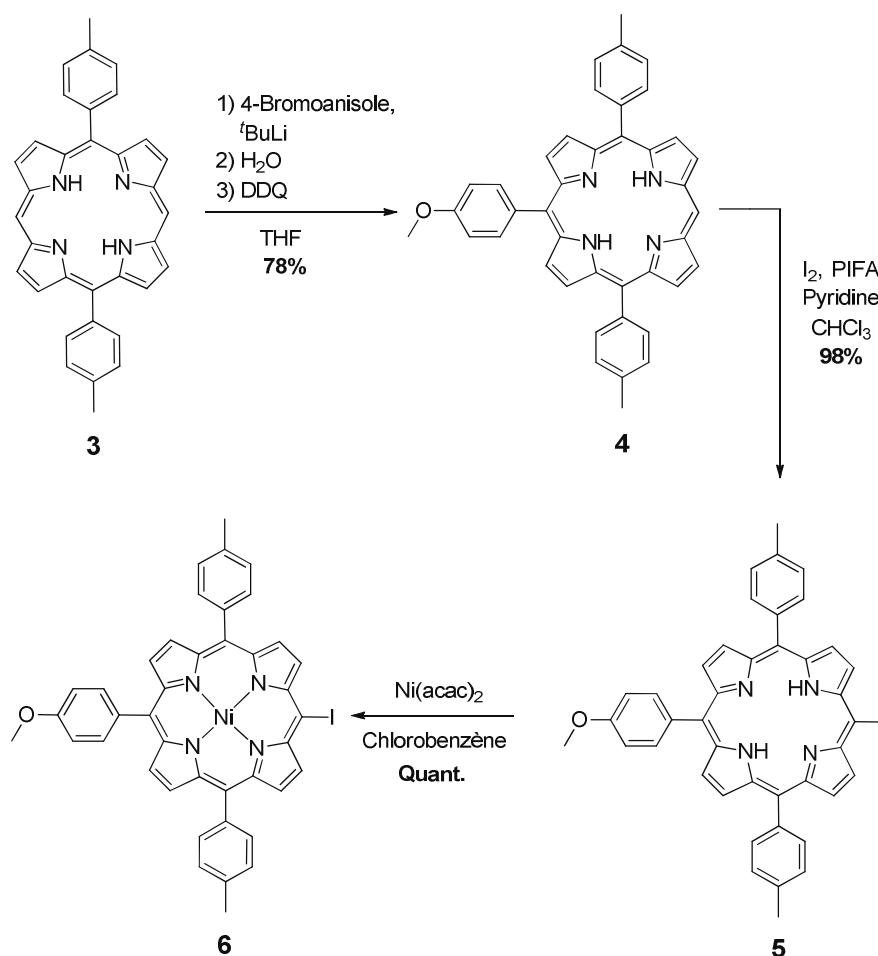


Figure 47 : Synthèse de la *meso*-iodo-triaryl-porphyrine **6**.

II-2-c. Synthèse de la *meso*-bromo-triaryl-porphyrine

Une alternative possible à la voie de synthèse vue précédemment est la formation de la *meso*-bromo-triaryl-porphyrine **9** (Fig. 48). La 5,15-ditolyl-porphyrine **3** est dans un premier temps métallée avec du nickel, puis la fonction anisyle est additionnée en *meso* par la même méthode qu'auparavant, conduisant à **8**. L'addition d'un groupement aromatique en *meso* d'une porphyrine métallée se fait avec de meilleurs rendements que dans le cas d'une porphyrine base libre, où les deux premiers équivalents de lithien servent à déprotoner le cœur porphyrinique. La dernière position *meso* libre est bromée à l'aide de *N*-bromosuccinimide, permettant d'obtenir **9**.⁸⁶ Cette méthode d'halogénéation est plus rentable que l'iodation vue précédemment, puisqu'elle permet de s'affranchir du PIFA, qui est un réactif coûteux.

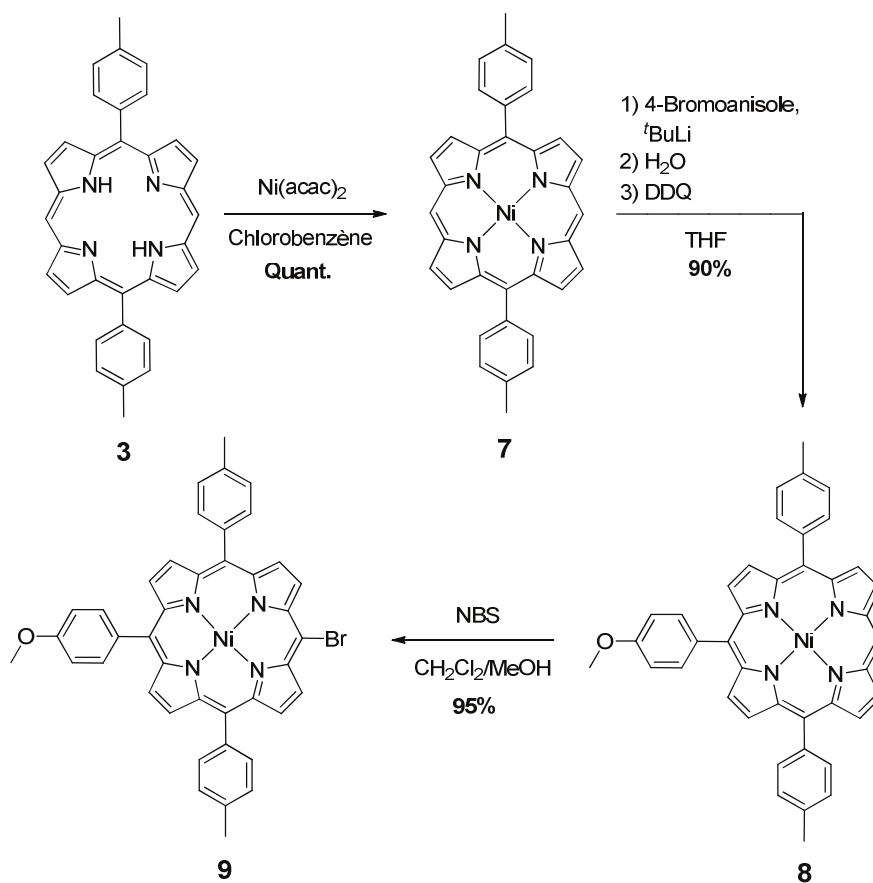


Figure 48 : Synthèse de la *meso*-bromo-triaryl-porphyrine **9**.

II-3. Couplage d'Ullmann en *meso*

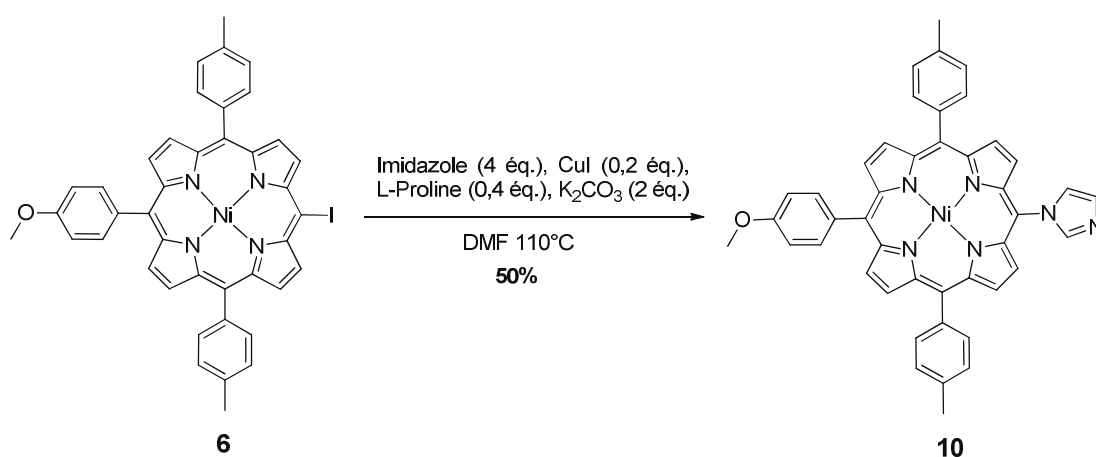


Figure 49 : Premiers essais de couplage d'Ullmann.

Les premières tentatives de couplage d'Ullmann sur la iodo-porphyrine **6** ont été réalisées dans des conditions décrites dans la littérature, en employant de l'imidazole (4 équivalents), de l'iodure de cuivre (0,2 équivalent), de la L-Proline (0,4 équivalent) et du K_2CO_3 (2 équivalents) dans du DMF à 110 °C.⁸⁷ Cette méthode conduit à la porphyrine désirée **10**, possédant un imidazole en position *meso*, avec un rendement moyen d'environ 50 % (Fig. 49).

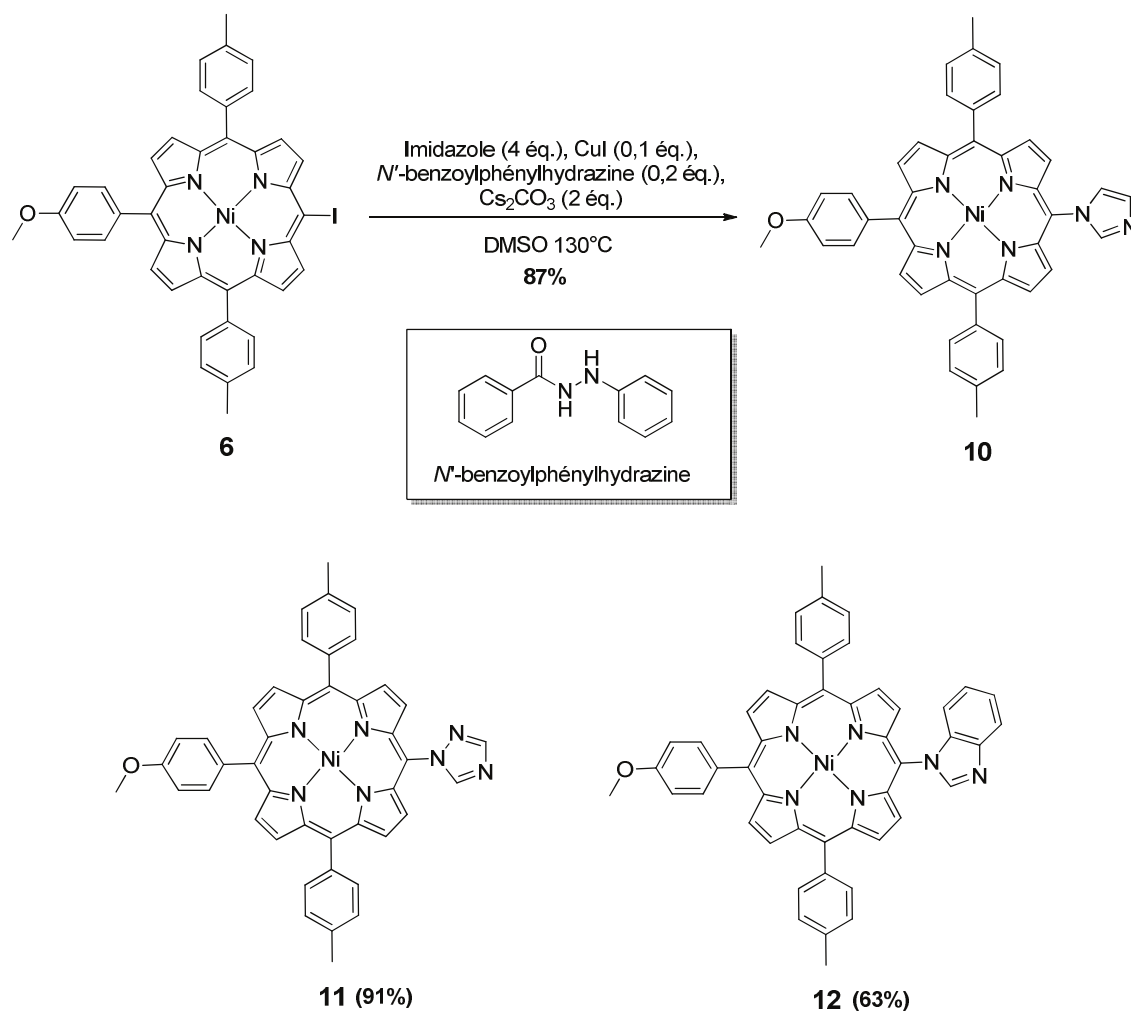


Figure 50 : Synthèse de **10**, **11** et **12** par couplage d'Ullmann.

Ce rendement a pu être amélioré en modifiant certains paramètres de réaction, comme notamment le choix de la base et du ligand. Le K_2CO_3 a été remplacé par du Cs_2CO_3 , et de la *N'*-benzoylphénylhydrazine, facilement accessible par benzylation de phénylhydrazine,⁸⁸ a été employée comme ligand.⁸⁹ Les nouvelles conditions de couplage d'Ullmann nécessitent

l'utilisation d'imidazole (4 équivalents), d'iodure de cuivre (0,1 équivalent), de *N*'-benzoylphénylhydrazine (0,2 équivalent) et du Cs₂CO₃ (2 équivalents) dans du DMSO à 130 °C. Elles conduisent à la porphyrine **10** avec un rendement de 87 %. Ces mêmes conditions ont été utilisées afin d'introduire d'autres azoles avec de bons rendements. Le couplage de la iodo-porphyrine **6** avec du 1,2,4-triazole conduit à la porphyrine **11** avec un rendement de 91 %, alors que le couplage avec du benzimidazole conduit à la formation du composé **12** avec un rendement de 63 % (**Fig. 50**). Le sous-produit majoritaire de la réaction est principalement du produit de réduction **8**.

Ces conditions de couplage ont été appliquées à la *meso*-bromo-triaryl-porphyrine **9**, dont la synthèse est moins coûteuse que celle du dérivé iodo **6**. En augmentant le nombre d'équivalents d'azoles de quatre à dix, les dérivés imidazole **10**, triazole **11** et benzimidazole **12** ont été obtenus avec des rendements de 92 %, 69 % et 76 % respectivement. De plus, ces conditions ont permis l'introduction de groupements fonctionnels plus volumineux, tels que du 2,7-diméthoxycarbazole, de la phénoxazine et de la phénothiazine, conduisant respectivement aux composés **13**, **14** et **15** (**Fig. 51**). Le faible rendement pour le composé **15** s'explique par des difficultés de purification sur colonne de chromatographie, ce composé possédant une polarité proche de celle du produit de départ **9** et du produit de réduction **8**.

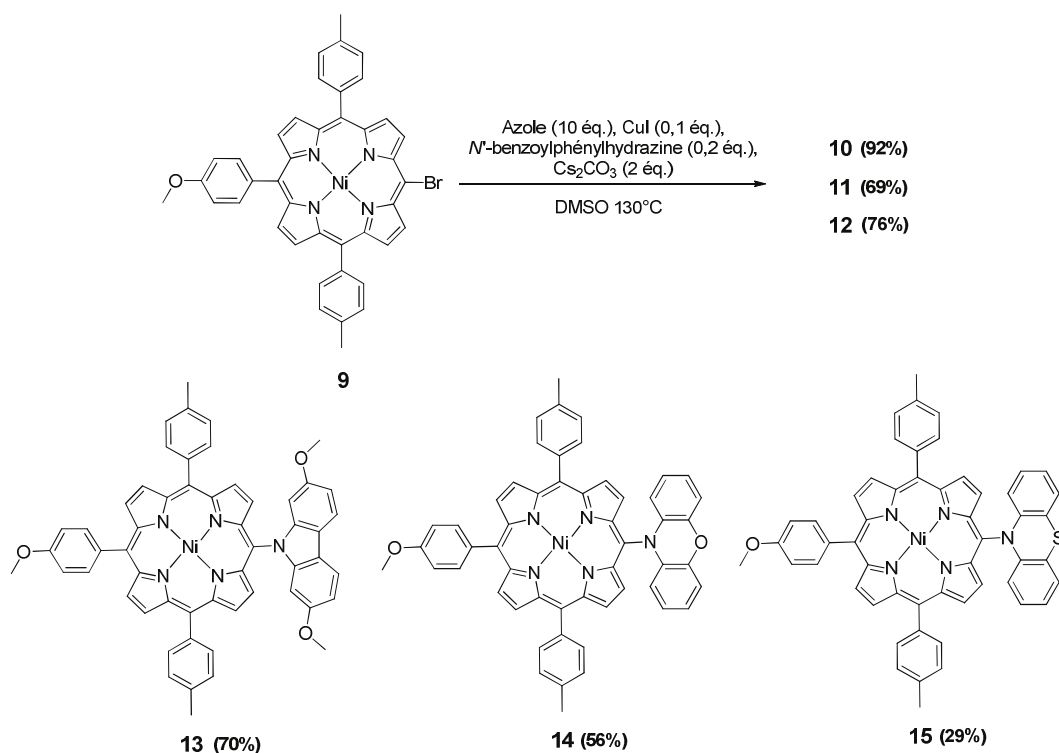


Figure 51 : Synthèse des molécules **10** à **15** par couplage d'Ullmann.

II-4. Double couplage d'Ullmann

Les conditions de couplage d'Ullmann entre une *meso*-bromo-triaryl-porphyrine et divers dérivés azotés étant optimisées, nous nous sommes intéressés à des doubles couplages d'Ullmann sur des 5,15-dibromo-10,20-diaryl-porphyrines. La dibromation⁹⁰ de la ditolyl-porphyrine **3** suivi de la métallation avec du nickel conduit au composé **16** avec un rendement de 85 % sur deux étapes. Le double couplage nécessite de multiplier par deux les équivalents de CuI (0,2 équivalents), de *N'*-benzoylphénylhydrazine (0,4 équivalent) et de Cs₂CO₃ (4 équivalents). L'imidazole étant déjà en large excès, le nombre d'équivalents reste inchangé (10 équivalents). Ces conditions permettent d'obtenir la 5,15-diimidazolyl-10,20-ditolyl-porphyrine **17** avec un faible rendement de 37 %, la mauvaise solubilité du produit entraînant des difficultés de purification sur colonne de chromatographie (**Fig. 52**).

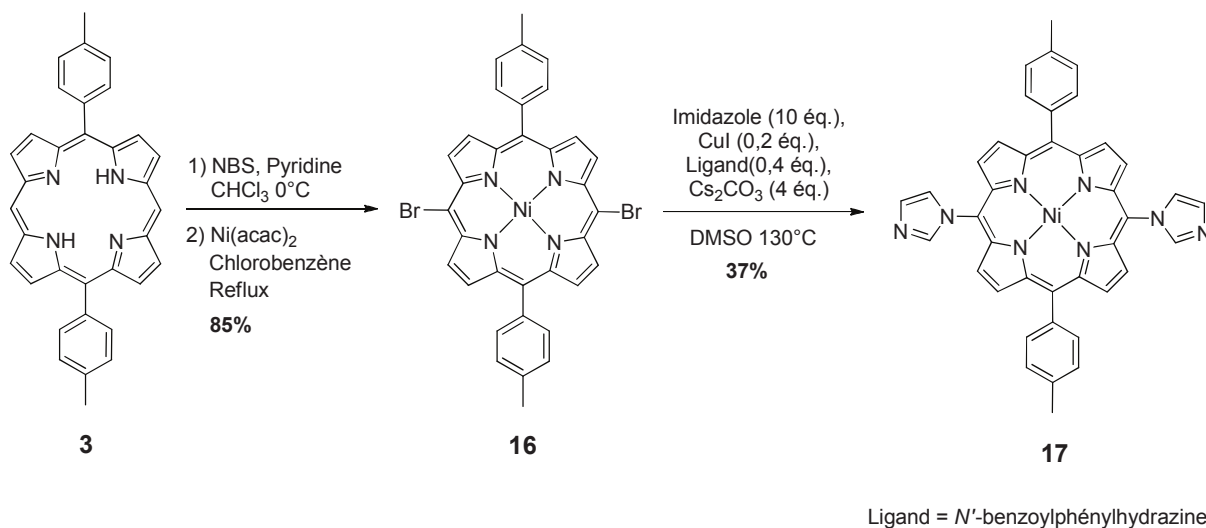


Figure 52 : Premiers essais de double couplage d'Ullmann.

Afin d'améliorer la solubilité du produit de double couplage, nous avons remplacé la ditolyl-porphyrine **3** par de la 5,15-(3,5-di-*tert*-butylphényl)-porphyrine **18**. Celle-ci est accessible en employant la même méthodologie que précédemment, à savoir la condensation de dipyrrométhane **2** avec l'aldéhyde correspondant. Les positions *meso* libres sont bromées à l'aide de NBS et la porphyrine est métallée, conduisant au composé **19**. Le double couplage est effectué dans les mêmes conditions qu'auparavant et conduit au composé **20** possédant deux groupements imidazolyles en position *meso* avec un rendement de 83% (**Fig. 53**).

De la même façon, il a été possible d'introduire en *meso* deux groupements 2,7-diméthoxycarbazole (composé **21**), phénoxazine (composé **22**) et phénothiazine (composé **23**) (**Fig. 54**). Le faible rendement obtenu pour le composé **23** s'explique par la formation de plusieurs sous-produits possédant une polarité proche de celle du produit désiré, entraînant des difficultés de purification sur colonne de chromatographie.

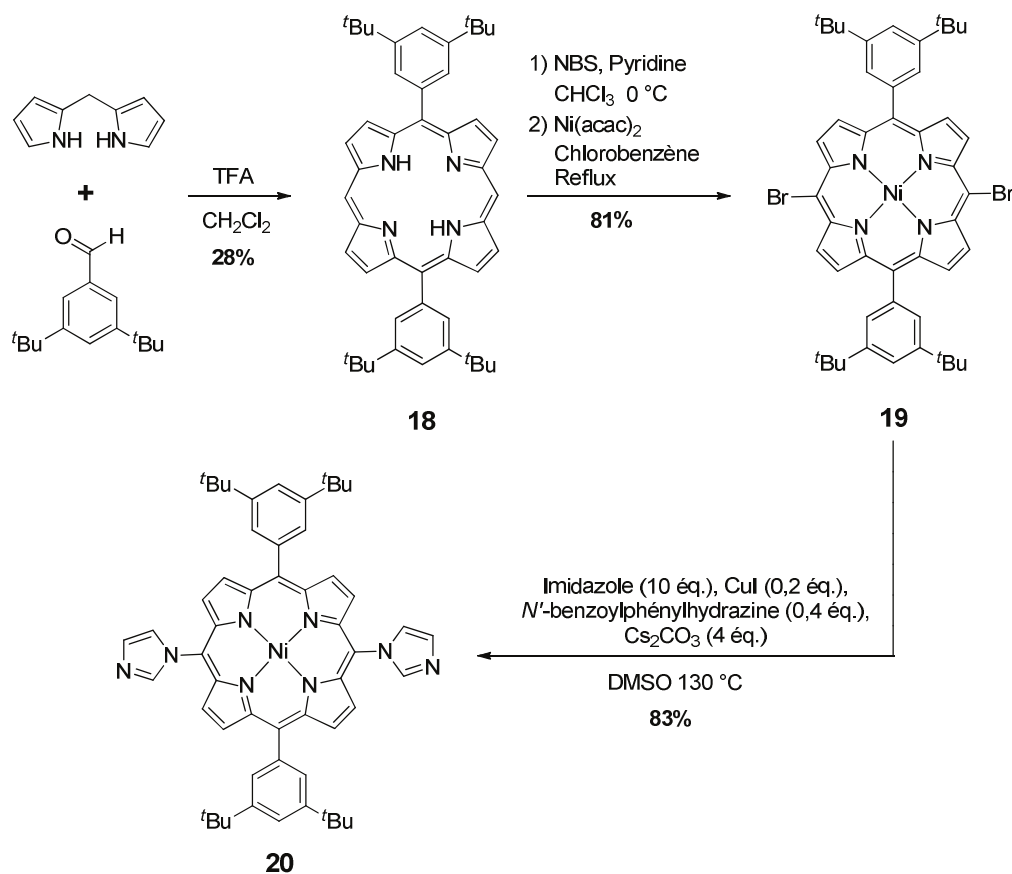


Figure 53 : Double couplage d'Ullmann optimisé

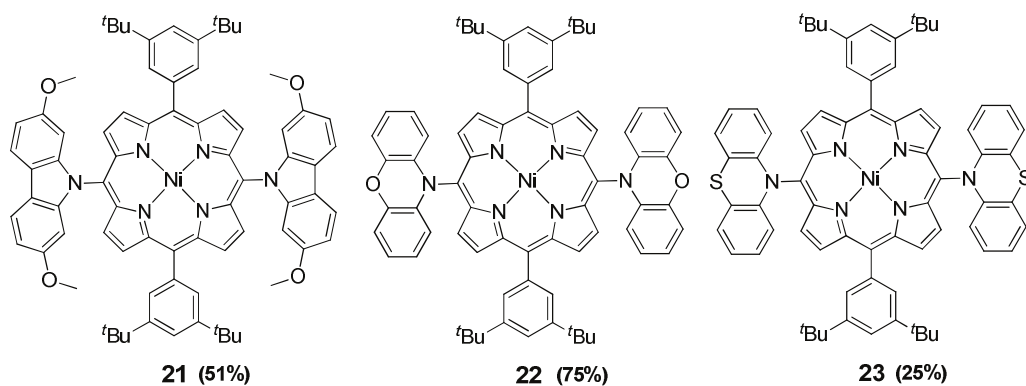


Figure 54 : Composés **21** à **23**.

II-5. Structures radiocristallographiques

L'obtention de monocristaux des composés **21**, **22** et **23** a permis de les caractériser par radiocristallographie. Les différentes structures sont présentées ci-après et ont été résolues par Lydia Brelot et Corinne Bailly (Service de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg) (**Fig. 56 à 58**). Les distances (a , b et c) et les angles (α , β , χ , δ et ε) sont expliqués ci-dessous (**Fig. 55**).

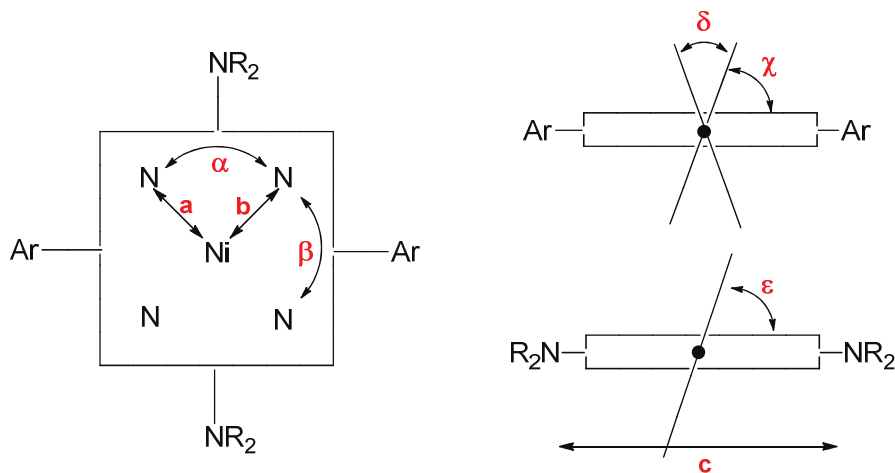
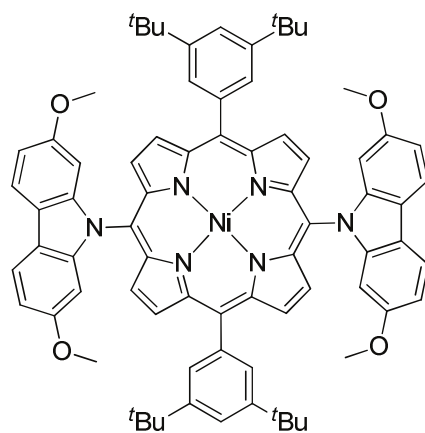


Figure 55 : Représentation schématique des composés **21** à **23**.

21	$a = 1,951 \text{ \AA}$	$b = 1,946 \text{ \AA}$	$c = 9,594 \text{ \AA}$	$\alpha = 90,78^\circ$
	$\beta = 89,22^\circ$	$\chi = 84^\circ$	$\delta = 9^\circ$	$\varepsilon = 80^\circ$
22	$a = 1,957 \text{ \AA}$	$b = 1,948 \text{ \AA}$	$c = 9,629 \text{ \AA}$	$\alpha = 90,81^\circ$
	$\beta = 89,19^\circ$	$\chi = 85^\circ$	$\delta = 6^\circ$	$\varepsilon = 70^\circ$
23	$a = 1,949 \text{ \AA}$	$b = 1,955 \text{ \AA}$	$c = 9,650 \text{ \AA}$	$\alpha = 90,66^\circ$
	$\beta = 89,34^\circ$	$\chi = 78^\circ$	$\delta = 20^\circ$	$\varepsilon = 72^\circ$

De façon générale, les structures radiocristallographiques des composés **21** à **23** montrent que le nickel(II) est carré plan et que dans chaque cas la porphyrine est plane. Les quatre angles de liaisons N-Ni-N avoisinent les 90° et les longueurs de liaisons Ni-N valent environ $1,95 \text{ \AA}$. La distance entre les azotes situés sur les positions *meso* opposées est proche de $9,60 \text{ \AA}$.

II-5-a. Composé 21



21

Chemical Formula: $C_{76}H_{74}N_6NiO_4$

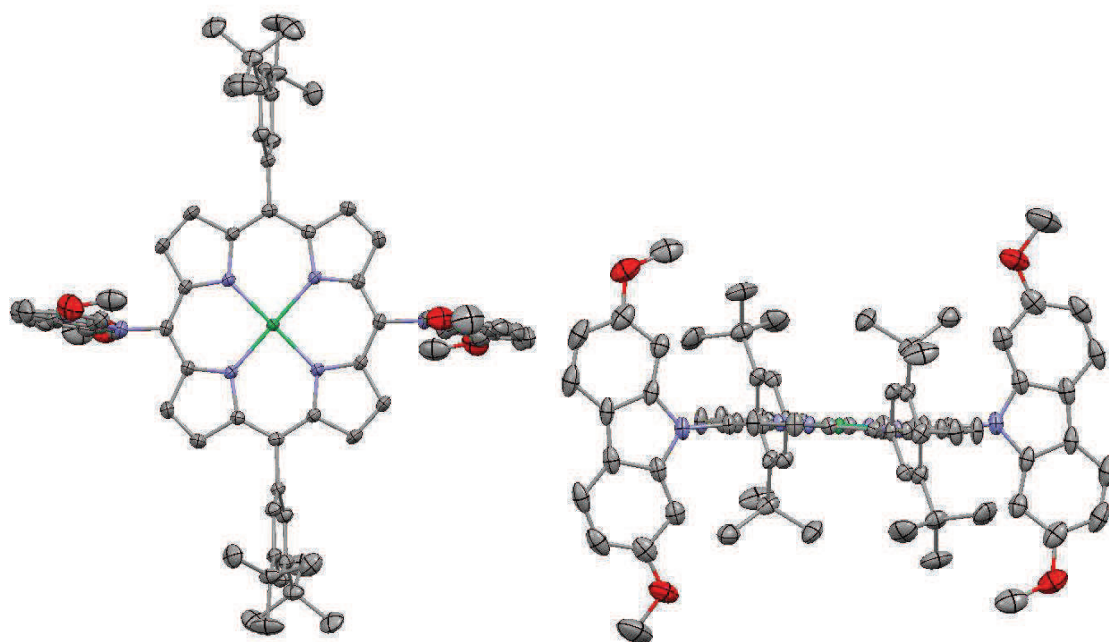
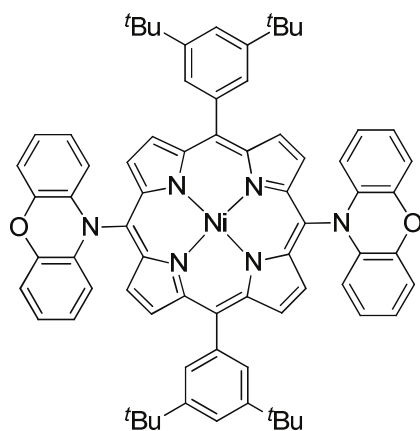


Figure 56 : Structure moléculaire de **21** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en **21**).

II-5-b. Composé 22



22

Chemical Formula: $C_{72}H_{66}N_6NiO_2 (4CHCl_3)$

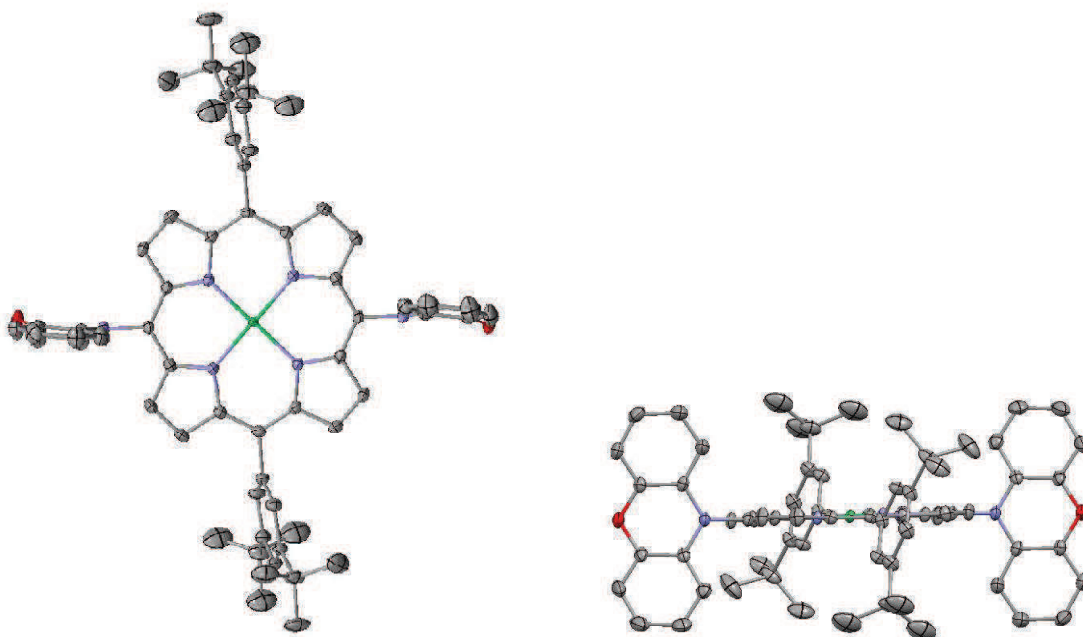
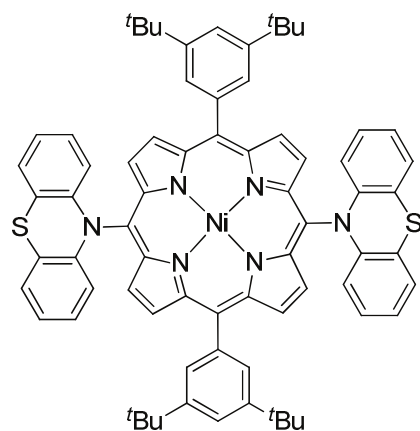


Figure 57 : Structure moléculaire de **22** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en **22**).

II-5-c. Composé 23



23

Chemical Formula: $C_{72}H_{66}N_6NiS_2 (2CH_2Cl_2)$

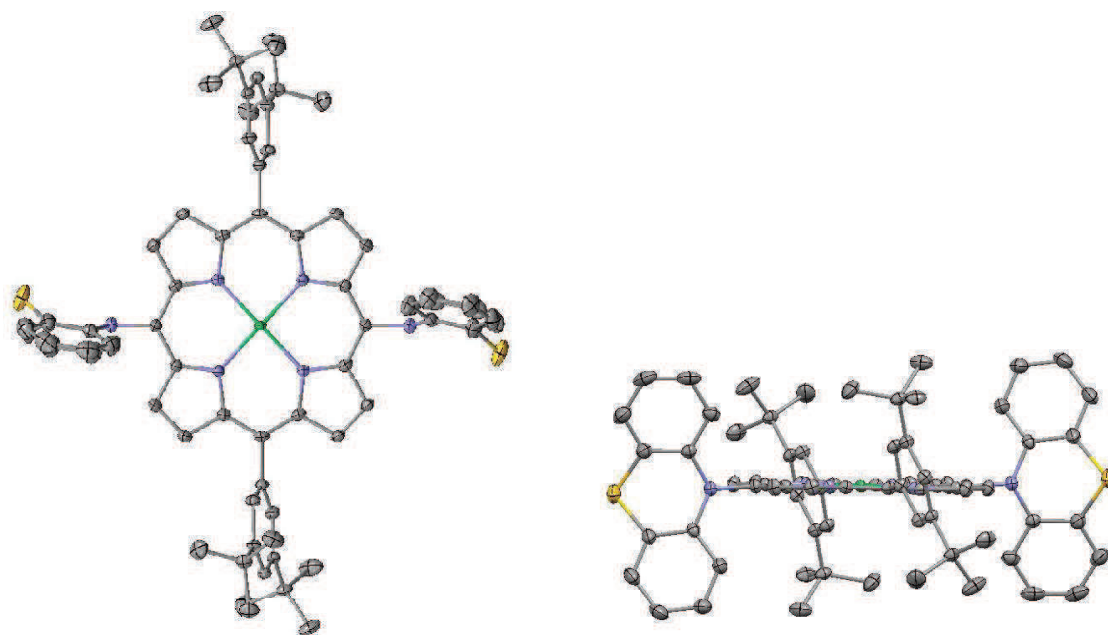


Figure 58 : Structure moléculaire de **23** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en **23**).

II-6. Essais de couplages avec des amines et amides aromatiques

Le couplage d'Ullmann étant une méthode adéquate pour insérer des azoles en *meso*, nous avons essayé d'étendre ces conditions à des amines aromatiques. Plusieurs dérivés aminés ont été utilisés, comme par exemple de la diphenylamine et de la 2-amino-aniline, mais malheureusement seul le produit de réduction **8** était observé dans chacun des cas. Le couplage a faiblement fonctionné avec de la tosylamide, donnant le produit **24** avec un rendement de 8% (**Fig. 59**). Nous avons donc conclu que nos conditions de couplage n'étaient pas adaptées pour l'insertion d'amines aromatiques en *meso*, et que le couplage de Buchwald-Hartwig mis au point par Zhang restait la meilleure méthode.

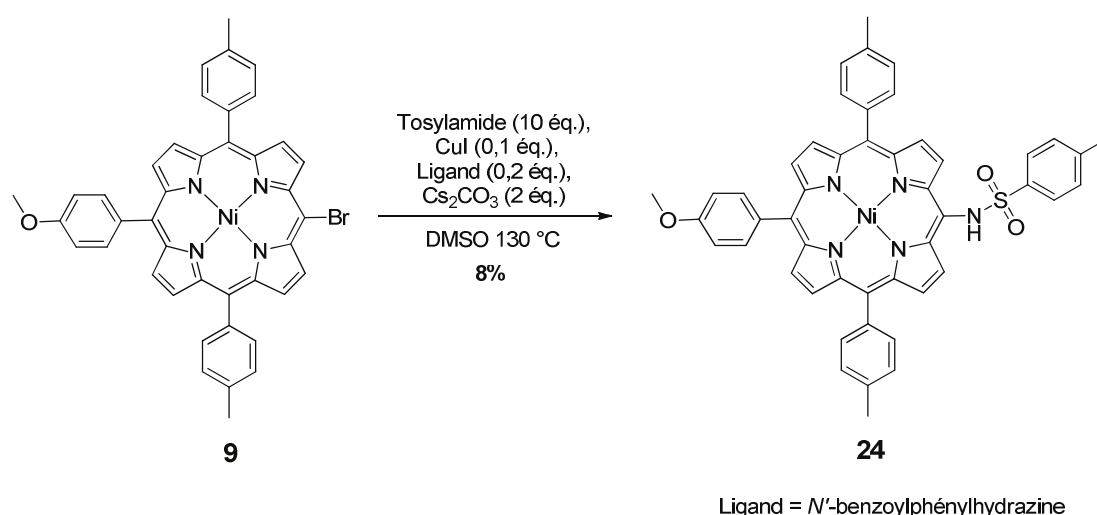


Figure 59 : Couplage d'Ullmann avec de la tosylamide.

III. Synthèse de triazoles en *meso* via la « click chemistry »

III-1. « Click chemistry » : définition

Le concept de « click chemistry », développé par K. Barry Sharpless en 2001, met en œuvre des réactions fiables et sélectives impliquant des cycles comportant des liaisons carbone-hétéroatome.⁹¹ Ces réactions doivent pouvoir s'adapter à une large palette de réactifs, générer des sous-produits inoffensifs, être stéréospécifiques et se faire dans des conditions simples, où l'oxygène et l'eau sont tolérés. De plus, les réactifs doivent être aisément

accessibles et le produit d'arrivée facile à purifier. Les exemples notables de réactions de type « click » sont à noter :

-Les ouvertures de cycles de type époxyde ou aziridine, accessible par l'époxydation ou l'aziridination de l'oléfine correspondante. L'ouverture de ces fonctions *via* une SN_2 se fait avec de bons rendements et de façon régiosélective selon le solvant employé.

-Les réactions de cycloadditions de type hétéro-Diels-Alder ou les cycloadditions 1,3-dipolaires. Un exemple est la réaction 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne, conduisant à la formation d'un 1,2,3-triazole, qui fut décrite pour la première fois en 1967 par Rolf Huisgen.⁹² L'utilisation d'azotures aliphatiques est pratique de par leur stabilité : ces groupements sont insensibles à l'hydrolyse et ont peu tendance à dimériser, ce qui permet de les fonctionnaliser tardivement dans une longue synthèse. Cependant, l'un des aspects négatifs des azotures est leur caractère explosif, ce qui a pour conséquence qu'ils sont peu employés dans des réactions à grande échelle.

-La formation d'acétals cycliques. La réaction d'un diol avec un aldéhyde ou une cétone conduit à un acétal de type 1,3-dioxolane, en général avec de bons rendements. La fonction obtenue est stable à pH physiologique et les atomes d'oxygène peuvent être impliqués dans la formation de liaisons hydrogène. Enfin, la formation d'un acétal est réversible, permettant de récupérer l'aldéhyde ou la cétone de départ.

Concernant les cycloadditions 1,3-dipolaires entre des azotures et des alcynes, un des problèmes majeurs avant 2002 était la régiosélectivité de la réaction. Deux produits étaient obtenus en fin de réaction, à savoir les triazoles 1,4 et 1,5 disubstitués avec, en général, des rapports 1/1. La solution a été l'utilisation de cuivre (I) catalytique afin de former uniquement le composé de type 1,4.⁹³ Le catalyseur peut être généré *in situ* par réduction d'un sel de cuivre (II), comme par exemple du $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, avec de l'acide ascorbique et/ou de l'ascorbate de sodium. Cette réaction est en général désigné par l'acronyme « CuAAC », signifiant « Cu(I)-catalyzed Azine-Alkyne 1,3-dipolar Cycloaddition ». Le mécanisme réactionnel validé à l'heure actuel est celui proposé par Finn en 2005 (**Fig. 60**).⁹⁴ La différence majeure entre ce mécanisme et celui proposé par Sharpless en 2002 est le passage par des intermédiaires comportant des dimères de cuivre acétylénique, confirmés par des études cinétiques.

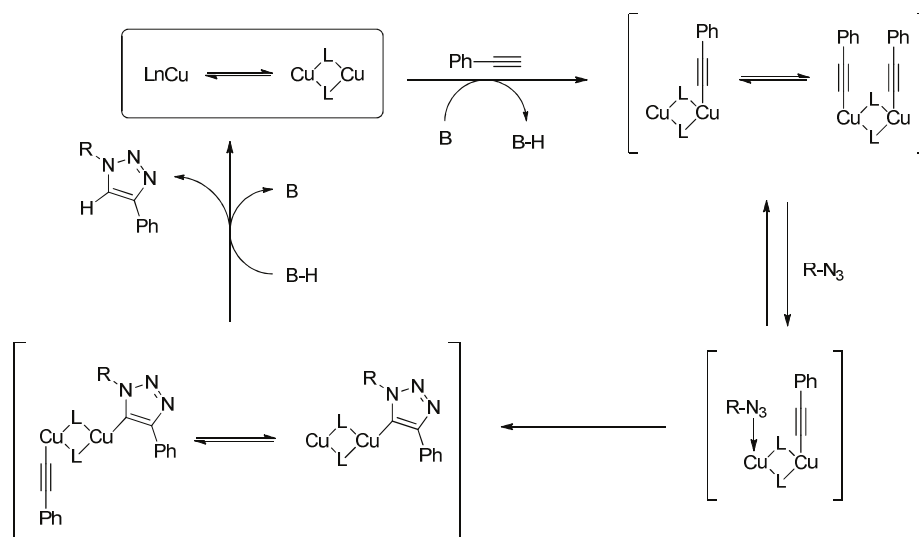


Figure 60 : Mécanisme de CuAAC proposé par Finn.⁹⁴

III-2. CuAAC en *meso* d'une porphyrine

Il existe dans la littérature plusieurs exemples de réactions 1,3-dipolaire catalysées au cuivre en *meso* d'une porphyrine.^{95,96,97,98} Par exemple, le groupe d'Odobel a, dans un premier temps, introduit un groupement azoture en *meso* par azidation d'une *meso*-amino-porphyrine, avec un rendement de 85%. Le composé synthétisé est ensuite mis à réagir avec du phényle acétylène en présence d'un sel cuivreux, conduisant à la formation d'un 1,2,3-triazole en *meso* avec un rendement de 95% (**Fig. 61**). De la même manière, la synthèse d'un dimère de porphyrines a été réalisée par réaction entre une *meso*-acétylène-porphyrine et une *meso*-azido-porphyrine, avec un rendement de 41% (**Fig. 62**).

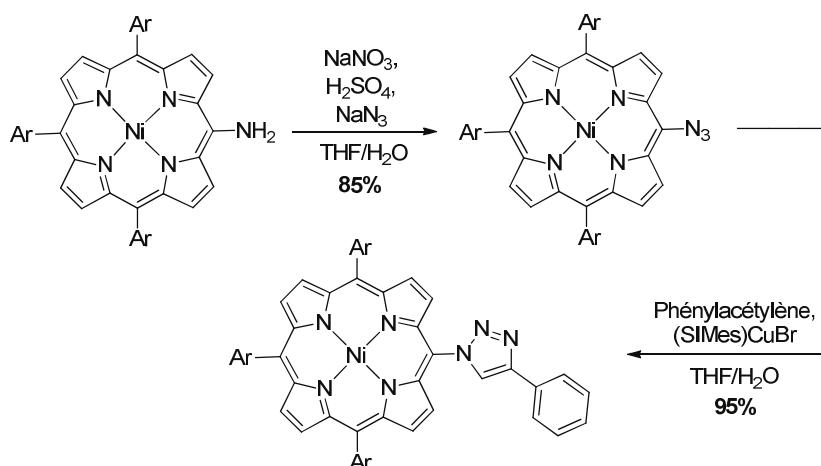


Figure 61 : CuAAC réalisée par Odobel.⁹⁵

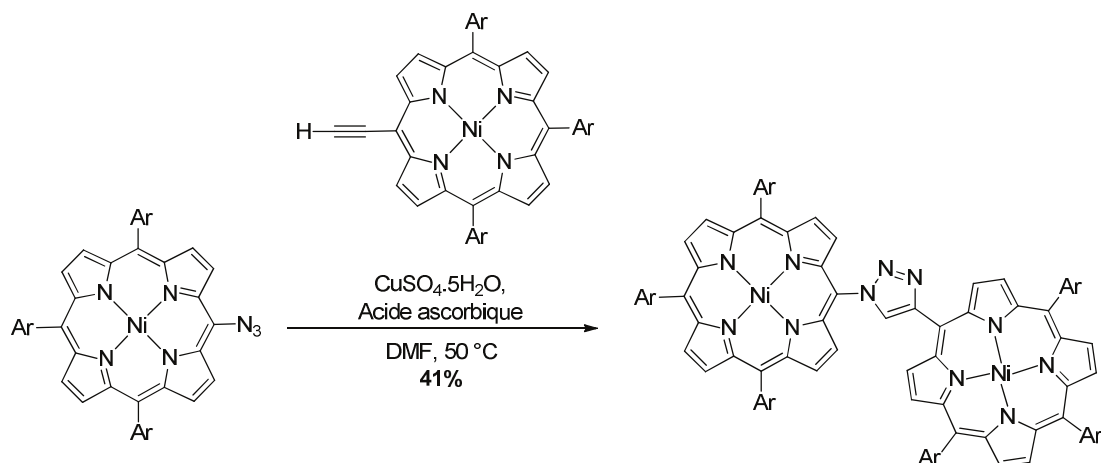


Figure 62 : CuAAC réalisée par Odobel.⁹⁵

III-3. Formation de triazole en *meso* d'une porphyrine

III-3-a. Synthèse de *meso*-triazolyl-porphyrines

La réaction 1,3-dipolaire entre des azides et des acétylènes est une autre approche possible pour fonctionnaliser la position *meso* par des azoles. La synthèse de ce type de porphyrines a été effectuée afin de pouvoir caractériser les composés obtenus en électrochimie, et ainsi les comparer aux différentes porphyrines fonctionnalisées par couplage d'Ullmann.

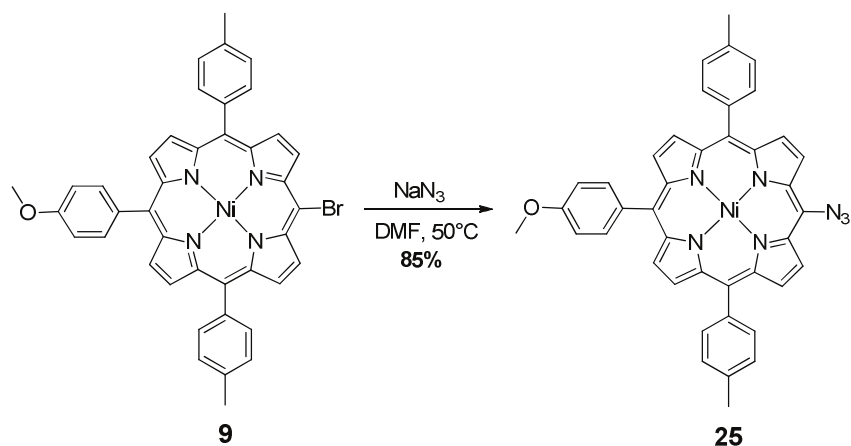


Figure 63 : Azidation en *meso* par $\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$.

L'introduction d'un groupement azido en *meso* d'une porphyrine peut se faire soit par azidation de la fonction amino correspondante, soit par $\text{S}_{\text{N}}\text{AR}$ d'un halogénure par de l'azoture

de sodium. La synthèse de la *meso*-bromo-triaryl-porphyrine **9** ayant déjà été optimisée dans le cadre des couplages d'Ullmann, nous avons logiquement utilisé la seconde méthode. La réaction de la porphyrine **9** avec de l'azoture de sodium dans du DMF à 50 °C conduit au dérivé azido **25** avec un rendement de 85% (**Fig. 63**). Ce composé est cependant peu stable à la lumière, et doit donc être réutilisé rapidement.

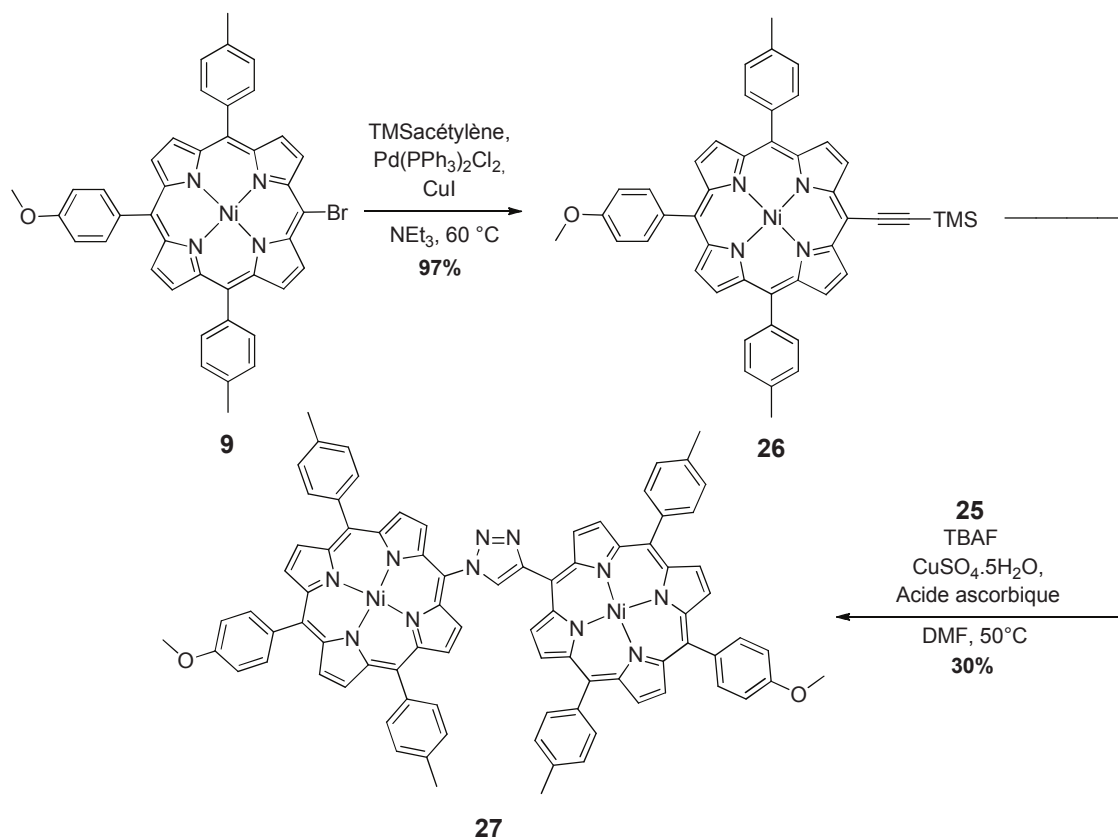


Figure 64 : Synthèse de **27** par CuAAC.

Par ailleurs, la même *meso*-bromo-triaryl-porphyrine **9** peut être utilisée dans le cadre d'un couplage de Sonogashira, afin d'introduire un groupement triméthylsilylacétylène en *meso*. Le produit **26** est obtenu avec un rendement quasi-quantitatif. Le groupement silylé est conservé, puisque la présence d'un acétylénique vrai en *meso* provoque la dimérisation du composé **26**, avec la formation d'un espaceur butadiyne. Les porphyrines **25** et **26** sont mises en réaction ensemble dans des conditions de cycloaddition 1,3-dipolaire, en utilisant un sel cuivrique réduit *in situ* par de l'acide ascorbique. Du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) est additionné afin de déprotéger le groupement silylé *in situ*, ce qui conduit au dimère **27** avec un rendement de 30% (**Fig. 64**). De la même façon, la réaction de la

porphyrine **25** avec du phénylacétylène conduit au composé **28** avec de bons rendements (**Fig. 65**).

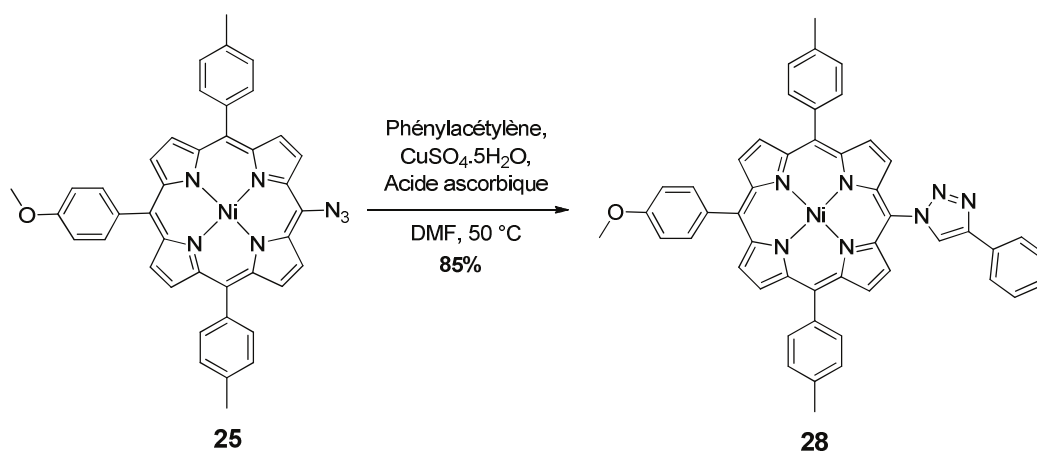
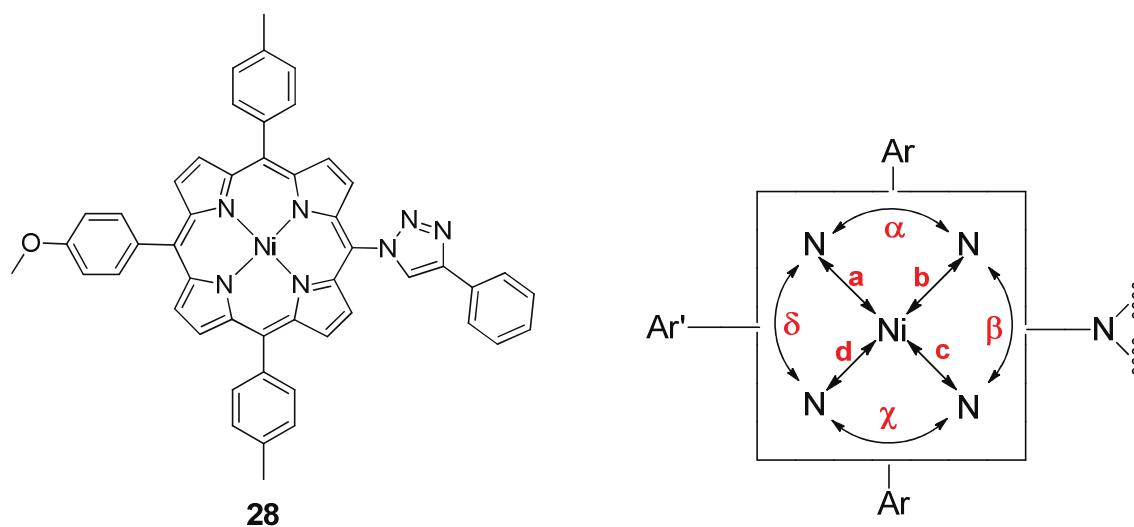


Figure 65 : Synthèse de **28** par CuAAC.

III-3-b. Structure radiocristallographique de **28**



Chemical Formula: $C_{49}H_{35}N_7NiO$

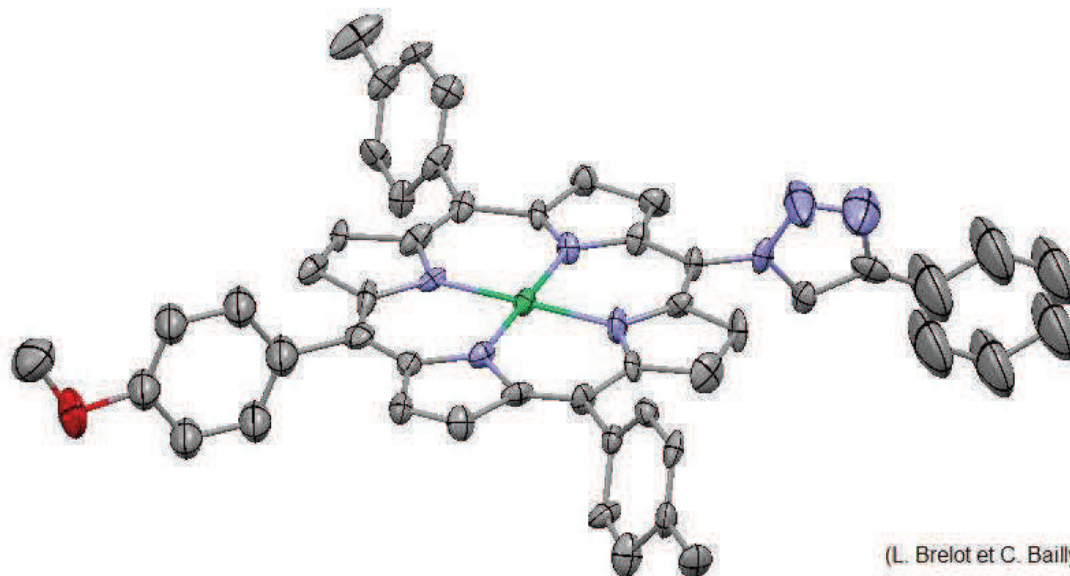


Figure 66 : Structure moléculaire de **28** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en **28**).

Composé 28	$a = 1,946 \text{ \AA}$	$b = 1,961 \text{ \AA}$	$c = 1,956 \text{ \AA}$	$d = 1,946 \text{ \AA}$
	$\alpha = 89,25^\circ$	$\beta = 90,77^\circ$	$\chi = 90,08^\circ$	$\delta = 89,90^\circ$

La structure radiocristallographique de **28** montre que le nickel(II) est carré plan et que la porphyrine est plane. Les quatre angles de liaisons N-Ni-N avoisinent les 90° et les longueurs de liaisons Ni-N valent environ 1,95 Å.

IV. Conclusion

Ces travaux ont permis de mettre au point une nouvelle méthode de formation d'une liaison C(*meso*)-N sur une porphyrine. Le couplage d'Ullmann entre une *meso*-halogéno-triaryl-porphyrine et divers azoles conduit aux composés cibles avec de bons rendements. De plus, les doubles couplages d'Ullmann permettent de fonctionnaliser en une étape deux positions *meso*, et ainsi obtenir des nouvelles molécules plus élaborées. Il n'a cependant pas été possible d'utiliser cette approche pour y introduire des amines ou amides aromatiques. La famille de composés a été enrichie par la synthèse de porphyrines fonctionnalisées par « click chemistry », générant ainsi des 1,2,3-triazoles en *meso*. Ces molécules seront caractérisées dans le cadre du chapitre III.

CHAPITRE II : Construction de dimères de porphyrines à espaceurs NHC

I. Généralités sur les carbènes	66
I-1. Les différentes catégories de carbènes	66
I-2. Propriétés générales des carbènes <i>N</i> -hétérocycliques	69
I-3. Application des NHC en catalyse.....	69
I-4. Construction d'un NHC	70
I-5. Porphyrines et NHC	72
II. Synthèse et caractérisation de bis-carbènes de porphyrines	74
II-1. Synthèse de bis-carbènes de palladium (II)	74
II-2. Structures des bis-carbènes de palladium à l'état solide.....	78
II-3. Synthèse d'un bis-carbène de rhodium (I)	80
III. Les NHC dit « anormaux » ou « mésoioniques »	81
III-1. Présentation générale	81
III-2. Synthèses de bis-carbènes « anormaux » de palladium.....	82
IV. Construction de NHC à partir de <i>meso</i>-amino-porphyrine	85
IV-1. Rétrosynthèse envisagée.....	85
IV-2. Amination en <i>meso</i>	85
IV-3. Construction d'un NHC à partir de <i>meso</i> -amino-triaryl-porphyrine.....	86
IV-4. Structure radiocristallographique du diamide 48	89
V. Conclusion	90

CHAPITRE II : Construction de dimères de porphyrines à espaceurs NHC

I. Généralités sur les carbènes

Les carbènes sont des molécules neutres comportant un carbone possédant à la fois un doublet électronique non liant et une lacune électronique : on parle alors de carbone divalent. Ce dernier pose problème par rapport à la règle de l'octet, où il est dit que le carbone doit être tétravalent pour être stable. Les carbènes peuvent exister sous deux formes, soit sous la forme singulet, soit sous la forme triplet, selon la répartition des électrons dans les orbitales du carbone (**Fig. 67**).

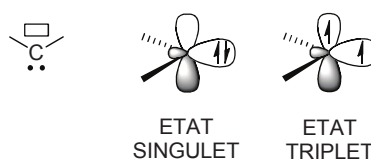


Figure 67 : Représentation d'un carbone divalent à l'état singulet et triplet.

I-1. Les différentes catégories de carbènes

Les carbènes sont généralement répartis en trois familles:

-Les carbènes de Fischer, découverts par Ernst Otto Fischer en 1964.⁹⁹ L'addition de méthyllithium et de diazométhane sur de l'hexacarbonyltungstène(0) conduit à la formation d'un complexe comportant un « méthoxy méthyle carbène » (**Fig. 68**). Ces carbènes possèdent un caractère électrophile et sont coordonnés à des métaux ayant des degrés d'oxydations faibles (Fe(0), Cr(0), Mn(0)). En terme d'applications, ces complexes peuvent être utilisés dans des réactions de type Michael ou dans la synthèse d'hétérocycles.¹⁰⁰

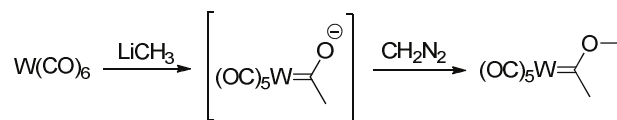


Figure 68 : Première synthèse d'un carbène de Fischer.⁹⁹

-Les carbènes de Schrock, découverts par Richard R. Schrock en 1974.¹⁰¹ L'idée était de réaliser des carbènes ne possédant pas d'hétéroatomes en α , contrairement aux carbènes de Fischer. La réaction du néopentyllithium sur du $\text{Ta}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}$ conduit au complexe carbénique orange $\text{Ta}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{CHC}(\text{CH}_3)_3]$ (**Fig. 69**). Parmi les applications les plus utiles de ces carbènes on trouve les différents catalyseurs de Grubbs¹⁰² et de Schrock,¹⁰³ employés dans les métathèses d'oléfines, ainsi que le réactif de Tebbe,¹⁰⁴ un carbène dinucléaire utilisé pour des réactions de méthylation (**Fig. 70**).

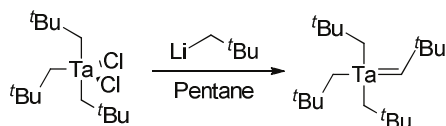


Figure 69 : Première synthèse d'un carbène de Schrock.¹⁰¹

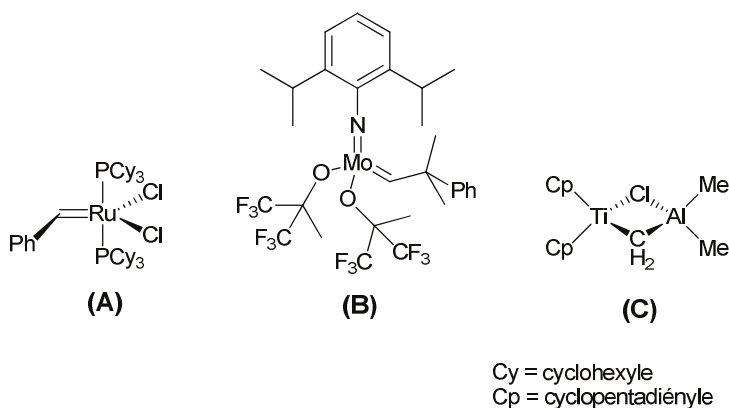


Figure 70 : Catalyseur de Grubbs première génération (A);¹⁰² catalyseur de Schrock (B);¹⁰³ réactif de Tebbe (C).¹⁰⁴

-Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont des carbènes cycliques comportant au moins un atome d'azote. Les premiers exemples de coordination de sels d'imidazolium en tant que NHC ont été publiés en 1968, avec d'une part un complexe de chrome synthétisé par Öfele,¹⁰⁵ et d'autre part un biscarbène de mercure préparé par Wanzlick.¹⁰⁶ Dans chacun des

cas, le complexe carbénique est formé *in situ* par déprotonation de l'imidazolium puis coordination sur le métal (**Fig. 71**).

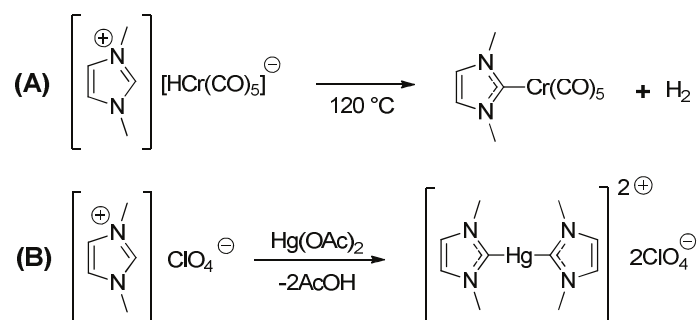


Figure 71 : Premiers complexes NHC synthésés par Öfele (A)¹⁰⁵ et Wanzlick (B).¹⁰⁶

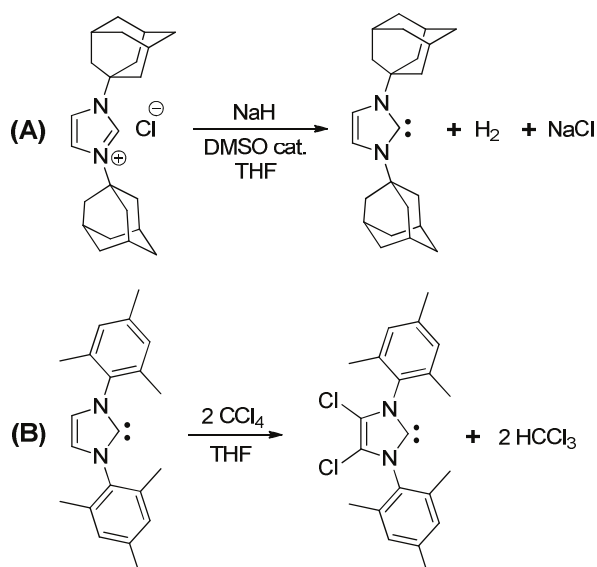


Figure 72 : Carbènes libres synthésés par Arduengo.^{107,108}

Par la suite, le défi a été de parvenir à isoler un carbène libre, c'est-à-dire un carbène non lié à un métal. Le premier exemple fut synthésé par Arduengo en 1991.¹⁰⁷ La déprotonation du chlorure de 1,3-di-1-adamantylimidazolium par de l'hydrure de sodium en présence de DMSO catalytique permet d'obtenir un carbène libre instable à l'air (**Fig. 72(A)**). Cet inconvénient fut résolu en 1997, avec la chloration d'un NHC par du CCl₄, conduisant à un carbène libre insensible à l'air pendant quelques jours (**Fig. 72(B)**).¹⁰⁸ Cette stabilisation s'explique probablement par l'effet électroattracteur des atomes de chlore, rendant le doublet carbénique moins nucléophile, et donc moins réactif.

I-2. Propriétés générales des carbènes *N*-hétérocycliques

La stabilité des NHC libres peut s'expliquer par des facteurs stériques, induits par l'introduction de groupements volumineux sur les azotes, ce qui défavorise fortement la dimérisation du carbène libre. Ce phénomène a été décrit pour la première fois par Wanzlick en 1962 (**Fig. 73(A)**).¹⁰⁹ Cette stabilité est aussi due aux interactions électroniques, notamment un effet « push-push »¹¹⁰ : d'une part la lacune électronique du carbone est stabilisée par mésomérie avec les doublets non-liants des azotes voisins, et d'autre part le doublet carbénique est stabilisé par un effet inductif-attracteur des hétéroatomes adjacents (**Fig. 73(B)**).

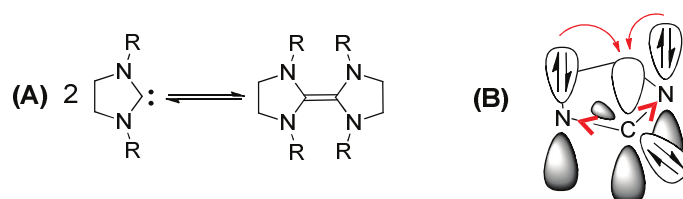


Figure 73 : Dimérisation d'un carbène libre (A); Effet « push-push » (B).

I-3. Application des NHC en catalyse

En chimie de coordination, les NHC sont des ligands présentant un caractère σ -donneur fort et un faible caractère π -accepteur, leur permettant de stabiliser divers métaux à haut et bas degrés d'oxydation.¹¹¹ En tant que ligands, les NHC peuvent servir d'analogues de phosphines, et, contrairement à ces dernières, présentent l'avantage d'être stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. L'ensemble de ces propriétés font des NHC des ligands de choix dans le domaine de la catalyse, domaine notamment illustré par les travaux respectifs de Wolfgang Herrmann¹¹² et Steven Nolan.¹¹³ On retiendra aussi l'amélioration du catalyseur de Grubbs « première génération » par la substitution d'un ligand phosphine par un NHC, conduisant au catalyseur de « deuxième génération » (**Fig. 74(A)**).¹¹⁴ Le remplacement de la phosphine par un ligand possédant un caractère plus basique a pour conséquence d'augmenter l'activité catalytique dans le cadre des métathèses d'oléfines, permettant de travailler avec des quantités moindres de catalyseur.

Un autre exemple plus récent est la synthèse de pré-catalyseurs de palladium. Le groupe d'Organ a mis au point la synthèse d'une famille de complexes de palladium (II) mono-NHC stables à l'air et présentant un ligand labile de type pyridine (**Fig. 74(B)**).¹¹⁵ L'ensemble de ces composés sont réunis sous l'appellation « PEPPSI », pour « Pyridine-Enhanced Precatalyst, Preparation, Stabilization, and Initiation », et permettent de réaliser des couplages palladocatalysés avec de bons rendements. Il a été montré que l'activité catalytique de ces complexes était influencée par l'encombrement induit par les substituants des deux atomes d'azotes : plus le métal central est protégé, meilleures seront les propriétés catalytiques du système.

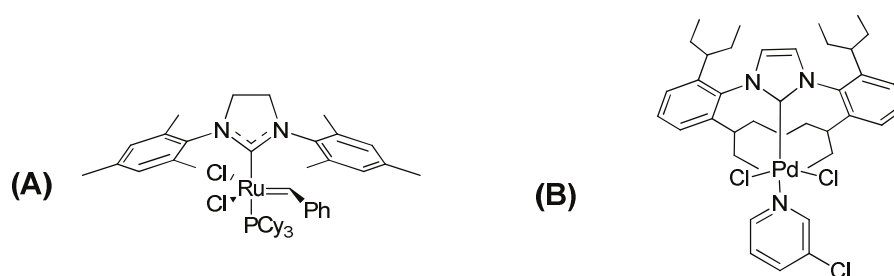


Figure 74 : Catalyseur de Grubbs deuxième génération (A);¹¹⁴ PEPPSI (B).^{115d}

I-4. Construction d'un NHC

La synthèse d'un NHC passe par un précurseur de type imidazolium. Ces derniers peuvent être générés par plusieurs méthodes, selon la fonctionnalisation désirée. L'approche la plus simple est de partir d'un imidazole qui sera alkylé par deux fois, permettant ainsi l'obtention d'un imidazolium. Selon la nature des agents alkylants employés, il est possible de générer des cations dissymétriques (**Fig. 75**).

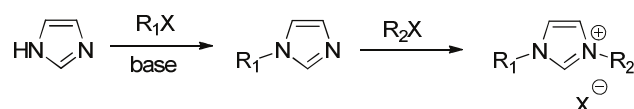


Figure 75 : Fonctionnalisation d'un imidazole par alkylations successives.

Une autre possibilité est de construire un imidazolium à partir de deux amines fonctionnalisées. A titre d'exemple, l'une des méthodes les plus connues est celle publiée par Arduengo en 1999.¹¹⁶ La condensation de deux équivalents d'amines sur du glyoxal conduit à une diimine, qui après réaction avec du chlorométhyléthyl éther forme le sel d'imidazolium (**Fig. 76(A)**). Il est aussi possible de réduire la diimine avec des hydrures afin d'obtenir la diamine correspondante, permettant ainsi de générer un sel d'imidazolium (**Fig. 76(B)**).

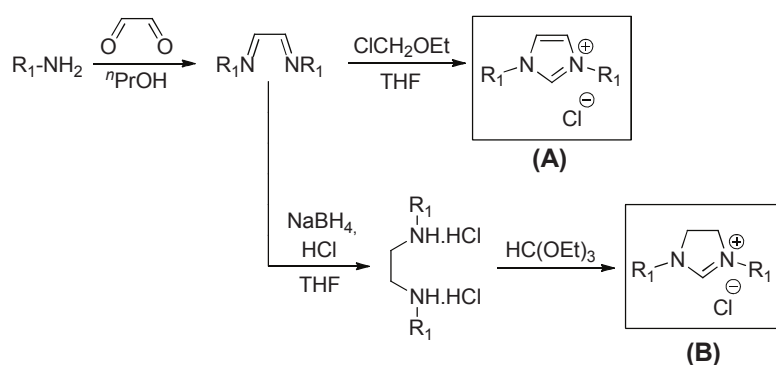


Figure 76 : Formation d'un imidazolium (**A**) ou d'un imidazolium (**B**) par condensation d'amines.¹¹⁶

Cette approche offre la possibilité de fonctionnaliser l'imidazolium au niveau des carbones C4 et C5 lorsque l'on remplace le glyoxal par une dicétone. Cependant, l'un des aspects négatifs est l'obtention d'un imidazolium symétrique. Ce désavantage peut être contourné en remplaçant le glyoxal par des réactifs tels que du chlorure de chloroacétyle¹¹⁷ (**Fig. 77**) ou du chlorure d'oxalyle¹¹⁸, qui permettent de former une diamine dissymétrique en plusieurs étapes. Il existe d'autres voies de synthèse possibles d'imidazoliums, qui ont été décrites dans des revues.¹¹⁹

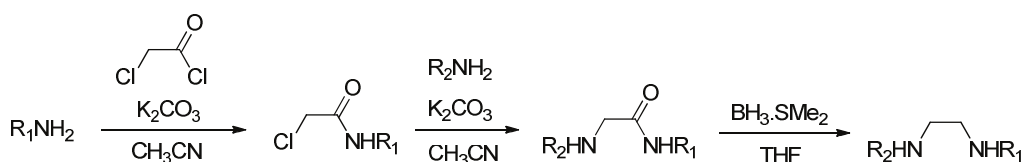


Figure 77 : Synthèse d'une diamine dissymétrique par utilisation de chlorure de chloroacétyle.¹¹⁷

I-5. Porphyrines et NHC

De nombreux exemples de porphyrines couplées à des imidazoles/imidazoliums peuvent être trouvés dans la littérature. Le groupe de Kobuke¹²⁰ (**Fig. 78(A)**) et notre groupe¹²¹ (**Fig. 78(B)**) ont réalisé des assemblages supramoléculaires de porphyrines en utilisant l'affinité zinc/imidazole, générant ainsi des fils multiporphyriniques. D'autres équipes se sont servies d'imidazoliums afin de solubiliser des porphyrines dans l'eau, pour pouvoir les utiliser dans des domaines biologiques. Une autre application intéressante de ces composés est leur utilisation dans le domaine de la thérapie photodynamique (PDT), où la porphyrine sert de photosensibilisateur pour la destruction de cellules cancéreuses (**Fig. 79(A)**).¹²² Enfin, des porphyrines de manganèse comportant des imidazoliums en *meso* ont été synthétisées afin de catalyser des oxydations de styrène dans de l'acétonitrile (**Fig. 79(B)**).¹²³

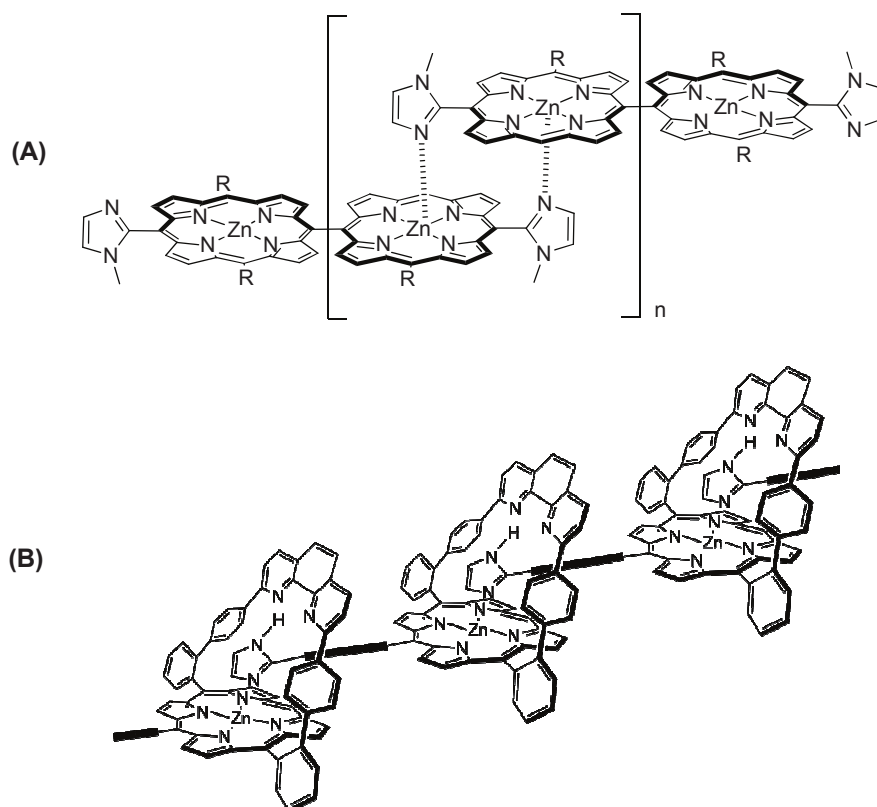


Figure 78 : Exemples d'assemblages multiporphyriniques.^{120,121}

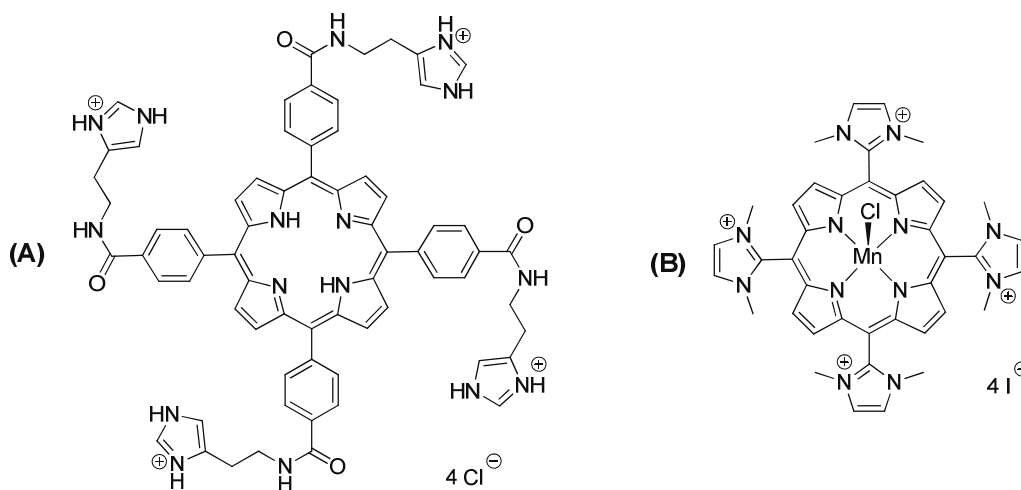


Figure 79 : Porphyrines hydrosolubles.^{122,123}

Pour ce qui est de l'application des imidazoliums en tant que NHC, il n'existe qu'un seul exemple dans la littérature de porphyrine carbénique.³⁷ Le groupe de Richeter a construit en plusieurs étapes un groupement imidazole directement fusionné en β,β' d'une tétraaryle porphyrine (**Fig. 80**). Dans un premier temps, une position β -pyrrolique est nitrée, puis la position β' adjacente est aminée par du 4-amino-1,2,4-triazole.¹²⁴ Le groupement nitro est ensuite réduit à l'aide d'hydrures, suivi des additions successives d'acide formique et de TFA afin de former l'imidazole fusionné en β,β' . Ce dernier est ensuite doublement alkylé en milieu basique afin de générer le sel d'imidazolium correspondant.

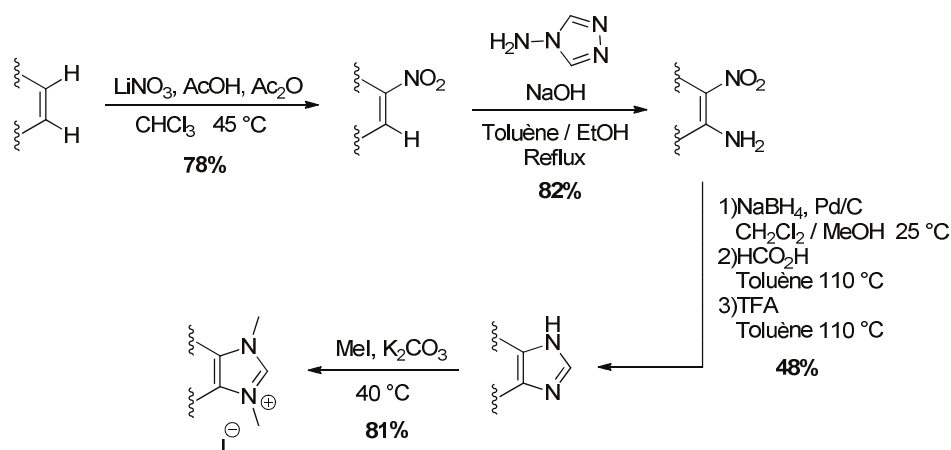


Figure 80 : Synthèse d'un imidazolium fusionné à une porphyrine en β,β' .³⁷

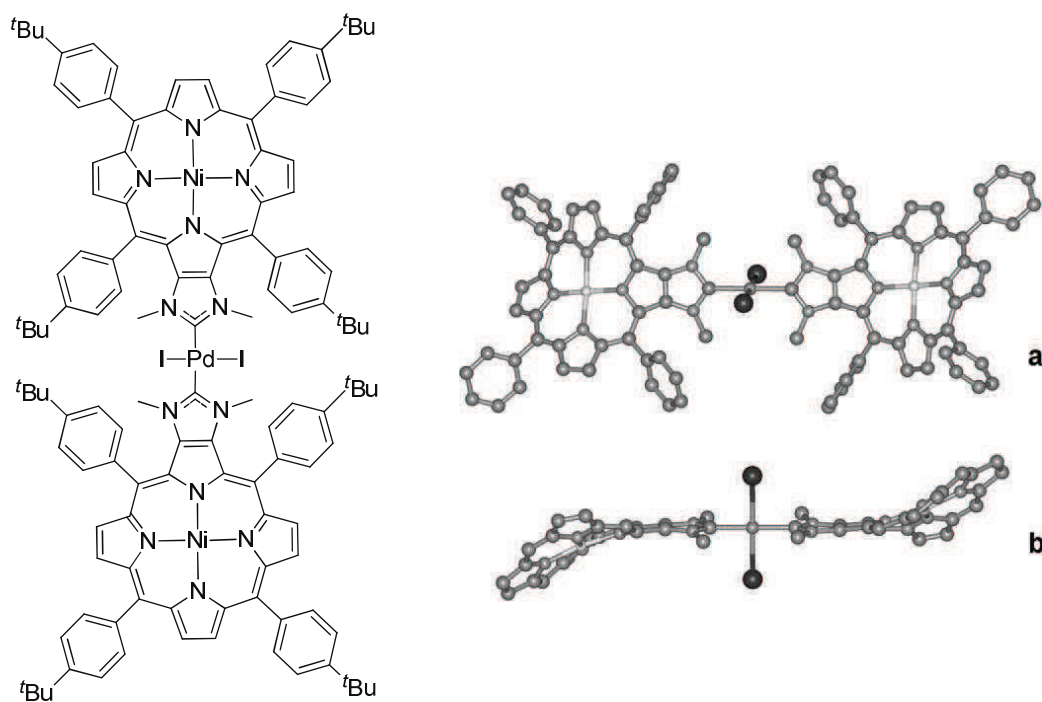


Figure 81 : Structure radiocristallographique du bis-carbène de palladium. (les groupes $t\text{Bu}$ ont été omis pour plus de clarté)

La complexation de l'imidazolium sur de l'acétate de palladium (II) conduit à un bis-carbène *trans* (**Fig. 81**). La distance Pd-C est d'environ 2,03 Å, ce qui correspond aux longueurs mesurées généralement dans le cas de bis-carbènes de palladium (1,99 Å).¹²⁵ Un aspect intéressant de ces carbènes est que leur caractère basique peut être modulé en fonction du pH : dans le cas de porphyrines non métallées, la protonation de la base libre entraîne un appauvrissement en densité électronique du carbène, le rendant moins nucléophile.¹²⁶

II. Synthèse et caractérisation de bis-carbènes de porphyrines

II-1. Synthèse de bis-carbènes de palladium (II)

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible d'introduire des imidazoles en *meso* d'une porphyrine *via* un couplage d'Ullmann. Cette fonctionnalisation s'effectuant par la formation d'une liaison C-N, elle rend accessible le carbone carbénique de l'imidazole.

Il serait donc envisageable d'utiliser nos porphyrines fonctionnalisées comme NHC très encombrés.

L'alkylation de la porphyrine **10** avec de l'iodobutane conduit à l'imidazolium **29**. Cet agent alkylant a été choisi pour sa température d'ébullition élevée, permettant de chauffer le milieu réactionnel à des températures supérieures à 100 °C, ainsi que pour ses signaux caractéristiques en RMN ^1H , facilitant la caractérisation du produit. Le composé **29** a ensuite été mis en réaction avec de l'acétate de palladium (II), conduisant au bis-carbène **30** (Fig. 82).

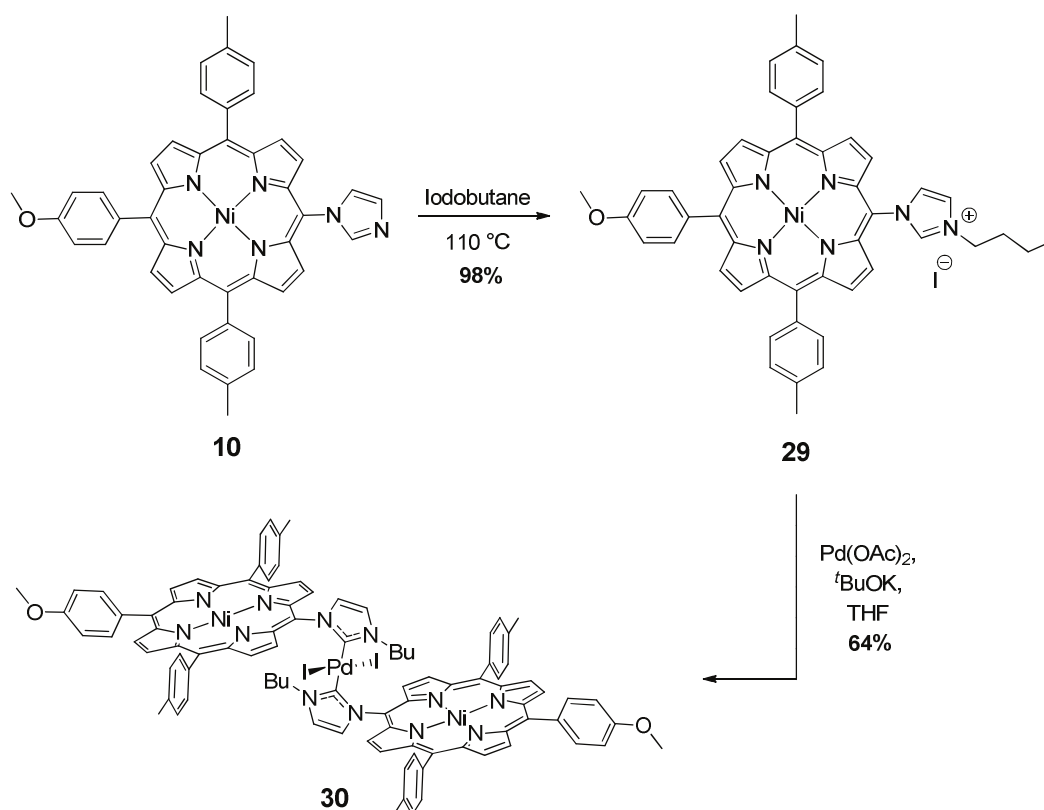


Figure 82 : Synthèse du bis-carbène **30**.

Le complexe **30** a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses (RMN ^1H à température variable, spectrométrie de masse, UV-visible, électrochimie) qui nous ont amenés à proposer qu'un complexe de type *trans*-anti avait été obtenu (voir chapitre III). Nous n'avons cependant pas été capables d'obtenir des mono-cristaux de ce composé, ce qui nous aurait permis de confirmer la structure de **30** à l'état solide. La démarche entreprise a été de préparer des bis-carbènes de palladium issus de porphyrines fonctionnalisées avec un triazole (**11**) et avec un benzimidazole (**12**) afin, d'une part, de voir si les synthèses étaient applicables

à d'autres substrats et d'autre part, avec l'espoir d'obtenir des mono-cristaux des complexes métalliques.

Le sel de triazolium **31** est obtenu par alkylation du composé **11** avec un rendement de 76%. Ce rendement inférieur à celui de l'alkylation de **10** peut s'expliquer par le caractère moins nucléophile du triazole par rapport à l'imidazole, dû à la présence d'un atome d'azote supplémentaire dans l'hétérocycle. La porphyrine **31** est ensuite mise en réaction avec un sel de palladium, conduisant au complexe **32** avec un rendement de 69% (**Fig. 83**). De la même façon, la porphyrine fonctionnalisée en *meso* par un groupement benzimidazole **12** a été alkylée avec un rendement de 95%, puis déprotonnée et coordonnée sur du palladium avec un rendement de 59% (**Fig. 84**).

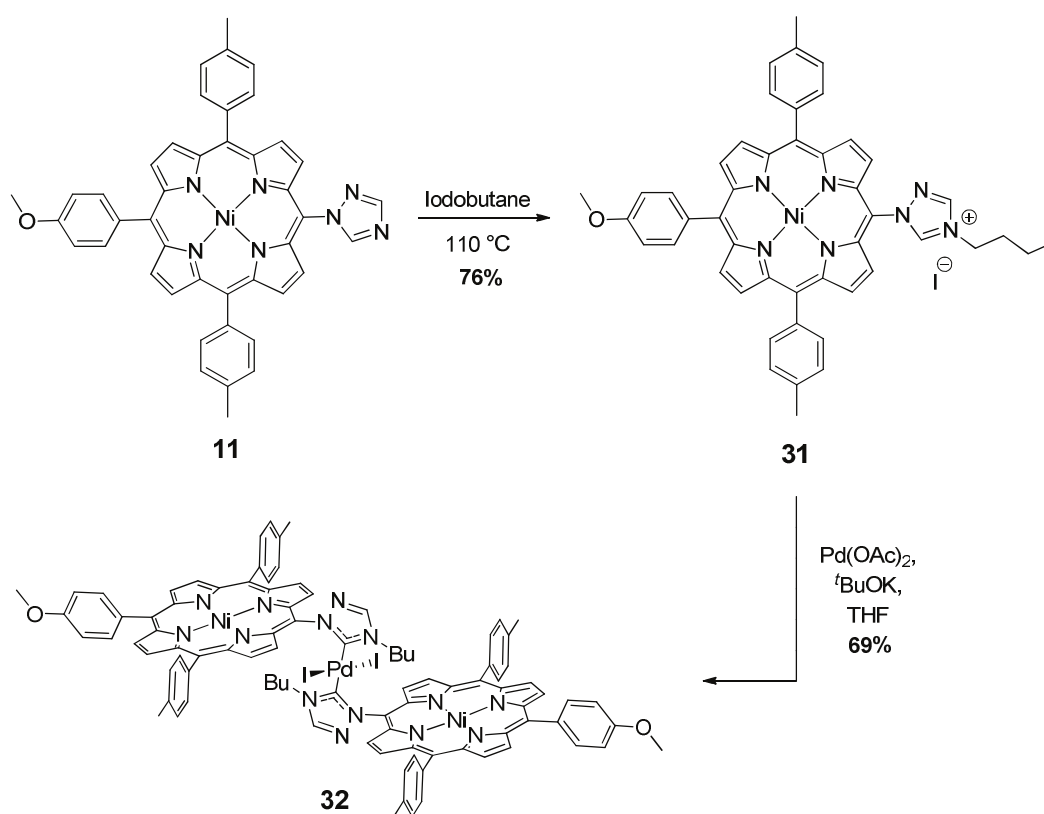


Figure 83 : Synthèse du bis-carbène **32**.

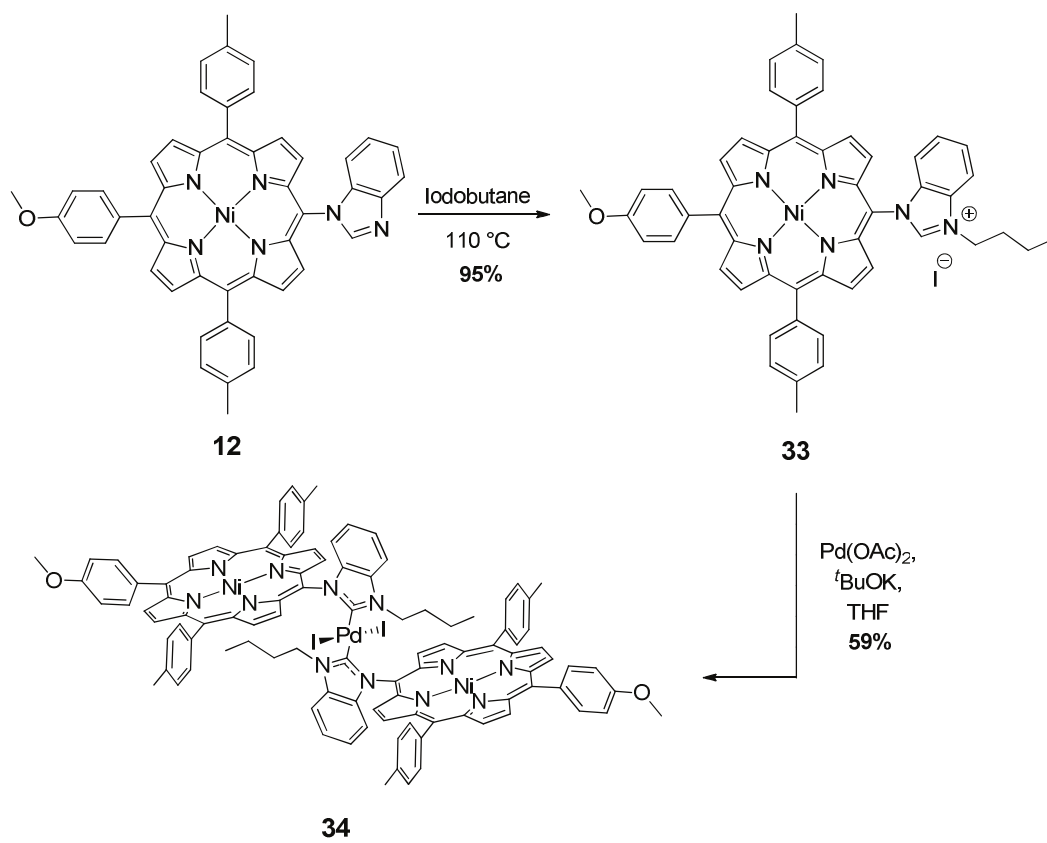
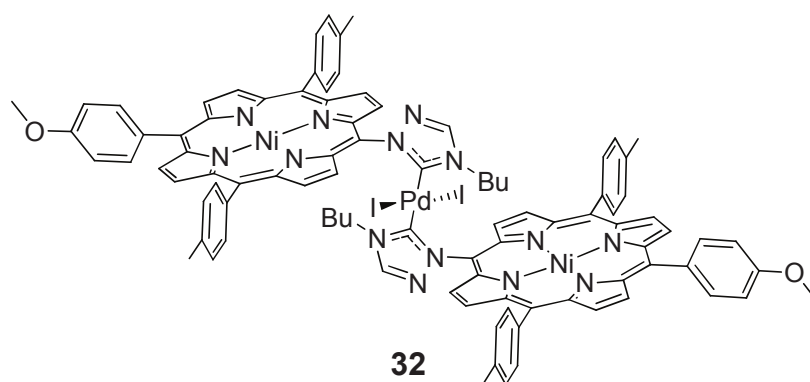


Figure 84 : Synthèse du bis-carbène 34.

II-2. Structures des bis-carbènes de palladium à l'état solide

L'obtention de monocristaux pour les bis-carbènes **32** et **34** a permis de confirmer nos hypothèses concernant la structure de ces complexes par résolution des structures cristallographiques correspondantes. Celles-ci ont été résolues par Lydia BreLOT et Corinne Bailly du Service commun de radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg.

II-2-a. Structure radiocristallographique de **32**



Chemical Formula: $C_{94}H_{78}I_2N_{14}Ni_2O_2Pd$ ($4CHCl_3$)

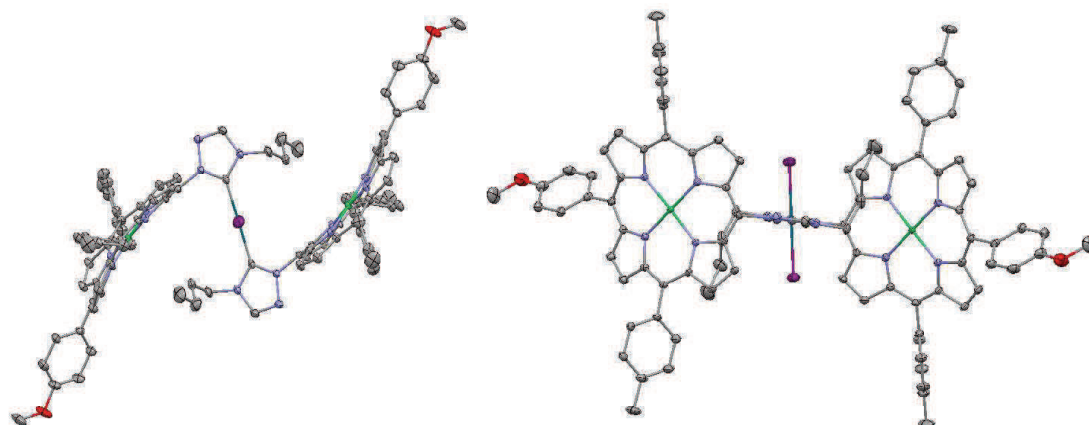
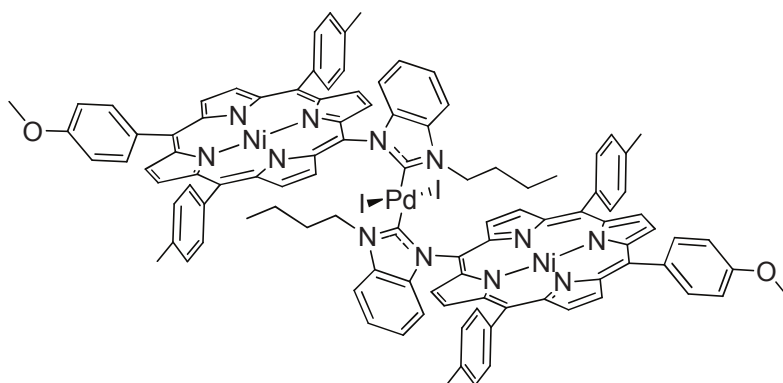


Figure 85 : Structure moléculaire de **32** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en **32**).

II-2-b. Structure radiocristallographique de **34**



34

Chemical Formula: $C_{104}H_{84}I_2N_{12}Ni_2O_2Pd$

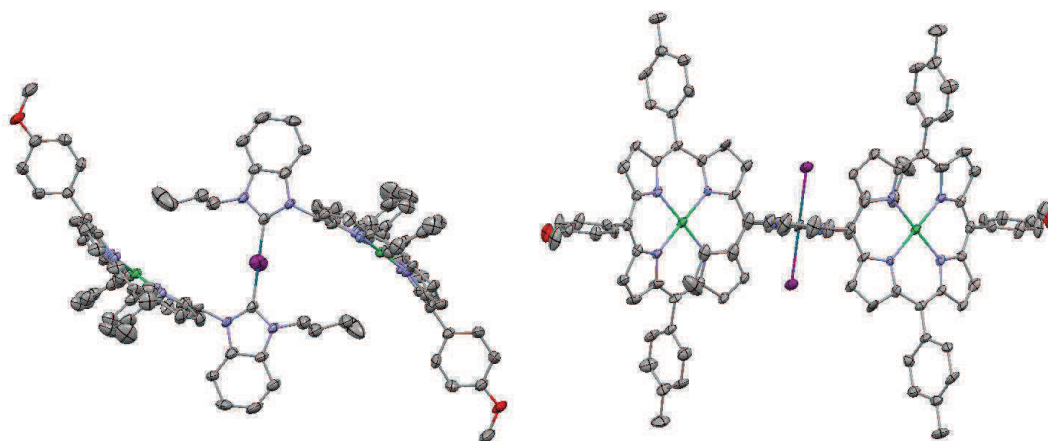


Figure 86 : Structure moléculaire de **34** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en **34**).

Les structures radiocristallographiques de **32** et **34** ont confirmé la géométrie *trans*-anti des bis-carbènes, avec un palladium présentant une géométrie « carré-plan » et des porphyrines possédant une conformation dite « ruffled » (groupe de symétrie D_{2d}).¹²⁷ Les liaisons Pd-C font environ 2,007-2,009 Å et les liaisons Pd-I font environ 2,596-2,605 Å, ce qui se rapproche des longueurs observées par Richeter dans le bis-carbène décrit **Figure 81** (respectivement 2,035 et 2,591 Å). Dans nos exemples, les liaisons Ni-N au sein d'une porphyrine avoisinent 1,92 Å, et la distance Ni-Ni entre les deux porphyrines est environ de 11,218-11,410 Å.

II-3. Synthèse d'un bis-carbène de rhodium (I)

Synthétisés pour la première fois dans les années 70,¹²⁸ les bis-NHC de rhodium (I) n'ont pas suscité beaucoup d'intérêts par la suite en chimie. Dans le domaine de la catalyse, ces complexes se sont, pour la plupart, révélés peu actifs, contrairement à leurs homologues mono-carbéniques. A titre d'exemple, les complexes de type mono-NHC de rhodium (I) peuvent être employés comme catalyseurs dans des réactions d'hydrosilylation,¹²⁹ d'hydrogénation¹³⁰ ou de borylation.¹³¹ Pour ce qui est des complexes bis-carbéniques de rhodium, ils ont été employés comme analogues au complexe de Vaska, un complexe d'iridium capable de fixer de façon réversible l'oxygène moléculaire.¹³² Plus récemment, Herrmann a montré que le rhodium pouvait servir d'agent de transfert de NHC, générant des bis-NHC de rhodium (I) asymétriques.¹³³

Une méthode simple pour obtenir un bis-carbène de rhodium (I) à partir d'un sel d'imidazolium est de faire réagir ce dernier avec du $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OAc})]_2$ ou bien du $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. La complexation de **29** sur du rhodium donne le complexe **35** (Fig. 87). La présence du groupement carbonyle a été confirmée par spectroscopie infrarouge, avec la vibration du CO à 1943 cm^{-1} .

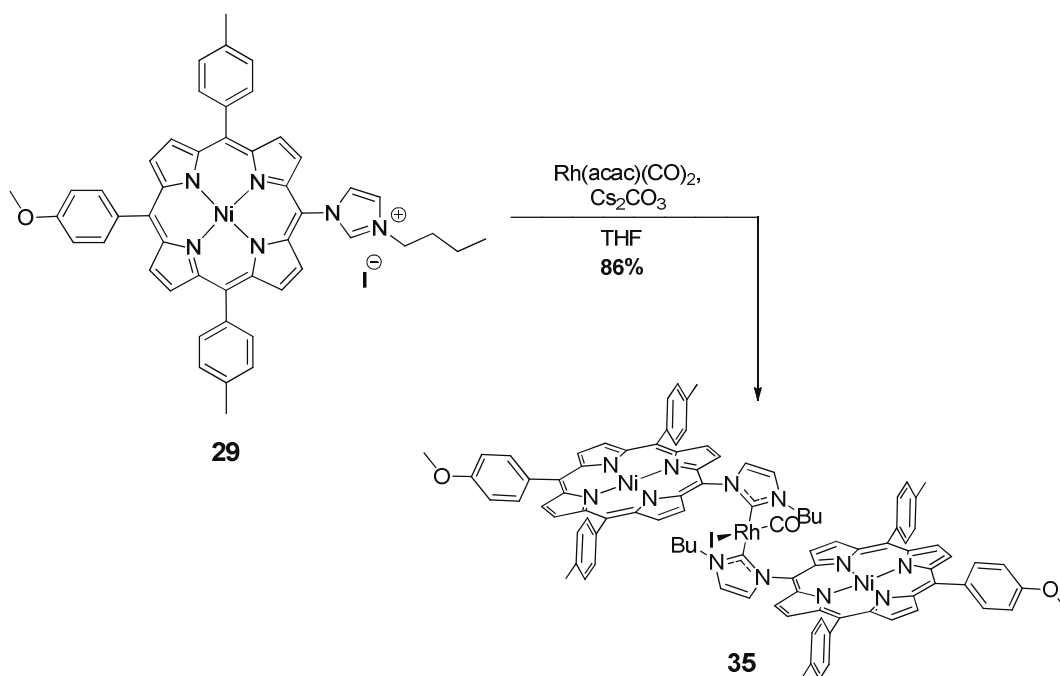


Figure 87 : Synthèse du bis-carbène de rhodium (I) **35**.¹³²

III. Les NHC dit « anormaux » ou « mésoioniques »

III-1. Présentation générale

Les carbènes *N*-hétérocycliques dit « anormaux » ou « mésoioniques » sont des NHC dont il est impossible de dessiner par mésomérie une forme neutre (**Fig. 88**). Ces composés peuvent être définis par l'acronyme MIC, pour « carbène mésoionique ». ¹³⁴

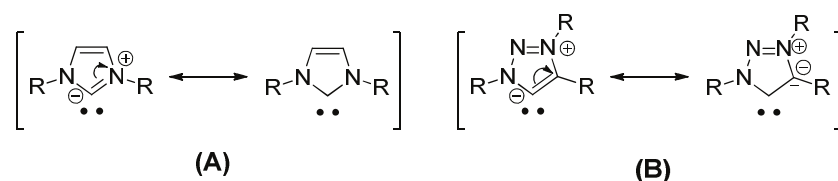


Figure 88 : Formes mésomères de NHC « normaux » (A) et « anormaux » (B).

Le premier exemple de complexe carbénique « anormal » a été obtenu par Crabtree en 2001. ¹³⁵ La complexation d'un ligand bidentate de type NHC-pyridine sur de l'iridium résulte en une coordination anormale du carbène sur le métal : celle-ci ne se fait pas par le carbone C2 mais par le carbone C5 (**Fig. 89** (A)). Ce phénomène a pu être attribué à la nature du contre-ion du sel d'imidazolium *via* des études cinétiques : un bromure conduit en général au NHC « normal », alors que des anions plus volumineux et non-coordinants, comme BF_4^- , amènent au carbène « anormal ». ¹³⁶

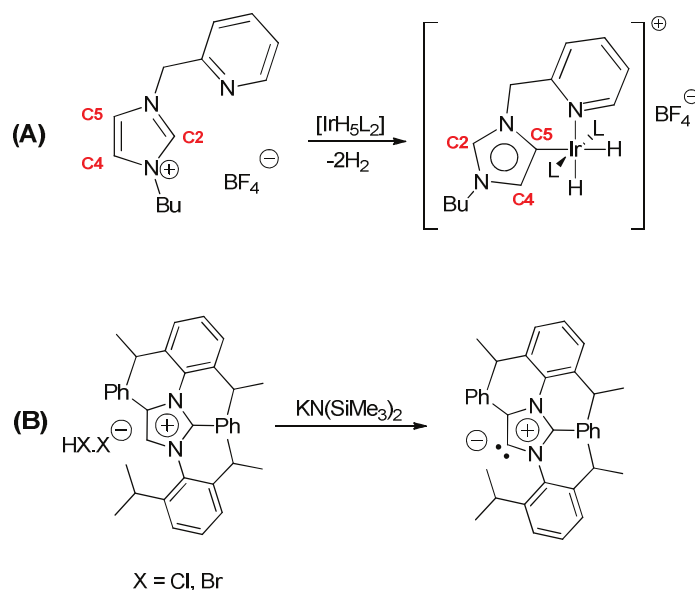


Figure 89 : Premier NHC « anormal » synthétisé par Crabtree (A) ¹³⁶ ; Premier NHC « anormal » libre synthétisé par Bertrand (B) ¹³⁷.

Depuis, la chimie des NHC « anormaux » a pris son essor, notamment grâce aux travaux d'Albrecht et de Bertrand. Le premier NHC « anormal » libre fut isolé par Bertrand en 2009.¹³⁷ L'utilisation de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sur un imidazolium tétrafonctionnalisé conduit à un carbène libre stable pendant quelques jours à température ambiante (**Fig. 89(B)**).

L'équipe de Martin Albrecht a mis au point une synthèse simple de carbènes « anormaux » en utilisant la « click chemistry ». La cycloaddition d'un azoture et d'un acétylène forme un 1,2,3-triazole, qui une fois alkylé et déprotoné conduit à un NHC « anormal » (**Fig. 88(B)**).¹³⁸ Comparé à leurs homologues « normaux », ces composés ne présentent qu'un seul atome d'azote en α du carbone carbénique et semble avoir un caractère plus basique.¹³⁹ Les NHC « anormaux » ont été employés en tant que ligands dans le cadre de catalyse homogène, notamment dans des complexes d'iridium catalysant l'oxydation de l'eau¹⁴⁰ et dans des complexes de cuivre catalysant des réactions de type « click ».¹⁴¹ Plus récemment, un premier PEPPSI « anormal » a été synthétisé et testé dans des réactions de type Suzuki-Miyaura.¹⁴² Ces études ont montré que, contrairement aux PEPPSI développés par Organ, l'augmentation de l'encombrement autour du métal défavorisait l'activité catalytique du système.

III-2. Synthèses de bis-carbènes « anormaux » de palladium

Les réactions de « click chemistry » permettent d'obtenir des 1,2,3-triazoles, qui après alkylation peuvent être utilisés comme NHC « anormaux ». Il serait intéressant d'utiliser les porphyrines fonctionnalisées en *meso* par « click chemistry » dans des complexes bis-carbéniques « anormaux », afin de pouvoir les étudier et les comparer aux bis-carbènes « normaux ». L'alkylation de la porphyrine **28** dans de l'iodobutane conduit au sel de triazolium **36**. Le rendement de 39 % de la réaction s'explique probablement par le faible caractère nucléophile de l'hétérocycle, comme ce fut déjà le cas pour l'alkylation du dérivé triazole **11**. Le composé **36** est ensuite déprotonné puis mis en réaction avec de l'acétate de palladium, conduisant au complexe bis-carbénique **37** (**Fig. 90**). La réaction est cette fois-ci faite dans du DMSO à cause de la mauvaise solubilité de **36** dans le THF.

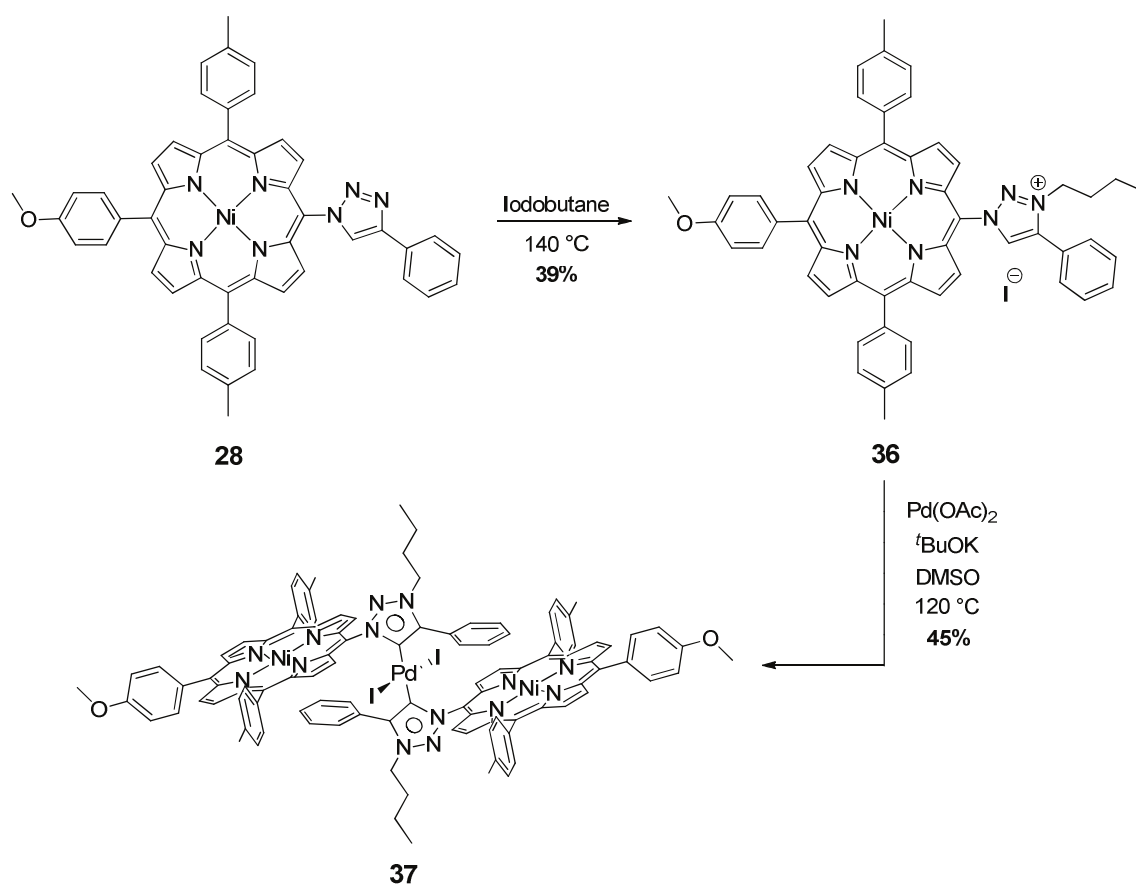


Figure 90 : Synthèse du bis-carbène « anormal » **37**.

Malheureusement, le composé **37** possède une mauvaise solubilité dans les solvants organiques, rendant sa caractérisation compliquée. Il a donc été nécessaire de reprendre la synthèse en remplaçant la chaîne butyle par un groupement alkyle plus long, afin d'améliorer la solubilité du composé final. La porphyrine **28** a donc été mise en réaction avec de l'iodooctane, conduisant au triazolium **38** avec un faible rendement de 25%. Ce composé a permis d'obtenir le nouveau bis-carbène **39** (Fig. 91).

Pour tenter de comprendre et d'expliquer le comportement électrochimique des bis-carbènes **37** et **39**, il a été nécessaire de synthétiser un produit de référence. Le complexe **42** devait permettre d'accéder au potentiel électrochimique auquel le palladium (II) est réduit en palladium (0) dans les bis-carbènes « anormaux ». L'obtention de ce composé passe par la formation du triazole **40**, synthétisé à partir d'iodobenzène, puis converti *in situ* en azidobenzène par une S_NAR catalysée au cuivre¹⁴³ et enfin mis en réaction avec du phénylacétylène dans le cadre d'une réaction de CuAAC. De la même façon que précédemment, le triazole est alkylé avec de l'iodobutane et le sel ainsi obtenu mis en réaction

avec de l'acétate de palladium, conduisant au complexe **42** (Fig. 92). Il est intéressant de noter que ce composé est en constant équilibre entre une forme *syn* et une forme *anti*, provoqué par des rotations autour des liaisons Pd-C.

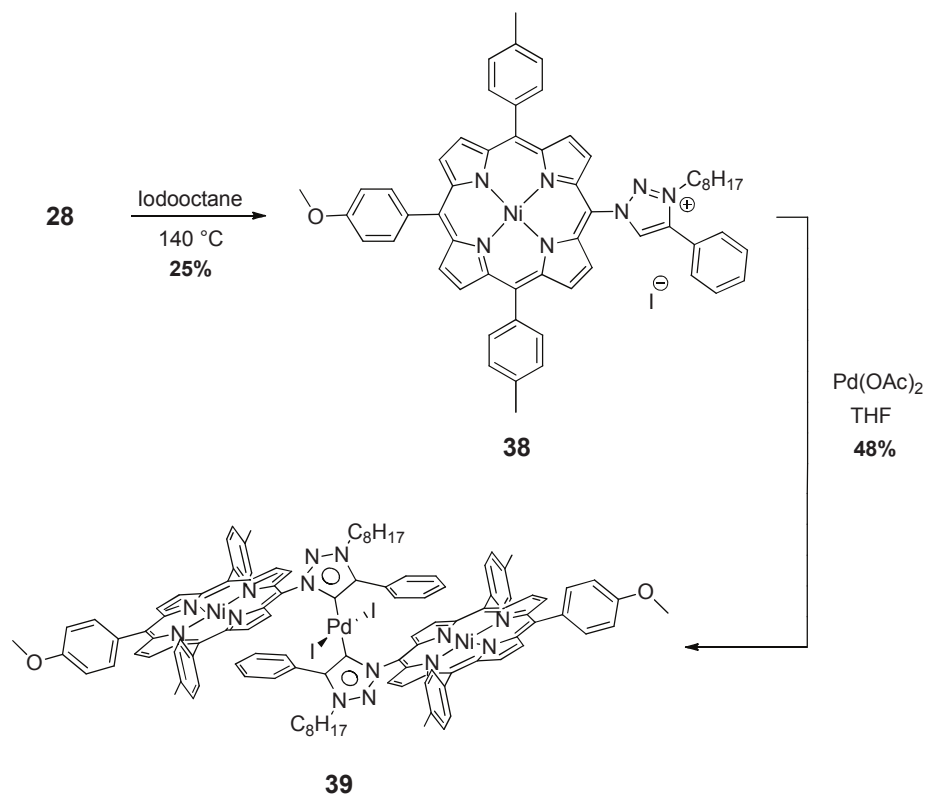


Figure 91 : Synthèse du bis-carbène « anormal » 39.

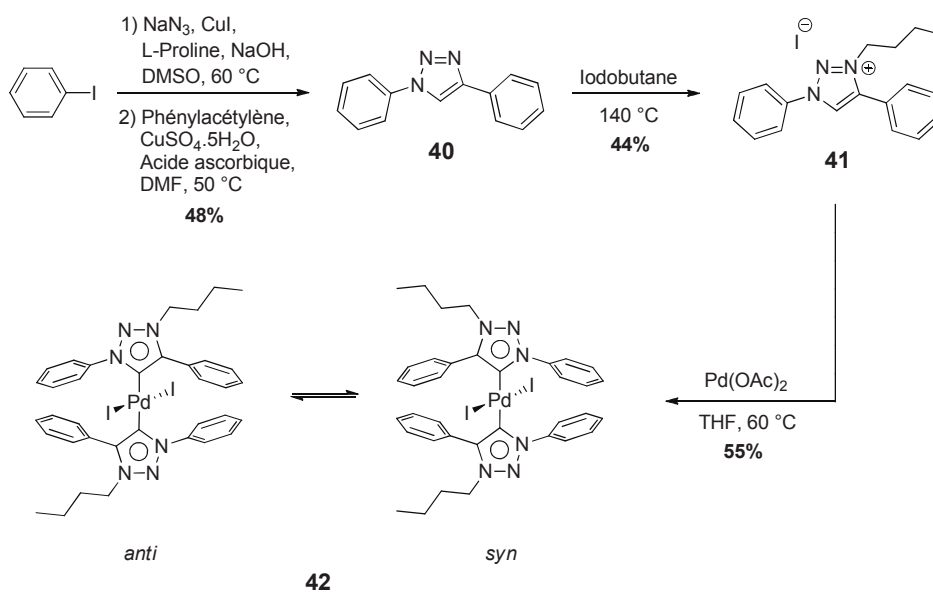
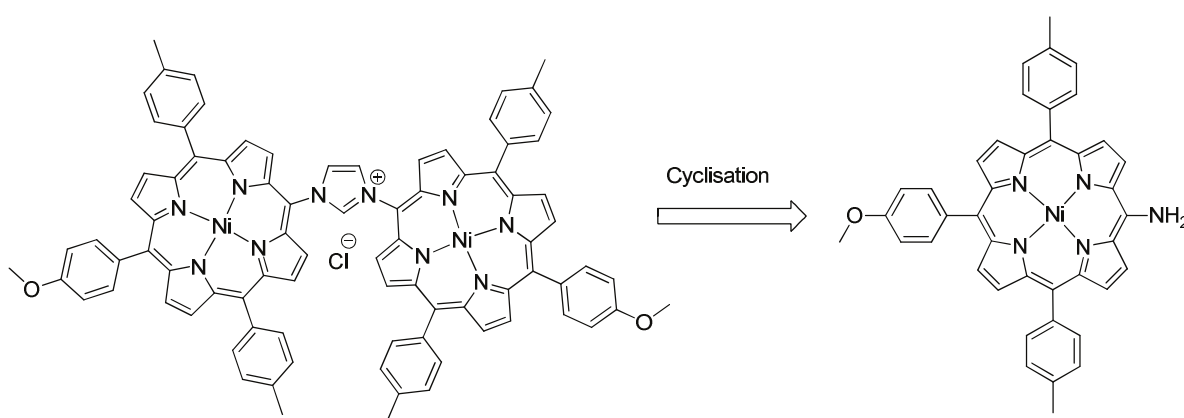


Figure 92 : Synthèse du bis-carbène « anormal » 42.

IV. Construction de NHC à partir de *meso*-amino-porphyrine

IV-1. Rétrosynthèse envisagée

Après la synthèse de NHC en *meso* par couplage d'Ullmann et par « click chemistry », nous nous sommes intéressés à leur formation à partir de dérivés aminés. L'utilisation d'une *meso*-amino-triaryl-porphyrine pourrait permettre d'obtenir des imidazoliums comportant deux macrocycles porphyriniques, conduisant à un précurseur de carbène très encombré (**Fig. 93**).



IV-2. Amination en *meso*

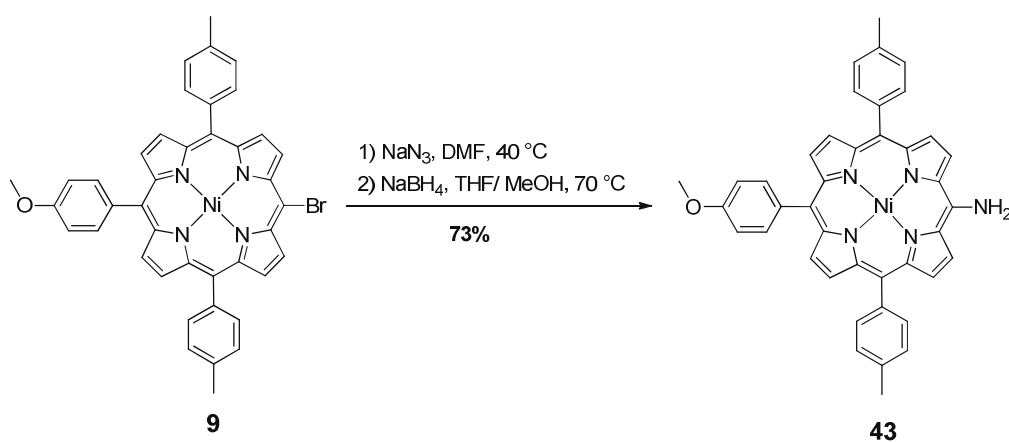


Figure 94 : Amination en *meso* d'une triaryle-porphyrine.

L'amination en *meso* de notre triaryl-porphyrine **4** par la méthode décrite par Arnold, en passant par la *meso*-nitro-triaryl-porphyrine, permet d'obtenir la *meso*-amino-triaryl-porphyrine **43** désirée. Malheureusement, cette dernière est obtenue avec de faibles rendements. Face à cette situation, nous avons cherché une autre voie de synthèse, notamment en utilisant la *meso*-azido-triaryl-porphyrine synthétisée par la méthode de Sugiura.¹⁴⁴ En effet, il est connu que la réduction d'azides aromatiques par des hydrures conduit à des amines aromatiques.¹⁴⁵ L'azidation de **9** par S_NAR suivi de sa réduction par du borohydrure de sodium donne la *meso*-amino-triaryl-porphyrine **43** correspondante avec un rendement de 73% sur deux étapes (**Fig. 94**). Cette méthode d'amination en *meso* s'avère donc être une très bonne alternative à celle publiée par Arnold.

IV-3. Construction d'un NHC à partir de *meso*-amino-triaryle-porphyrine

La formation d'un carbène *N*-hétérocyclique à partir d'amines passe tout d'abord par l'introduction d'une unité « pontante » à deux carbones. Comme décrit précédemment, une méthode possible impliquerait la formation d'une diimine par condensation sur du glyoxal (**Fig. 76**). Cette voie de synthèse est difficilement applicable aux porphyrines, sachant que la réaction se fait dans un mélange alcool/eau, et que les porphyrines y sont peu solubles. Une alternative plus abordable est l'utilisation d'acénaphtoquinone pour obtenir une diimine.¹⁴⁶ Celle-ci présentera les avantages d'être plus rigide et moins facilement hydrolysable que son homologue obtenu *via* du glyoxal. Malheureusement, aucune réaction entre de l'amino-porphyrine **43** et de l'acénaphtoquinone n'a été observée après une nuit à reflux (**Fig. 95**).

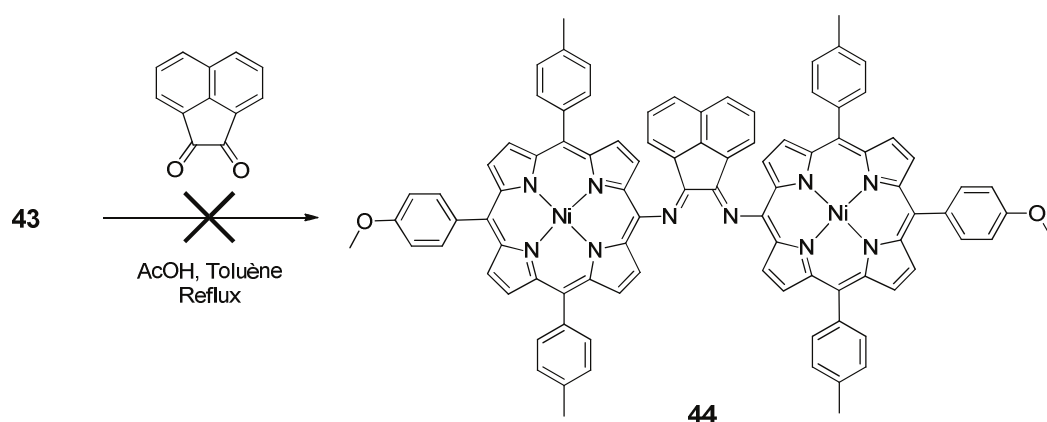


Figure 95 : Tentative de synthèse de la diimine **44**.

Une autre voie de synthèse envisagée a été celle décrite par Kotschy, en employant du chlorure de chloroacétyle afin d'introduire l'unité « pontante ». La réaction de **43** avec le chlorure d'acyle conduit à l'amide **45**. Néanmoins, la substitution nucléophile du chlorure par un nouvel équivalent d'amine porphyrinique **43** conduit à la dégradation du composé **45** (**Fig. 96**). De la même façon, la réaction de **45** avec de la 2,4-xylidine s'est avérée être inefficace (**Fig. 97**).

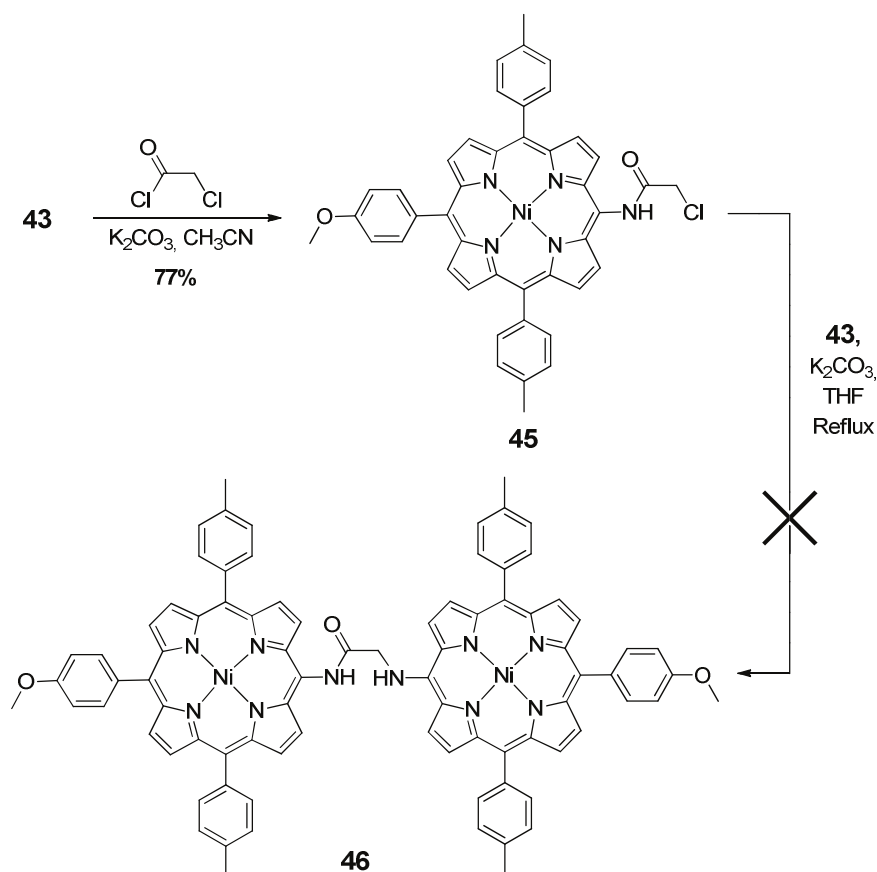


Figure 96 : Tentative de synthèse du dimère **46**.

Finalement, la dernière approche a été de préparer un chlorure d'acyle possédant déjà une fonction aminée sous la forme d'un amide. La préparation du chlorure de (mesitylcarbamoyl)formyle se fait facilement à partir de mesitylaniline et de chlorure d'oxalyle.¹⁴⁷ Mis en réaction avec l'amino-porphyrine **43**, il permet d'obtenir le diamide **48** avec de bons rendements. L'étape de réduction du diamide **48** en diamine **49** avec du borane n'a pas conduit au produit désiré (**Fig. 98**).¹⁴⁸ De nombreux produits ont été observés, résultant probablement de la réduction du macrocycle porphyrinique.

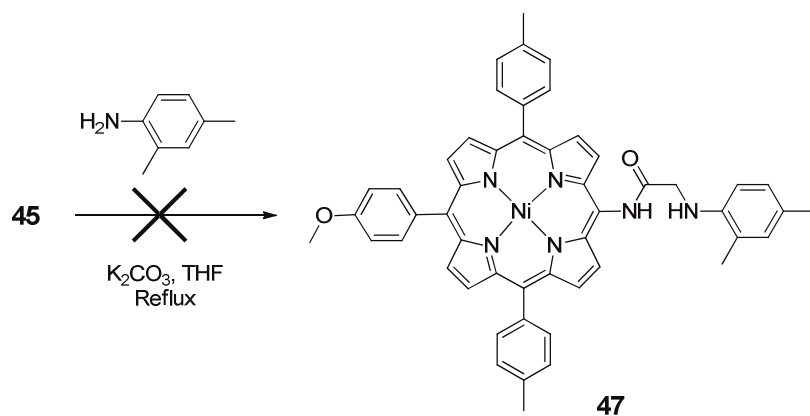


Figure 97 : Tentative de synthèse de la porphyrine 47.

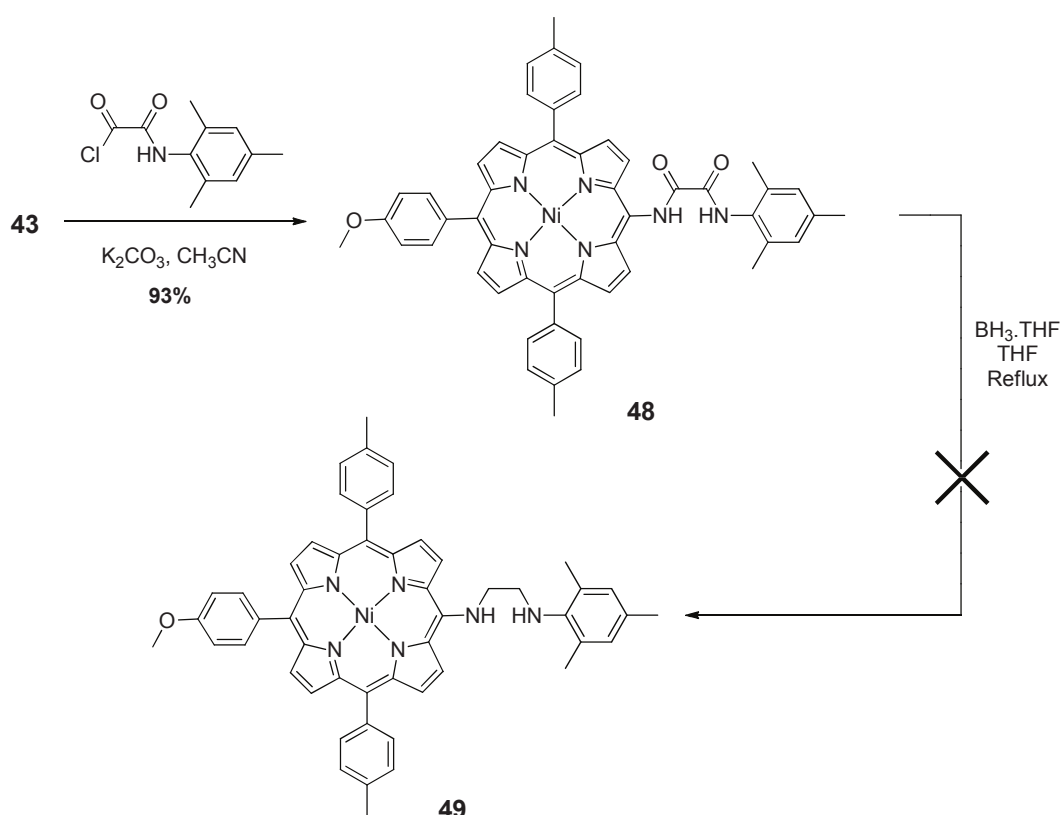
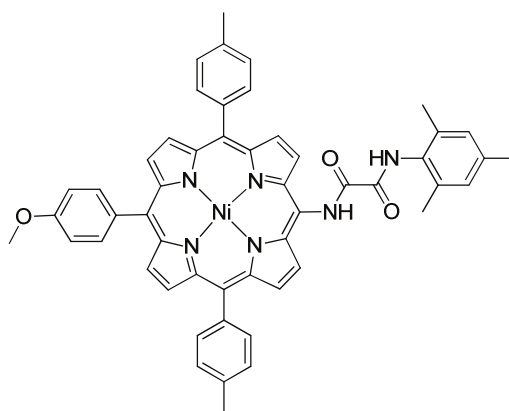


Figure 98 : Tentative de synthèse de la diamine 49.

En résumé, l'amination de la position *meso* d'une porphyrine *via* la réduction d'une fonction azido se fait avec de bons rendements. Malheureusement, il s'est avéré que cette fonction amino-porphyrine était faiblement nucléophile. Ce faible caractère basique peut probablement s'expliquer par une conjugaison du doublet de l'azote avec l'ensemble du macrocycle porphyrinique.

IV-4. Structure radiocristallographique du diamide 48



48

Chemical Formula: $C_{52}H_{41}N_5NiO_3 (CH_2Cl_2)$

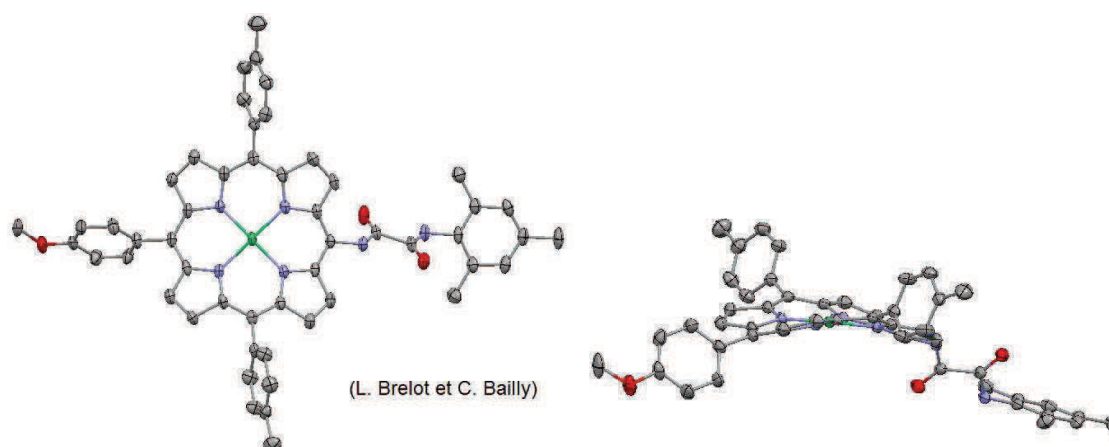


Figure 99 : Structure moléculaire de **48** (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en **48**).

La structure radiocristallographique de **48** montre que la porphyrine est dans une conformation « ruffled ». Les liaisons Ni-N sont comprises entre 1,90 et 1,93 Å.

V. Conclusion

Les porphyrines fonctionnalisées en *meso* par des groupements imidazolyle, triazolyle et benzimidazolyle peuvent être employées comme précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques. Leurs coordinations sur un sel de palladium conduit à des complexes bis-carbéniques dont la géométrie *trans*-anti à l'état solide a été confirmée par l'obtention de deux structures cristallographiques. De la même façon, l'alkylation de 1,2,3-triazoles obtenus par « click chemistry » permet d'obtenir des NHC dit « anormaux ». Enfin, une nouvelle méthode d'amination en *meso* a été développée dans le but de construire un NHC à partir de *meso*-amino-porphyrine. Cette dernière a montré un faible caractère nucléophile, ne permettant pas la synthèse du carbène cible. Ces molécules seront caractérisées dans le cadre du chapitre III.

CHAPITRE III : Etudes en solution

I. Caractérisation des bis-carbènes par RMN ¹H	92
I-1. Spectroscopie RMN ¹ H d'une porphyrine.....	92
I-2. Etudes par RMN ¹ H des bis-carbènes normaux	92
I-3. Etudes par RMN ¹ H des bis-carbènes anormaux	97
I-4. Etudes par RMN ¹ H du bis-carbène de rhodium.....	99
II. Etudes électrochimiques des bis-carbènes	102
II-1. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes normaux	102
II-2. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes anormaux	105
III. Caractérisation des porphyrines comportant un ou deux donneurs d'électrons.	108
III-1. Phénomène d'intervalence.....	108
III-2. Etude des <i>meso</i> -carbazolyl et <i>meso</i> -phenoxazoliny-porphyrines.....	110
IV. Conclusion	113

CHAPITRE III : Etudes en solution

I. Caractérisation des bis-carbènes par RMN ^1H

I-1. Spectroscopie RMN ^1H d'une porphyrine

Il est établi que la délocalisation électronique des électrons π au sein de composés aromatiques génère un courant de cycle perpendiculaire au plan défini par l'aromatique. L'aromaticité des porphyrines a pour conséquence la création d'un champ magnétique étendu, à l'intérieur duquel le champ local est anisotrope (**Fig. 100**). Cette zone d'anisotropie entraînera un blindage de certains protons porphyriniques, phénomène observable en spectroscopie RMN ^1H . Les protons de cœurs, situés au centre de cette zone de blindage, apparaîtront dans la partie négative du spectre. Les protons β -pyrroliques, situés sur la périphérie de cette zone d'anisotropie, seront quand à eux fortement déblindés, et seront visibles aux alentours de 8,5 ppm.

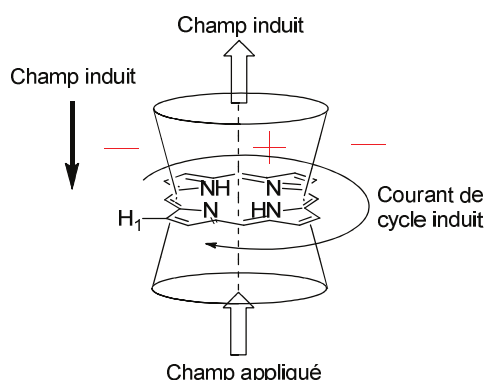


Figure 100 : Zone de blindage d'une porphyrine.

I-2. Etudes par RMN ^1H des bis-carbènes normaux

L'obtention des structures radiocristallographiques pour les bis-carbènes **32** et **34** a confirmé la géométrie *trans*-anti de nos complexes de palladium. Cette géométrie avait néanmoins été fortement envisagée bien avant la résolution des structures, en caractérisant les composés obtenus par RMN ^1H et spectrométrie de masse. Pour le complexe **30**, trois pics

sont observés en MALDI-TOF, un premier à 775,18 (m/z) correspondant au fragment imidazolium (Masse exacte 775,27 g.mol⁻¹), et deux supplémentaires à 1656,35 (m/z) et 1783,29 (m/z). La coordination de deux équivalents d'iodure d'imidazolium sur un sel de palladium devrait conduire normalement à un complexe de type Pd(NHC)₂I₂ de masse exacte 1908,24 g.mol⁻¹. Le pic à 1783,29 (m/z) correspond donc très probablement au fragment cationique généré par la perte d'un iodure. La spectrométrie de masse nous permet donc de conclure que le complexe généré compte un atome de palladium pour deux ligands carbéniques. Il en est de même pour les composés **32** (Masse exacte 1910,23 g.mol⁻¹; fragment à 1785,21 (m/z)) et **34** (Masse exacte 2008,27 g.mol⁻¹; fragment à 1883,25 (m/z)).

Au premier abord, les spectres RMN ¹H (CDCl₃, 25°C) des trois bis-carbènes **30**, **32** et **34** nous ont surpris par leurs relatives simplicités (**Fig. 102-104**). Le faible nombre de signaux observés suggère la présence de deux porphyrines rendues équivalentes par une opération de symétrie. Les autres informations clés données par le spectre ¹H sont :

- la disparition du signal du proton acide du benzimidazolium à 11,26 ppm. Cette observation est en adéquation avec les observations en spectrométrie de masse, à savoir la génération du carbène à partir du sel d'azolium suivie de sa coordination sur du palladium.

- la mauvaise résolution des signaux correspondant aux protons aromatiques des groupements tolyles et anisyles.

- le déplacement des signaux de la chaîne butyle à hauts champs. En effet, dans le cas de **34**, le méthyle terminal du groupement butyle apparaît sous la forme d'un triplet à 1,16 ppm dans le cas du benzimidazolium et à -0,89 ppm pour le complexe formé.

Les données recueillies suggéraient en conclusion préliminaire que le complexe observé en solution était un bis-carbène de palladium de géométrie *trans*-anti (**Fig. 101**). En effet, dans ce cas de figure, on constate que la chaîne butyle d'un carbène sera situé dans la zone de blindage de la porphyrine de l'autre carbène, expliquant ainsi le fort blindage constaté en RMN ¹H. La mauvaise résolution des signaux aromatiques doit s'expliquer par une rotation restreinte des tolyles et anisyles à 25 °C. Ce phénomène entraîne une différenciation des protons aromatiques qui ne sont plus équivalents chimiquement, selon qu'ils soient orientés vers l'intérieur ou vers l'extérieur du complexe. Enfin, les porphyrines sont équivalentes chimiquement par une opération de symétrie, à savoir un axe C₂ passant par les liaisons I-Pd-I, expliquant ainsi la simplicité du spectre ¹H. Les autres opérations de symétrie présentes sur

la molécule sont un centre d'inversion au niveau de l'atome de palladium et un plan σ_h confondu avec le plan de la page. Les bis-carbènes **30**, **32** et **34** appartiennent donc au groupe ponctuel de symétrie D_{2h} .

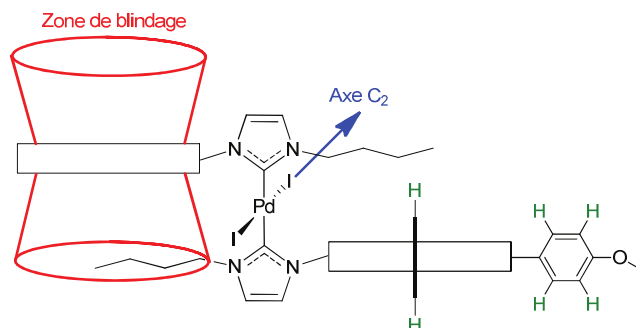


Figure 101 : Représentation schématique du composé **30**.

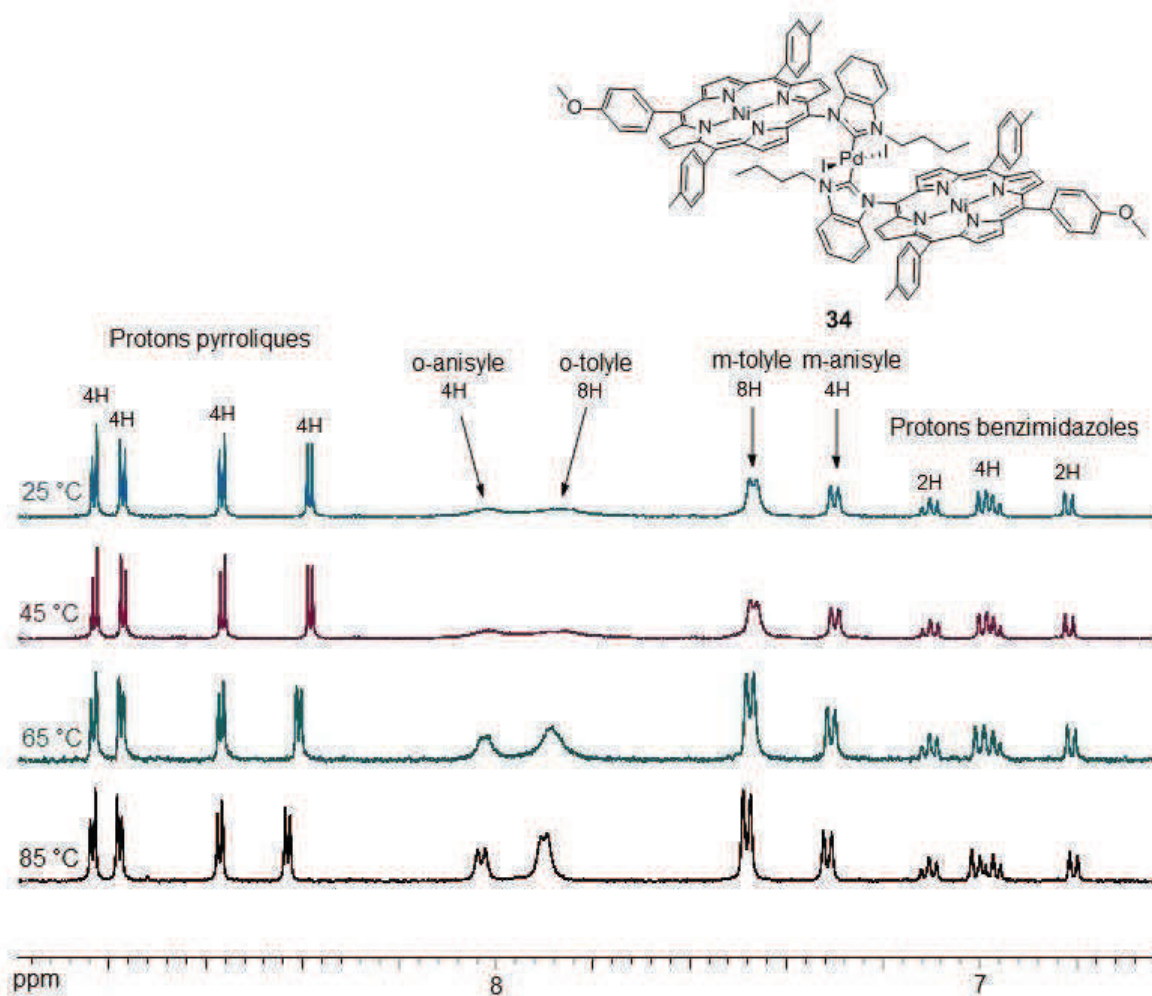


Figure 102 : Spectre RMN ^1H à température variable (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, de 25 à 85 °C) de **34**.

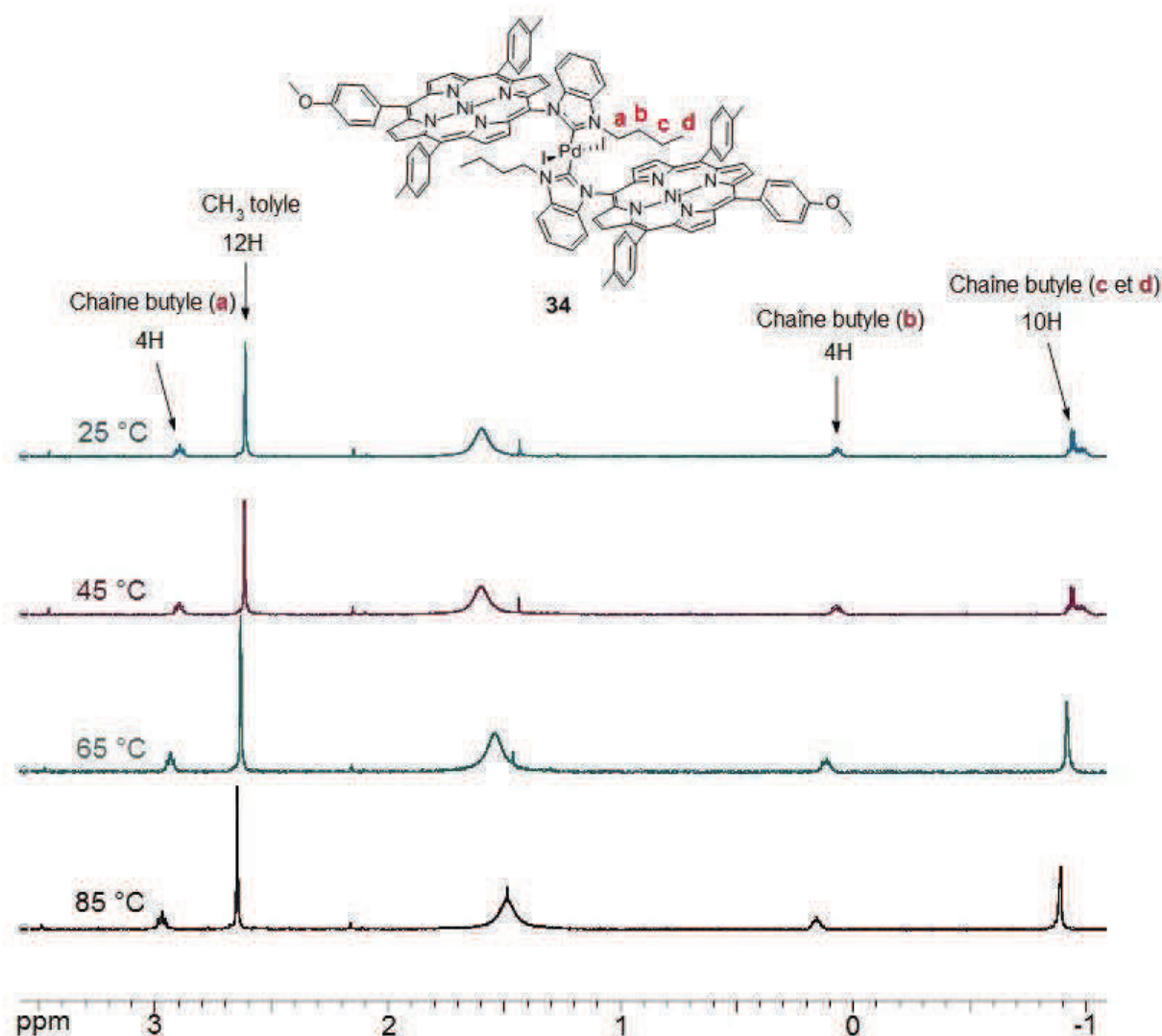


Figure 103 : Spectre RMN ¹H à température variable (500 MHz, C₂D₂Cl₄, de 25 à 85 °C) de 34.

Les composés 30, 32 et 34 ont ensuite été caractérisés par RMN ¹H à température variable (Fig. 102-104). Il est connu que les bis-carbènes dissymétriques *trans* sont en constant équilibre entre une forme anti et une forme syn, par rotation autour des liaisons Pd-C. Dans le cas de notre complexe, il est fortement envisagé que cette rotation n'est pas possible, à cause du fort encombrement stérique induit par les porphyrines si elles se retrouvaient face à face. Deux cas de figures peuvent être envisagés :

- Soit le spectre obtenu à 25 °C est un spectre « moyenné » des formes *trans*-anti et *trans*-syn en constant équilibre. Dans ce cas de figure, un refroidissement de l'échantillon permettrait de bloquer la rotation autour de la liaison C-Pd, et ainsi d'observer deux composés

distincts en solution. La possibilité d'un complexe *trans*-syn pourrait se voir, notamment au niveau des signaux des chaînes butyles qui, dans ce cas de figure, ne seraient plus situées dans les zones d'anisotropie, et donc retrouveraient des déplacements chimiques « normaux ».

- Soit le spectre obtenu à 25 °C correspond uniquement à celui de la forme *trans*-anti, avec une rotation autour de la liaison C-Pd bloquée. Dans ce cas de figure, le chauffage à haute température de l'échantillon permettrait donc de fournir l'énergie nécessaire pour permettre la rotation de cette liaison C-Pd, et ainsi observer un spectre d'une forme « moyennée » entre le *trans*-anti et *trans*-syn.

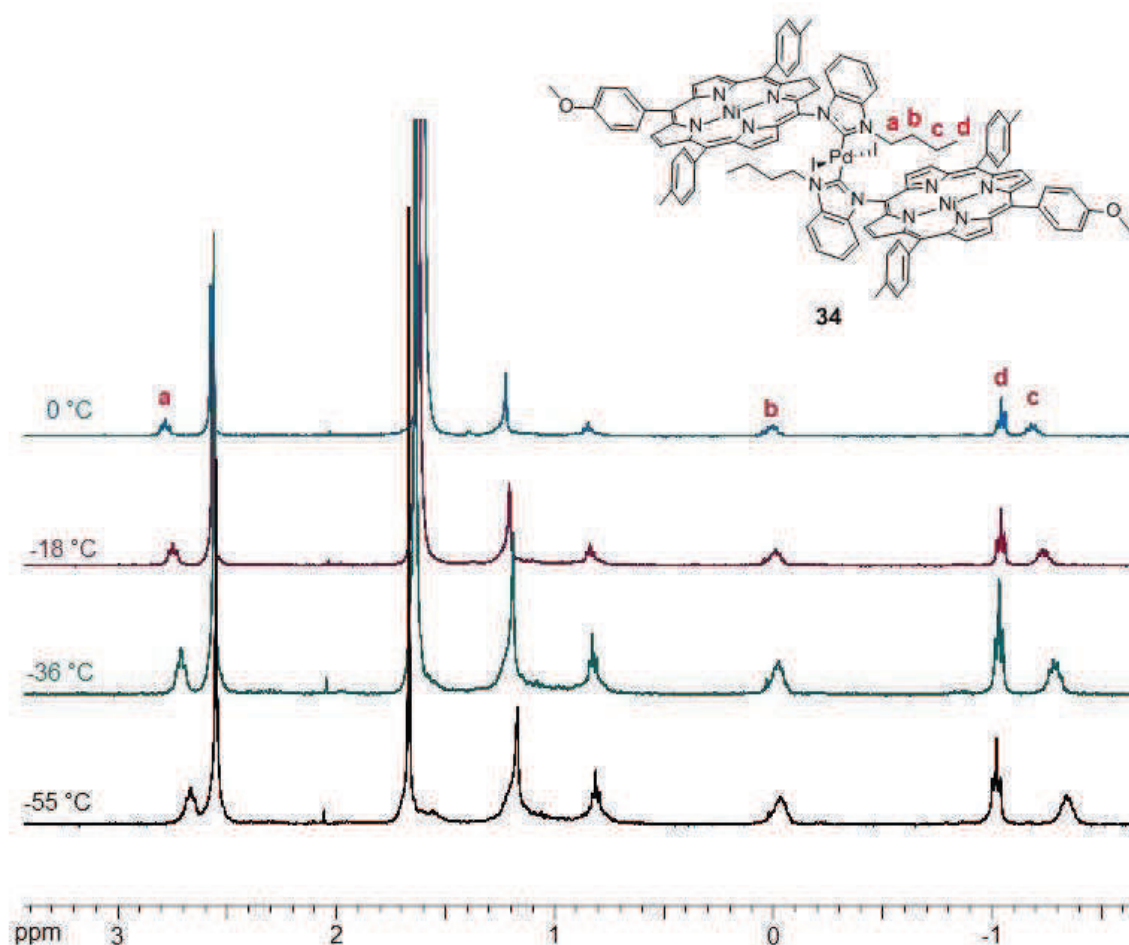


Figure 104 : Spectre RMN ^1H à température variable (400 MHz, CD_2Cl_2 , de 0 à -55 °C) de **34**.

Aucun signal supplémentaire n'a été observé sur les spectres RMN ^1H réalisés de -55 à 85 °C. Cette observation nous laisse croire que seul le composé *trans*-anti est observé en solution, et qu'il n'y a pas d'équilibre avec la forme *trans*-syn, probablement à cause de l'encombrement induit par les porphyrines. De plus, le chauffage a permis d'affiner les

signaux correspondant aux protons tolyles et anisyles, apparaissant plus nettement sous la forme de doublets à des températures élevées.

En définitive, les structures radiocristallographiques de **32** et **34** ont confirmé que la structure à l'état cristallin de ces complexes était de type *trans-anti*, confirmant l'hypothèse que seule cette forme est observée en solution.

I-3. Etudes par RMN ^1H des bis-carbènes anormaux

La déprotonation suivie de la coordination de l'azolium **36** sur du palladium conduit au composé **37**, de masse exacte supposée $2062,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La caractérisation par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) montre deux fragments, à $852,20 \text{ (m/z)}$ et à $1935,34 \text{ (m/z)}$. Le second pic correspond au bis-carbène de palladium cationique obtenu par perte d'un iodure (masse exacte $1935,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), confirmant ainsi le rapport de deux NHC pour un palladium. Le premier pic correspond à l'azolium (masse exacte $852,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtenu probablement par décooordination d'un NHC du complexe.

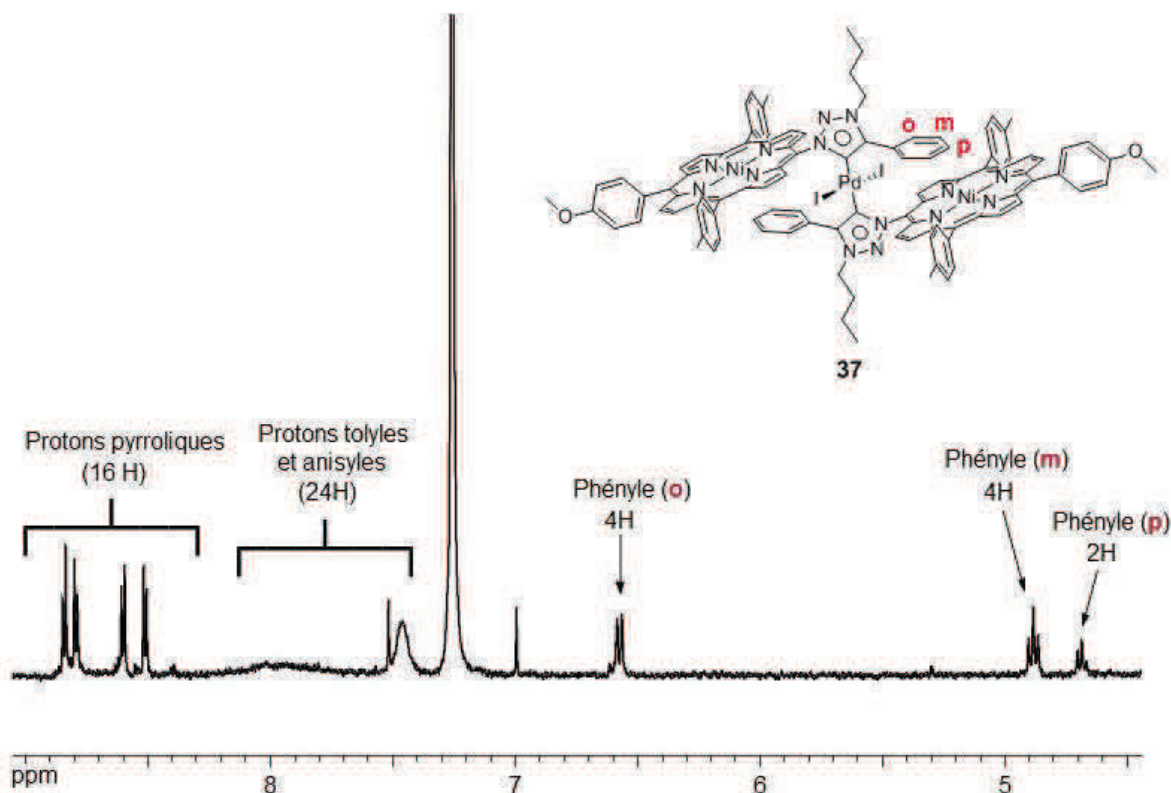


Figure 105 : Spectre RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) de **37**.

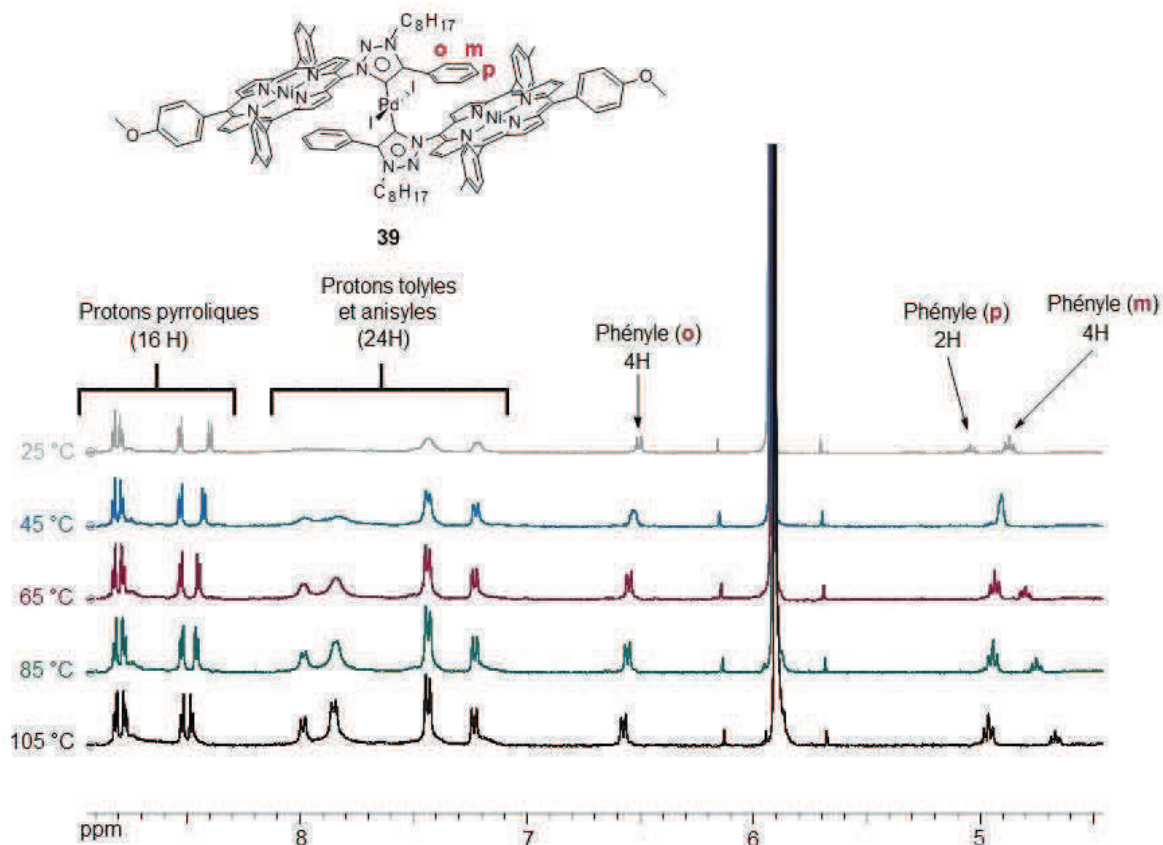


Figure 106 : Spectre RMN ^1H à température variable (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, de 25 à 105 °C) de **39**.

La caractérisation de **37** par spectroscopie RMN ^1H a conduit aux mêmes observations que pour les bis-carbènes dits normaux (Fig. 105). La disparition du proton acide de l'azolium, précédemment situé à 8,96 ppm, ainsi que la mauvaise résolution des protons aromatiques des toyles et des anisyles nous amène à la même conclusion que précédemment, à savoir un complexe de palladium de type *trans-anti*. Cette géométrie se confirme davantage par le blindage des signaux du groupement phényle. En effet, dans le cas de **37**, ce n'est pas une chaîne butyle mais le groupement phényle qui se situera dans la zone de blindage d'une porphyrine, ayant pour conséquence un déplacement important des signaux des protons aromatiques. Ces derniers, situés à 8,33 et 7,71 ppm pour l'azolium **36**, seront visibles à 6,57 (ortho), 4,88 (méta) et 4,69 ppm (para).

L'inconvénient majeur du complexe **37** étant sa faible solubilité dans les solvants halogénés, il a été décidé de synthétiser un bis-carbène similaire avec une chaîne octyle à la place du groupement butyle. Le composé **28** est alkylé avec de l'iodoctane pour donner **38**,

précurseur du bis-carbène de palladium **39**. La caractérisation par spectrométrie de masse MADI-TOF de **39** (masse exacte 2174,41 g.mol⁻¹) montre aussi deux fragments, dont un à 2047,51 (m/z) confirmant la présence du bis-carbène de palladium. Malheureusement, le composé **39** s'est lui aussi révélé être peu soluble dans les solvants halogénés.

Tout comme les bis-carbènes normaux, le complexe **39** a été étudié par RMN ¹H à température variable afin d'affiner les signaux des protons aromatiques des tolyles et anisyles (**Fig. 106**). Ces derniers apparaissent nettement sous la forme de doublets à 105 °C. La surprise a été les variations dans les déplacements des protons du phényle au cours du chauffage. On observe sur les différents spectres un léger déblindage des protons *ortho* et *meta*, ainsi qu'un blindage beaucoup plus important des protons *para*, se déplaçant de près de 0,4 ppm.

I-4. Etudes par RMN ¹H du bis-carbène de rhodium

La déprotonation et la coordination de l'imidazolium **29** sur du Rh^I(acac)(CO)₂ conduit au bis-carbène de rhodium supposé **35**, de masse exacte 1806,33 g.mol⁻¹. La spectrométrie de masse ESI du composé montre un fragment à 1679,42 (m/z), ce qui correspond au fragment cationique RhCO(NHC)₂⁺, de masse exacte 1679,42 g.mol⁻¹. La nature de l'anion pourrait être confirmée par analyse élémentaire ou par l'obtention de la structure radiocristallographique du composé, mais il est fort probable, d'après le protocole suivi, qu'un iodure soit le quatrième ligand présent sur le rhodium.¹⁴⁹

La caractérisation du composé **35** par RMN ¹H a montré certaines caractéristiques communes avec les précédents complexes étudiés, tels que le blindage des protons de la chaîne alkyle (**Fig. 107**). La différence majeure a été le dédoublement de nombreux signaux, comme par exemple les groupements méthyles des tolyles qui apparaissent sous la forme de deux singulets à 2,66 et 2,61 ppm. Il en est de même pour les différents CH₂ de la chaîne butyle.

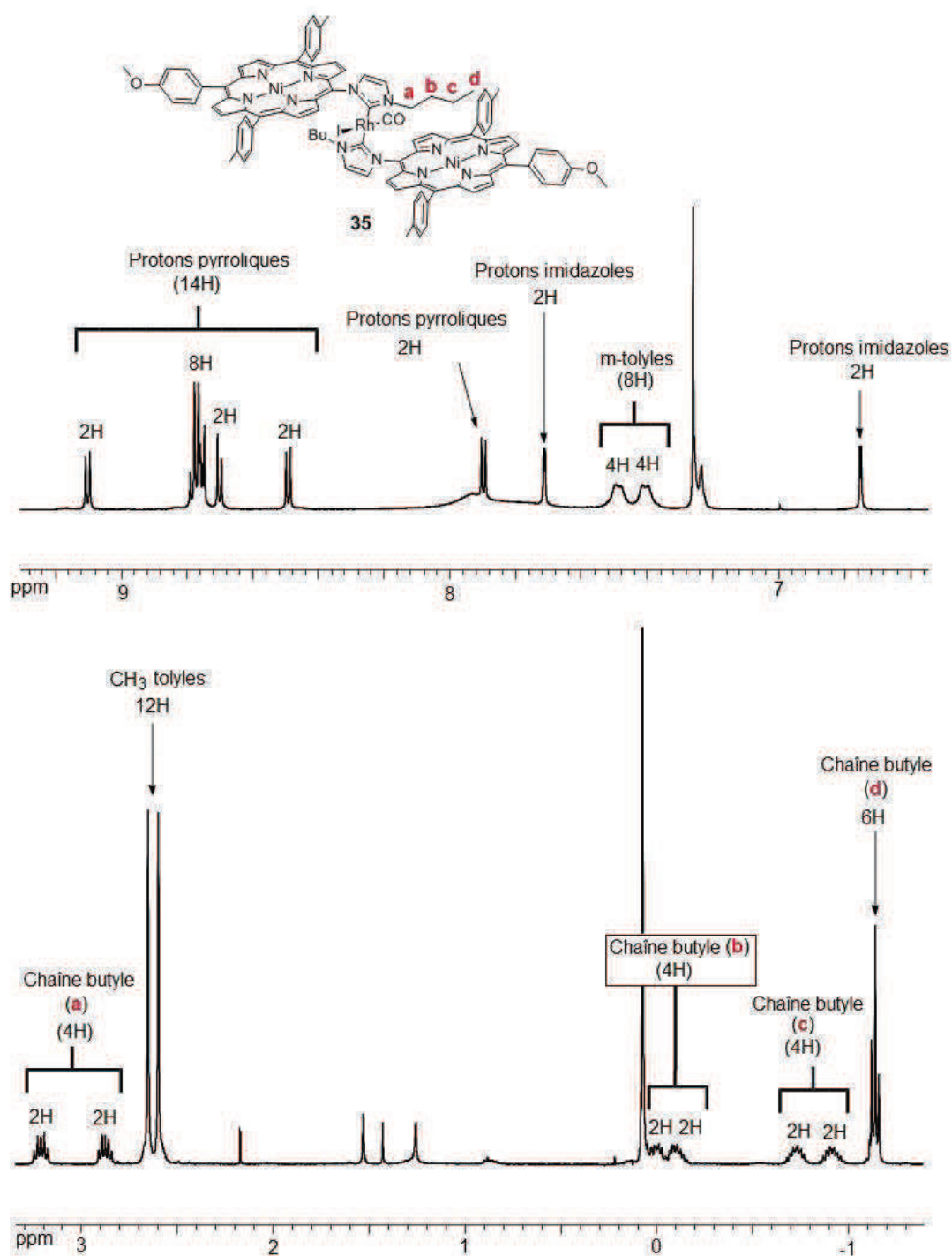


Figure 107 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de **35** (certains protons aromatiques ont été omis pour plus de clarté).

Ce dédoublement peut s'expliquer par la structure *trans*-anti du composé, d'après les études réalisées sur les bis-carbènes de palladium. L'absence de rotation autour de la liaison Rh-C a pour conséquence le probable mélange racémique en solution de deux énantiomères de notre complexe, représentés ci-dessous (**Fig. 108**). Dans ce cas, l'environnement autour de l'atome de rhodium lui confèrera un caractère chiral. La différenciation, par exemple, d'un

proton d'une chaîne butyle a pour conséquence la génération de deux centres asymétriques, à savoir le carbone portant ce proton différencié ainsi que le rhodium, qui comportera quatre ligands chimiquement différents (**Fig. 109**). Nous avons donc des protons diastéréotopiques sur la molécule.

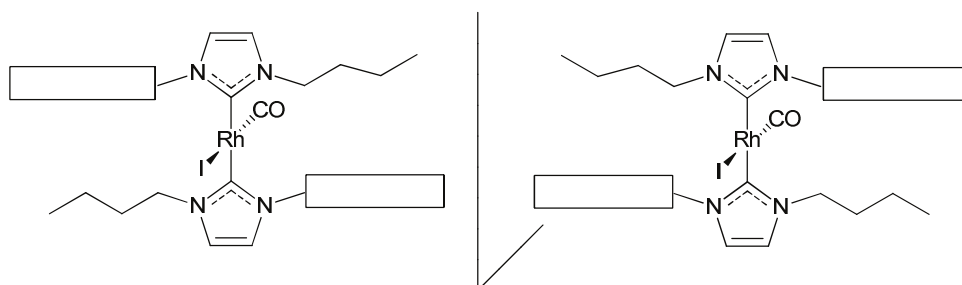


Figure 108 : Schéma représentant les deux énantiomères probables de **35**.

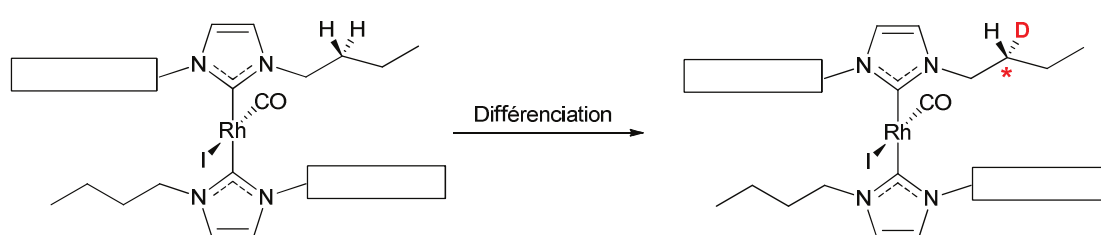


Figure 109 : Identification des protons diastéréotopiques sur le bis-carbène **35**.

Cette chiralité peut être illustrée par le schéma ci-dessous, représentant la moitié supérieure du bis-carbène vu par le dessus (**Fig. 110**). Dans le cas des bis-carbènes de palladium, les deux autres ligands présents sur le métal sont des iodures, ce qui a pour conséquence la présence d'un plan de symétrie σ_h confondu avec les NHC. Les protons A marqués en rouge et en bleu seront donc équivalents chimiquement par cette opération de symétrie, tout comme ceux marqués B, C etc. Dans le cas du composé **35**, ce plan σ_h disparaît à cause des deux ligands différents CO et I coordonnés au rhodium. Ainsi, les protons marqués en rouge ne seront plus équivalents à leurs homologues en bleus. Cette différenciation s'observera en RMN ^1H avec des déplacements chimiques différents pour ces protons diastéréotopiques.

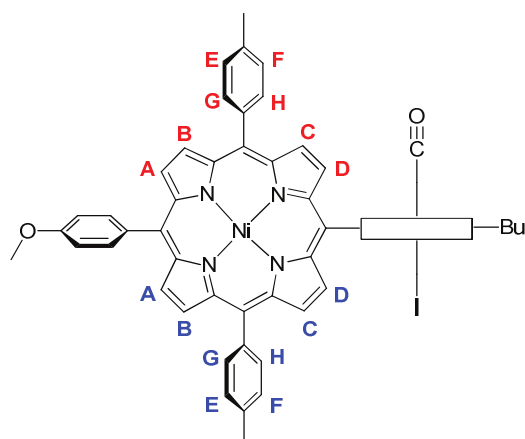


Figure 110 : Schéma représentant les différents protons diastéréotopiques de **35**.

II. Etudes électrochimiques des bis-carbènes

II-1. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes normaux

La caractérisation d'un dimère de porphyrines par spectroscopie UV-visible et par électrochimie peut permettre de mettre en évidence d'éventuelles interactions électroniques. Nous avons donc étudié par ces deux méthodes les bis-carbènes **30**, **32** et **34**. En spectroscopie UV-visible, le passage de l'azole à l'azolium, puis au bis-carbène entraîne un léger effet bathochrome ainsi qu'un élargissement de la bande de Soret (**Fig. 111** ; **Tab. 10**). Il est donc possible de conclure qu'il n'y a pas d'interactions électroniques fortes entre nos porphyrines.

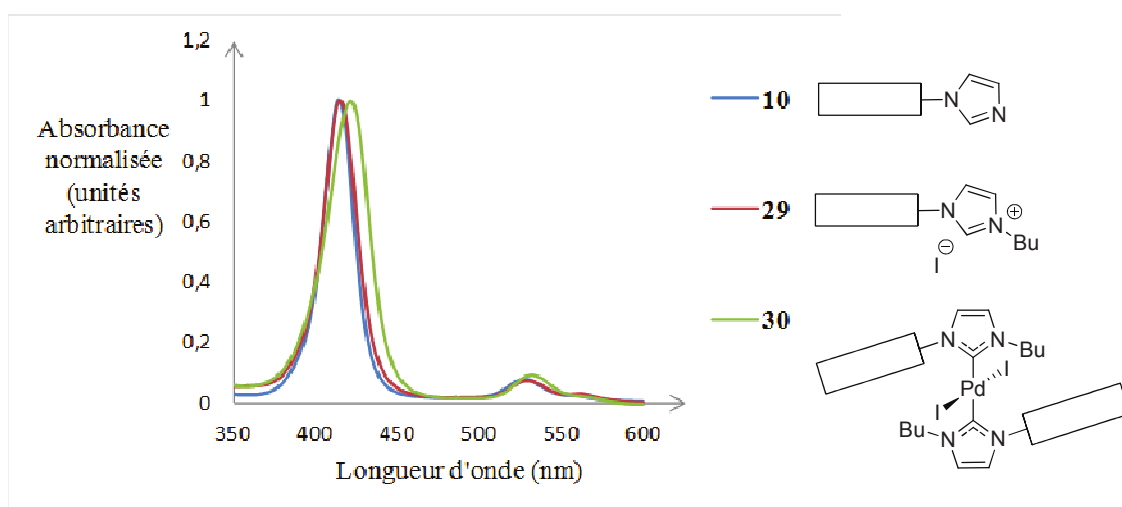


Figure 111 : Spectres d'absorption UV-visible de **10**, **29** et **30**.

Composé	Bande de Soret	Bande Q
10	$\lambda_{MAX} = 414 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 527 \text{ nm}$
29	$\lambda_{MAX} = 415 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 529 \text{ nm}$
30	$\lambda_{MAX} = 422 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 532 \text{ nm}$
11	$\lambda_{MAX} = 414 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 527 \text{ nm}$
31	$\lambda_{MAX} = 416 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 530 \text{ nm}$
32	$\lambda_{MAX} = 422 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 532 \text{ nm}$
12	$\lambda_{MAX} = 416 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 528 \text{ nm}$
33	$\lambda_{MAX} = 418 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 530 \text{ nm}$
34	$\lambda_{MAX} = 422 \text{ nm}$	$\lambda_{MAX} = 533 \text{ nm}$

Tableau 10 : Absorption dans l'UV-visible de **10**, **11**, **12**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **34**.

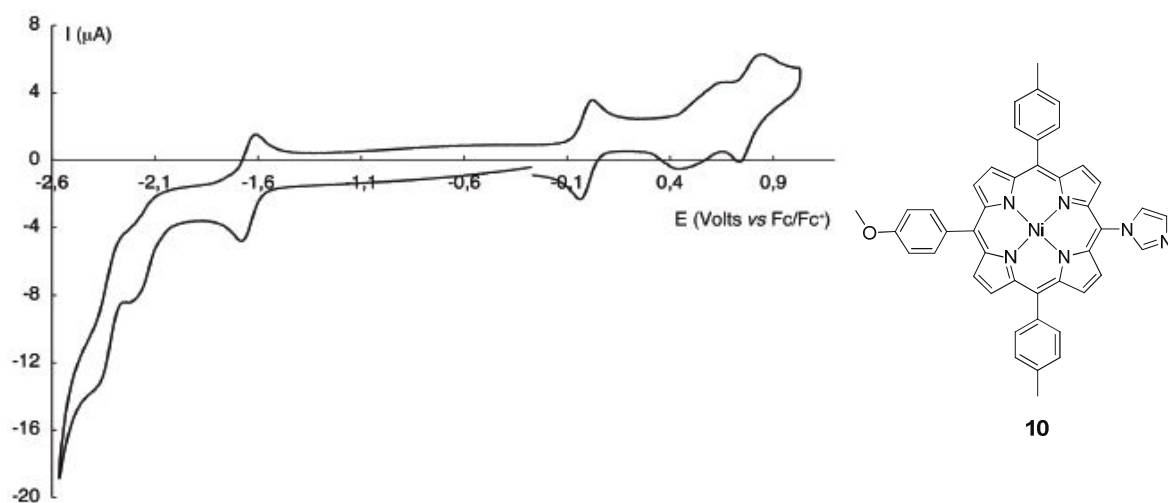


Figure 112 : Voltampérométrie cyclique de **10** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Composé	E_{red2}	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}
10 (<i>vs</i> Fc/Fc ⁺)	-2,21 V (1e ⁻)	-1,64 V (1e ⁻)	0,53 V (1e ⁻)	0,77 V (1e ⁻)
11 (<i>vs</i> Fc/Fc ⁺)	-2,06 V (1e ⁻)	-1,62 V (1e ⁻)	0,66 V (1e ⁻)	0,80 V (1e ⁻)
12 (<i>vs</i> Fc/Fc ⁺)	-2,18 V (1e ⁻)	-1,64 V (1e ⁻)	0,59 V (1e ⁻)	0,72 V (1e ⁻)

Tableau 11 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés **10**, **11** et **12**.

L'ensemble des caractérisations électrochimiques ont été réalisées par le Dr. Jean-Paul Gisselbrecht, du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide (UMR 7177). En voltampérométrie cyclique, il est nécessaire dans un premier temps d'étudier les propriétés en oxydoréduction des porphyrines de référence **10**, **11** et **12**. Les différentes valeurs de potentiel d'oxydation et de réduction relevées faciliteront l'interprétation des voltampérogrammes des bis-carbènes, qui sont des systèmes complexes. Les voltampérogrammes des composés **10** à **12** sont caractéristiques des porphyrines de nickel. Deux oxydations monoélectroniques chimiquement réversibles correspondant à l'oxydation du macrocycle sont observées, la première étant nettement moins réversible électrochimiquement que la deuxième (**Fig. 112** ; **Tab. 11**). La première réduction est clairement réversible ($I_{pa}/I_{pc} = 1$), alors que les réductions suivantes à des potentiels très négatifs sont moins bien définies.

L'électrochimie des bis-carbènes **30**, **32** et **34** s'est révélée être assez surprenante (**Fig. 113** ; **Tab. 12**). Une réduction tétraélectronique irréversible est observée. Celle-ci correspond à deux réductions monoélectroniques de chaque porphyrine et à la réduction du palladium (II) en palladium (0). En oxydation, quatre vagues monoélectroniques réversibles sont observées pour **30** et **34**, signifiant qu'il existe une communication électronique entre les porphyrines à l'état fondamental. Les deux premières vagues d'oxydation sont séparées de 70 à 80 mV, et les deux suivantes de 60 à 90 mV. Dans le cas de **32**, les premières oxydations monoélectroniques sont séparées de 50 mV, alors qu'aucune séparation n'est observée pour les oxydations suivantes. Ces valeurs de séparation sont étonnantes pour nos dimères puisque nos porphyrines ne sont ni coplanaires, ni cofaciales du fait de la rotation restreinte au niveau des liaisons C-Pd.

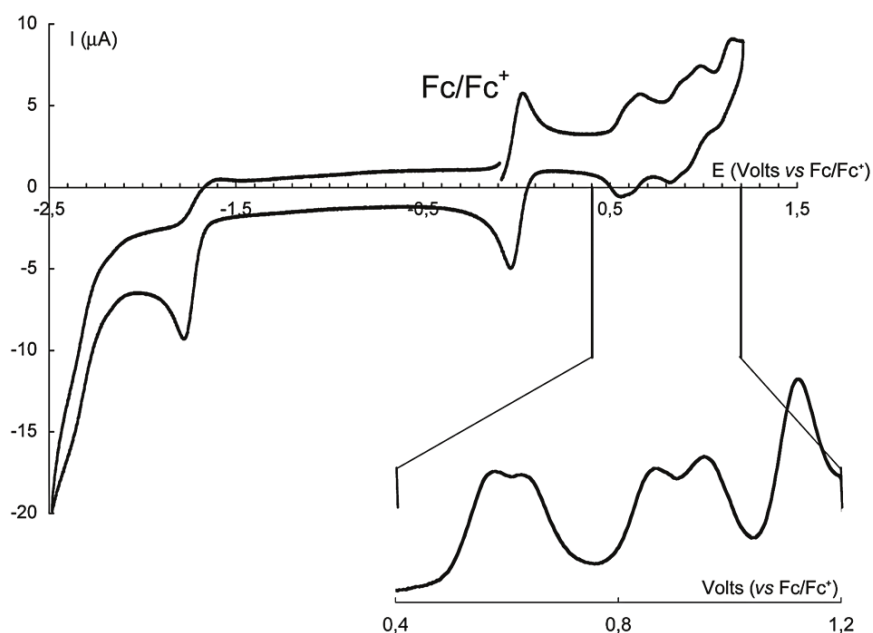


Figure 113 : Voltampérométrie cyclique de **30** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux). En insert, courbe déconvoluée en oxydation.

30 (vs Fc/Fc^+)	$E_{\text{ox1}} = 0,57 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 0,65 \text{ V} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox2}}-E_{\text{ox1}}) = 80 \text{ mV}$
	$E_{\text{ox3}} = 0,87 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox4}} = 0,96 \text{ V} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox4}}-E_{\text{ox3}}) = 90 \text{ mV}$
	$E_{\text{red1}} = -1,77 \text{ V} (4e^-)$		
32 (vs Fc/Fc^+)	$E_{\text{ox1}} = 0,60 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 0,65 \text{ V} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox2}}-E_{\text{ox1}}) = 50 \text{ mV}$
	$E_{\text{ox3}} = 0,91 \text{ V} (2e^-)$		
	$E_{\text{red1}} = -1,78 \text{ V} (4e^-)$		
34 (vs Fc/Fc^+)	$E_{\text{ox1}} = 0,58 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 0,65 \text{ V} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox2}}-E_{\text{ox1}}) = 70 \text{ mV}$
	$E_{\text{ox3}} = 0,94 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox4}} = 1,00 \text{ V} (1e^-)$	$\Delta(E_{\text{ox4}}-E_{\text{ox3}}) = 60 \text{ mV}$
	$E_{\text{red1}} = -1,78 \text{ V} (4e^-)$		

Tableau 12 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des bis-carbènes normaux **30**, **32** et **34**.

II-2. Voltampérométrie cyclique des bis-carbènes anormaux

Les bis-carbènes anormaux **37** et **39** ainsi que leur précurseur obtenu par « click chemistry » **28** ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique. Pour **28**, la première vague

oxydation observée à 0,70 V correspond à une oxydation monoélectronique réversible (**Fig. 114, 115 ; Tab. 13**). La seconde oxydation semble former une nouvelle espèce électroactive (0,91 V), qui sera oxydée de façon réversible à 1,11 V. En effet, en faisant augmenter la vitesse de balayage, on se rend compte que le ratio I_{pa}/I_{pc} diminue pour le troisième signal, ce qui est caractéristique de la génération d'une nouvelle espèce. Celle-ci n'a pas pu être déterminée à l'heure actuelle.

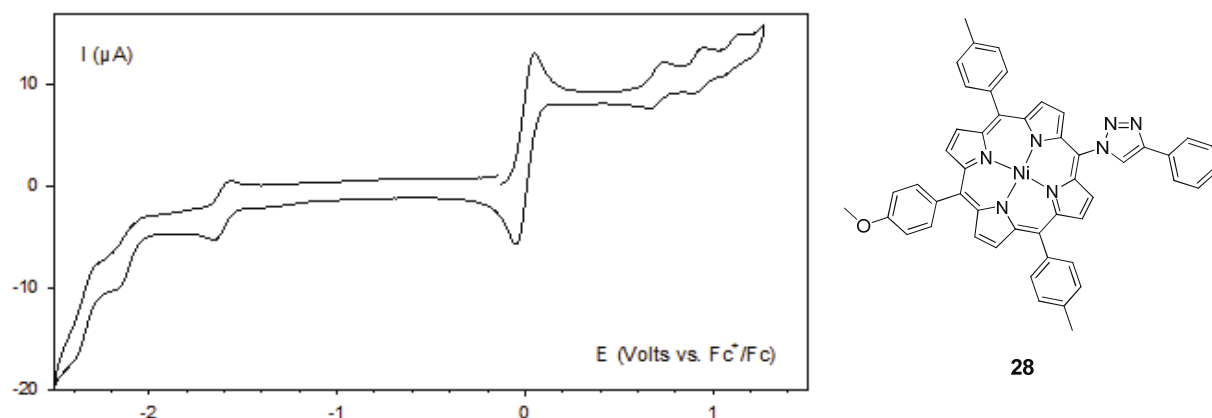


Figure 114 : Voltampérométrie cyclique de **28** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

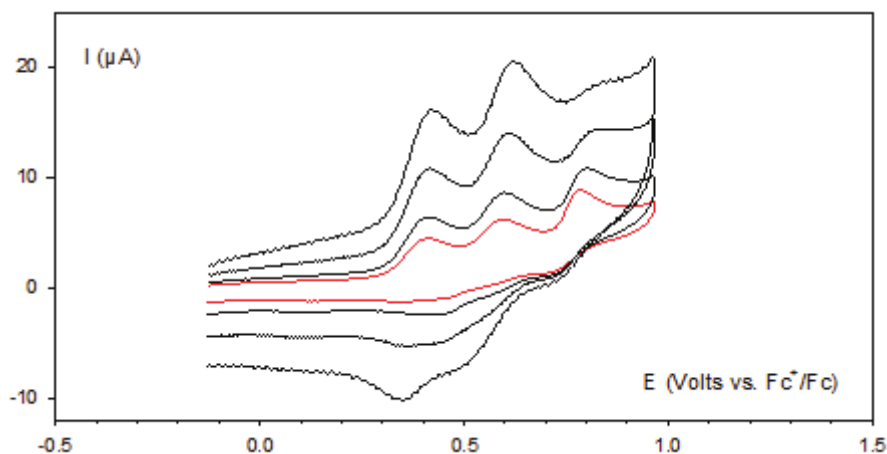


Figure 115 : Voltampérométrie cyclique de **28** dans du dichlorométhane en présence de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesses de balayage 0,1 (en rouge) ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Composé	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{ox3}
28 (vs Fc/Fc^+)	-1,62 V ($1e^-$)	0,70 V ($1e^-$)	0,91 V ($1e^-$)	1,11 V ($1e^-$)

Tableau 13 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction de **28**.

L'électrochimie du bis-carbène **37** montre une première vague de réduction à -1,72 V, correspondant aux réductions monoélectroniques des porphyrines, suivi d'une vague irréversible correspondant à la réduction du palladium (II) en palladium (0) à -2,35 V (**Fig. 116 ; Tab. 14**). La première oxydation à 0,63 V consiste en une vague irréversible, confirmé par modification de la vitesse de balayage (**Fig. 117**). Les deux oxydations suivantes sont réversibles. Il est donc difficile de conclure sur les processus électrochimiques observés. Ces derniers sont peut être dus à des problèmes d'agrégation ou d'adsorption de ces composés à cause de leurs mauvaises solubilités.

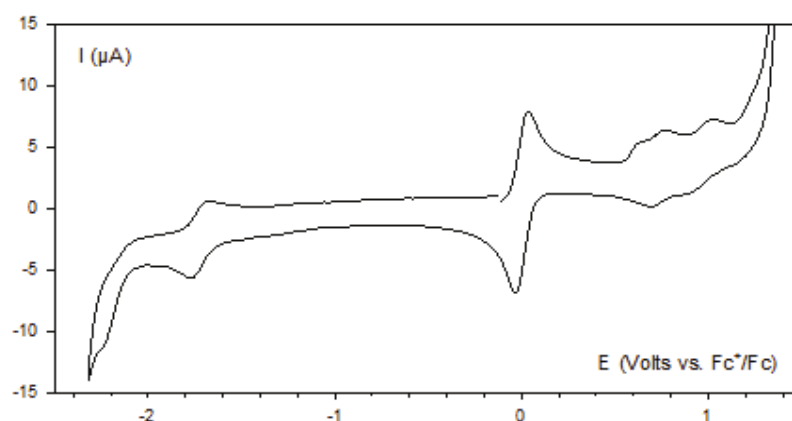


Figure 116 : Voltampérométrie cyclique de **37** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

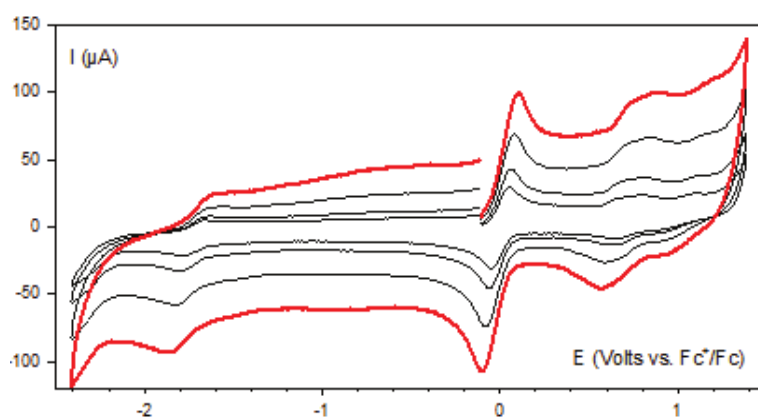


Figure 117 : Voltampérométrie cyclique de **37** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesses de balayage 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 (en rouge) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Des observations similaires sont faites pour le bis-carbène **39**, notamment en oxydation (**Tab. 14**). Une première vague irréversible à 0,65 V suivi de deux vagues réversibles à 0,75 V et 1,02 V sont observées. En réduction, deux vagues irréversibles sont relevées à -1,56 V et à -1,75 V. Dans ce cas aussi, il n'est pas possible de tirer des conclusions claires sur le comportement en oxydoréduction des bis-carbènes anormaux, probablement à cause de la mauvaise solubilité du composé. La voltampérométrie cyclique du bis-carbène de référence **42** n'a pas aidé à comprendre davantage nos systèmes. Trois vagues irréversibles sont observées sur le voltampérogramme à -2,37 V, 0,81 V et 1,25 V.

Composé	E_{red2}	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{ox3}
37 (vs Fc/Fc ⁺)	-2,35 V	-1,72 V (2e ⁻)	0,63 V (1e ⁻)	0,72 V (1e ⁻)	0,97 V (1e ⁻)
39 (vs Fc/Fc ⁺)	-1,75 V	-1,56 V	0,65 V	0,75 V	1,02 V
42 (vs Fc/Fc ⁺)		-2,37 V	0,81 V	1,25 V	

Tableau 14 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction de **37**, **39** et **42**.

En résumé, les études électrochimiques des bis-carbènes anormaux ont conduit à des voltampérogrammes difficilement interprétables, avec des premières vagues d'oxydation irréversibles. Ces observations sont probablement dues à une mauvaise solubilité de ces composés dans les solvants halogénés et/ou à des phénomènes d'agrégations en solution.

III. Caractérisation des porphyrines comportant un ou deux donneurs d'électrons

III-1. Phénomène d'intervalence

Les composés à valence mixte sont des molécules possédant au minimum deux centres redox connectés, à des degrés d'oxydation différents. Ils sont généralement répartis en trois classes en fonction des interactions entre les différents centres, selon la classification établie par Robin et Day¹⁵⁰ :

- Les composés de classe I. Aucune intervalence n'est observée, les centres redox sont indépendant les uns des autres.

-Les composés de classe II. La charge est partiellement localisée, mais un phénomène d'intervallence peut être observé.

-Les composés de classe III. Le système est totalement délocalisé, de telle sorte que chaque centre redox possède un degré d'oxydation intermédiaire.

Une caractéristique notable des composés de classe II et III est leur absorbance dans le domaine du visible-infrarouge proche, où l'on observe une bande de transfert de charge à l'intervallence (IVCT). En général, les composés de classe II présenteront une bande d'absorption large, alors que celle des composés de classe III sera plutôt fine, haute et asymétrique.

Le complexe de Creutz et Taube est un exemple historique de composé à valence mixte.¹⁵¹ La réaction d'un sel de ruthénium avec un complexe de ruthénium possédant un ligand pyrazine conduit à un complexe bimétallique de ruthénium (+II/+II) (**Fig. 118**). L'oxydation monoélectronique de ce composé par utilisation de cérium (+IV) permet d'obtenir le complexe (+II/+III). Ce composé présente une forte absorbance dans l'infrarouge proche (env. 1570 nm) en raison d'un phénomène d'intervallence. Celui-ci est dû à une transition électronique de l'état (+II/+III) à l'état (+III/+II) et inversement. Une oxydation supplémentaire permet d'obtenir le complexe (+III/+III) qui ne présente plus d'absorption dans l'infra-rouge.

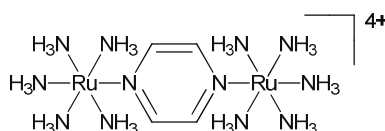


Figure 118 : Complexe bimétallique de ruthénium synthétisé par Creutz et Taube.¹⁵¹

Des phénomènes de valence mixte ont aussi été observés et étudiés dans des composés organiques dérivés de bis-trianisyl-amines par Lambert et Nöll en 1999.¹⁵² L'oxydation monoélectronique de ces molécules conduit à un radical cation de type aminium, dont la charge est plus ou moins bien partagée entre les différents sites redox en fonctions de leur distance. Les études spectroscopiques de cette famille de molécules ont permis de les ranger soit dans la classe II (**Fig. 119(B)**), soit à la frontière entre les classes II et III (**Fig. 119(A)**). Des caractérisations supplémentaires de ce dernier composé ont permis de le ranger dans la classe III.^{151c} Par la suite, le groupe de Barlow a montré que le remplacement des espaceurs éthylnyles par des vinyles permettait d'avoir une meilleure délocalisation, et ainsi d'avoir des

composés plus étendus de classe III (**Fig. 119(C)**).¹⁵³ Le rajout d'une unité styrène augmente la distance entre les deux azotes, conduisant à un composé de classe II (**Fig. 119(D)**).

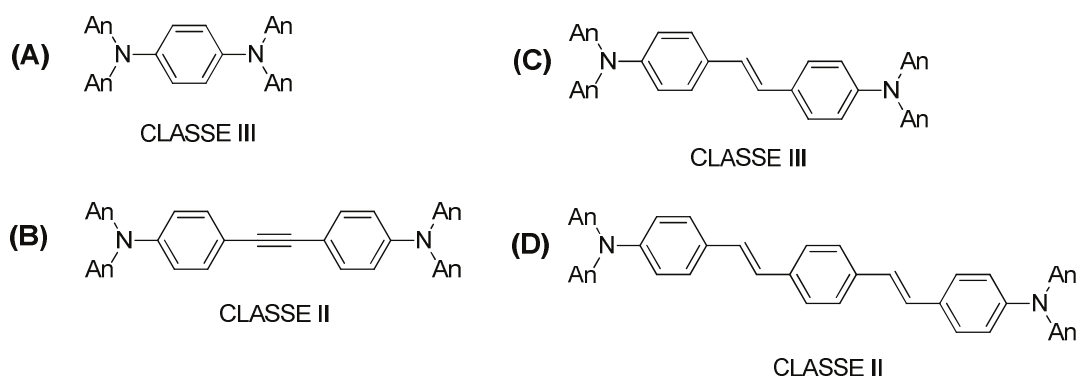


Figure 119 : Bis-triaryl-amines synthétisées par Lambert (**A** et **B**) et Barlow (**C** et **D**).^{152,153}

III-2. Etude des *meso*-carbazolyl et *meso*-phénoxazolinyl-porphyrines

Les porphyrines doublement fonctionnalisées en *meso* par des groupements carbazolyles (**21**), phénoxazolinyles (**22**) et phénothiazinyles (**23**) sont très similaires, d'un point de vue structural, à la 5,15-bis(di-*p*-anisylamino)-10,20-diphényl-porphyrine synthétisée par Sakamoto (**Fig. 38** ; p. 40).⁶¹ L'oxydation monoélectronique de ce composé conduit à la formation d'un radical cation sur un atome d'azote en *meso*. Cette charge est ensuite partagée entre les deux azotes au travers du macrocycle aromatique, ce qui conduit à un phénomène d'intervalence de classe III. Celui-ci a pour conséquence des caractéristiques spectrales remarquables, à savoir une absorbance de la porphyrine dans le proche infrarouge. Nous sommes donc en droit d'espérer de telles propriétés pour nos composés.

Avant de procéder aux études électrochimiques des molécules **21**, **22** et **23**, il a été nécessaire de caractériser dans un premier temps des composés plus simples, à savoir les mono-carbazolyl (**13**), -phénoxazolinyl (**14**) et -phénothiazinyl (**15**). Les voltampérogrammes cycliques de **13** et **14** montrent deux oxydations, une première correspondant à un échange monoélectronique et la seconde correspondant à un échange de deux électrons (**Fig. 120**; **Tab. 15**). Les trois électrons échangés correspondant à l'oxydation de l'amine aromatique et à l'oxydation diélectronique de la porphyrine de nickel (deux électrons). Il n'est cependant pas possible d'attribuer avec certitude la localisation de la première oxydation avec l'étude

électrochimique seule. En réduction, une vague réversible monoélectronique est observée, correspondant probablement à la formation du radical anion de la porphyrine de nickel.

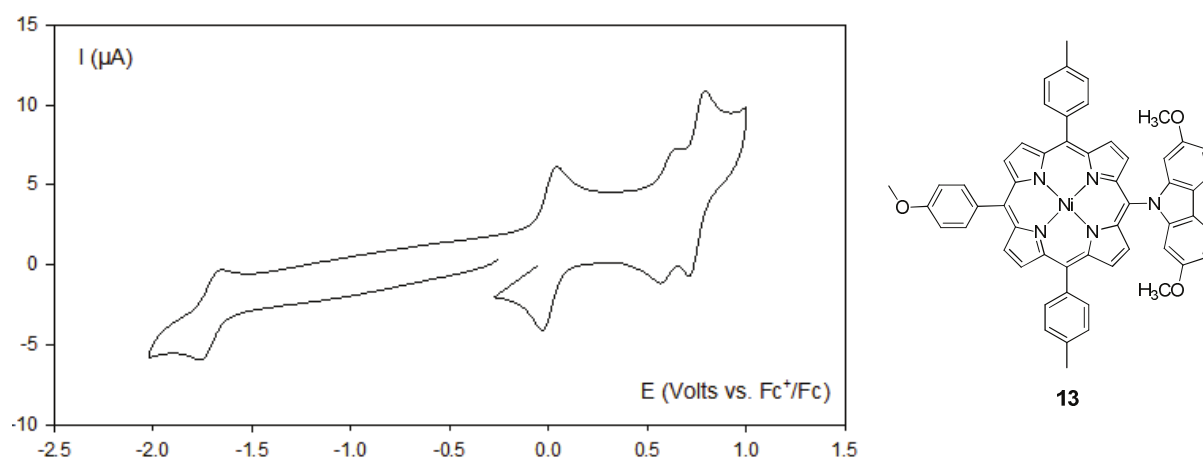


Figure 120 : Voltampérométrie cyclique de **13** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

13 (vs Fc/Fc^+)	$E_{\text{red1}} = -1,70 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox1}} = 0,60 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 0,75 \text{ V} (2e^-)$
14 (vs Fc/Fc^+)	$E_{\text{red1}} = -1,70 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox1}} = 0,36 \text{ V} (1e^-)$	$E_{\text{ox2}} = 0,84 \text{ V} (2e^-)$

Tableau 15 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés **13** et **14**.

L'espèce radicalaire formée par oxydation monoélectronique de **14** a été caractérisée par RPE, par le Dr. Sylvie Choua du laboratoire POMAM (UMR 7177). Le composé **14** a été oxydé par voie électrochimique et par voie chimique, en utilisant du tris(4-bromophényle)aminiumyle hexachloroantimonate (BAHA). Le spectre RPE de l'espèce radicalaire générée chimiquement est représenté ci-dessous, avec un paramètre $g = 1,988$ (**Fig 121**). Le signal observé montre un couplage fort de l'électron célibataire avec un atome d'azote (env. 8,3 G) et un couplage faible avec deux protons (env. 3,0 G). Il est donc possible de conclure que la première oxydation correspond à la génération du radical cation sur l'azote en *meso*. L'oxydation diélectronique du macrocycle porphyrinique a donc lieu à des potentiels plus élevés.

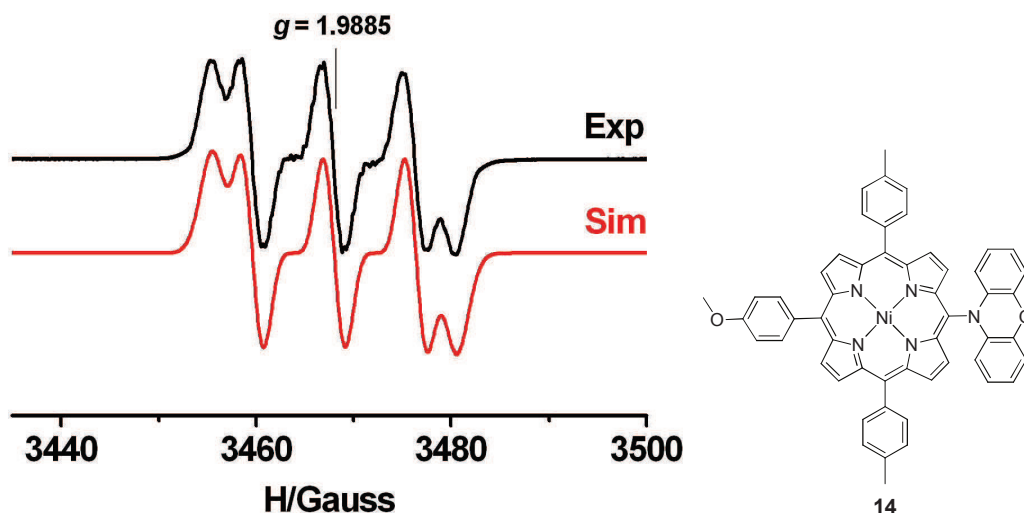


Figure 121 : Spectres RPE expérimental et simulé de l'espèce radicalaire générée par oxydation chimique monoélectronique de **14**.

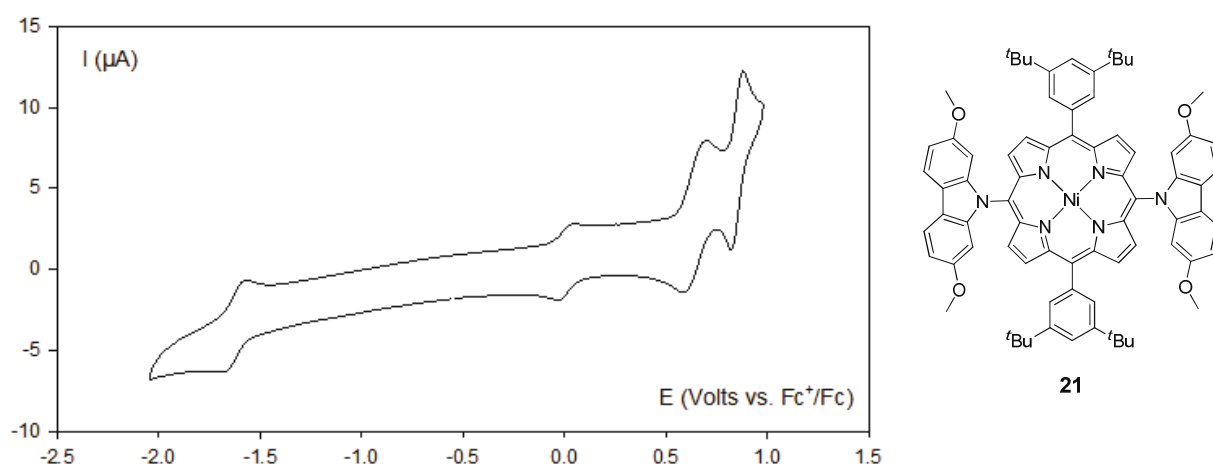


Figure 122 : Voltampérométrie cyclique de **21** dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Composé	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{ox3}
21 (vs Fc/Fc^+)	-1,62 V ($1e^-$)	0,65 V ($2e^-$)	0,85 V ($2e^-$)	
22 (vs Fc/Fc^+)	-1,64 V ($1e^-$)	0,37V ($1e^-$)	0,43 V ($1e^-$)	0,99 V ($2e^-$)

Tableau 16 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés **21** et **22**.

Les caractérisations en voltampérométrie cyclique des bis-azolyles **21** et **22** sont globalement similaires à celles des mono-azolyles **13** et **14** (Fig. 122; Tab. 16). En réduction,

la formation du radical anion de la porphyrine de nickel est observée comme précédemment sous la forme d'une vague monoélectronique réversible. En oxydation, plusieurs vagues correspondant à l'échange de quatre électrons sont observées. Pour le composé **21**, la première oxydation est en réalité une superposition de deux pics monoélectroniques. L'électrochimie de **13** et **14** nous ayant appris que l'oxydation diélectronique de la porphyrine avait lieu à des potentiels plus élevés que l'oxydation des azotes en *meso*, nous pouvons donc en déduire que les premières vagues correspondent aux oxydations des donneurs. Cette observation est une très bonne nouvelle, puisqu'il sera donc possible d'étudier par oxydation monoélectronique la présence d'un phénomène d'intervalence.

IV. Conclusion

La caractérisation par voltampérométrie cyclique des bis-carbènes normaux **30**, **32** et **34** a révélé une « interaction » interporphyrinique, avec des séparations de potentiels allant de 50 à 90 mv. Ces valeurs peuvent sembler modestes par rapport à d'autres exemples de la littérature, mais elles sont plutôt impressionnantes pour de tels systèmes, avec des porphyrines ni coplanaires, ni cofaciales. Il est fort probable que ce phénomène de séparation de potentiel soit dû à des interactions coulombiques, avec un premier radical cation localisé à proximité de la connexion interporphyrinique.

Les études par électrochimie des bis-carbènes anormaux **37** et **39** ne se sont pas révélées concluantes, probablement à cause de la mauvaise solubilité de ces composés et de leurs intermédiaires rédox dans les solvants halogénés, ayant pour conséquence une possible agrégation. Les voltampérogrammes cycliques sont difficilement interprétables.

Enfin, les caractérisations des bis-carbazolyles et dérivés se sont révélées prometteuses. Les études par électrochimie et par RPE ont montré que la première oxydation de ces composés avait lieu sur l'atome d'azote en *meso*, formant ainsi un radical cation. Cette charge positive devrait en principe être délocalisée entre les deux azotes en *meso*, au travers du macrocycle, résultant en un système présentant un phénomène d'intervalence. De telles caractéristiques pourraient conduire à des porphyrines présentant des propriétés optiques exceptionnelles, tels qu'une absorbance dans le proche infrarouge.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les propriétés optiques et électroniques des porphyrines peuvent être modulées par différents facteurs, notamment par la nature des groupements situés en *meso*. L'introduction de fonctions azotées sur cette position peut avoir comme conséquence une délocalisation électronique accrue, au travers du doublet non liant de l'atome d'azote, comme dans le cas des diporphyrinyles amines ou des amino-porphyrines. Plusieurs approches peuvent être envisagées pour introduire de tels groupements, selon la fonctionnalisation recherchée : réduction d'une *meso*-nitro-porphyrine, couplage de Buchwald-Hartwig, substitution nucléophile aromatique etc. Il n'existait pas, dans la littérature, de méthodes efficaces pour introduire des azoles en *meso*.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'une part de mettre au point l'introduction d'azoles en *meso* d'une porphyrine par couplage d'Ullmann. Divers azoles ont pu être introduit par cette méthode avec de bons rendements, par formation d'une liaison carbone-azote. Il a même été possible avec certains azoles de réaliser des doubles couplages d'Ullmann, conduisant ainsi à des 5,15-diazolyl-porphyrines. Malheureusement, l'introduction d'amides et d'amines aromatiques par couplage d'Ullmann s'est révélée inefficace. D'autre part, une voie de synthèse alternative a été trouvée pour réaliser l'amination en *meso* d'une porphyrine. L'azidation par substitution nucléophile aromatique d'une *meso*-bromo-porphyrine suivi de la réduction de l'azide conduit à une *meso*-amino-porphyrine avec de bons rendements.

L'introduction d'imidazoles, de triazoles et de benzimidazoles en *meso* a permis, après alkylation, d'obtenir des précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHC). La coordination de deux équivalents de NHC sur un sel de palladium conduit à un dimère de porphyrines *via* coordination exocyclique, sous la forme d'un complexe bis-carbénique. La géométrie de coordination *trans*-anti autour du palladium a été confirmée par l'obtention de la structure radiocristallographique de deux complexes. Les études par électrochimie de ces complexes ont révélé une communication interporphyrinique à l'état fondamental, mise en évidence par une succession de quatre vagues monoélectroniques en oxydation. Les séparations des potentiels d'oxydation variant de 50 à 90 mV sont plutôt surprenantes pour des porphyrines ni coplanaires, ni cofaciales. A l'heure actuelle, nous pensons que ces interactions sont purement

d'origines coulombiques. Des bis-carbènes « anormaux », obtenus par « click chemistry », ont été synthétisés afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les premiers complexes. Malheureusement les voltampérogrammes de ces composés n'ont pas pu être exploités de façon pertinente, à cause de la mauvaise solubilité des bis-carbènes « anormaux » dans les solvants halogénés. Il faudrait donc retravailler ces complexes en augmentant leurs solubilités.

La fonctionnalisation en *meso* par des carbazoles, des phénoxazines et des phénothiazines conduit à des porphyrines présentant des similitudes structurales avec certains exemples de la littérature, comme par exemple la 5,15-bis(diphénylamino)-porphyrine. L'oxydation monoélectronique de cette dernière conduisant à un composé de type radical cation absorbant dans le proche infrarouge, nous supposons que nos molécules présenteront des propriétés optiques similaires. A l'heure actuelle, les caractérisations par électrochimie et par RPE ont confirmé que la première oxydation des mono-carbazolyle et mono-phénoxazolinyle-porphyrines se produisait au niveau de l'azote en *meso*, conduisant à une espèce radicalaire. Il en a été de même pour les deux premières oxydations observées en électrochimie pour les porphyrines doublement fonctionnalisées, avec une meilleure séparation des potentiels pour le dérivé phénoxazine. Il sera donc intéressant d'étudier par la suite les propriétés optiques de ces différents composés, notamment leur absorbance éventuelle dans l'infrarouge.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent d'envisager plusieurs projets futurs. Tout d'abord, il serait intéressant d'optimiser les conditions de couplage d'Ullmann pour les amides et amines aromatiques, et, pourquoi pas, l'étendre à des amines aliphatiques, ce qui permettrait de proposer une alternative solide au couplage de Buchwald-Hartwig décrit dans la littérature. Ensuite, nos carbènes de porphyrines pourraient être employés comme catalyseurs, sur un modèle analogue aux PEPPSI, avec comme particularité la présence d'un second métal, celui au cœur de la porphyrine. Enfin, sachant que les imidazoliums peuvent donner lieu à des comportements de type liquide ionique, il serait envisageable de synthétiser des porphyrines présentant des propriétés « cristal liquide ».

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *Porphyrin Handbook* **2000**, Academic Press.
- ² Scheidt, W. R.; Lee, Y. J. *Structure and Bonding* **1987**, *64*, 1-70.
- ³ (a) Vicente, M. G. H.; Jaquinod, L.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1999**, 1771-1782. (b) Anderson, Harry L. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
- ⁴ Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 3-4, 371-392.
- ⁵ Selensky, R.; Holten, D.; Windsor, M. W.; Paine III, J. B.; Dolphin, D.; Gouterman, M.; Thomas, J. C. *Chemical Physics* **1981**, *60*, 33-44.
- ⁶ Blake, I. M.; Krivokapic, A.; Katterle, M.; Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **2002**, 1662-1663.
- ⁷ Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem Soc. Perkin. Trans. 1* **1978**, 366-369.
- ⁸ Tabushi, I.; Kugimiya, S.; Kinnaird, M. G.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4192-4199.
- ⁹ (a) Prathapan, S.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519-7520. (b) Seth, J.; Palaniappan, V.; Johnson, T. E.; Prathapan, S.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10578-10592. (c) Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Li, F.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 16, 5266-5273. (d) Yang, S. I.; Seth, J.; Balasubramanian, T.; Kim, D.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4008-4018.
- ¹⁰ Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4, 828-836.
- ¹¹ Crossley, M. J.; Burn, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1569-1571.
- ¹² Kobayashi, N.; Numao, M.; Kondo, R.; Nakajima, S.; Osa, T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 9, 2241-2244.
- ¹³ Lelièvre, D.; Bosio L.; Simon, J.; André, J.-J.; Benseban, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4475-4479.
- ¹⁴ Paollesse, R.; Jaquinod, L.; Della Sela, F.; Nurco, D. J.; Prodi, L.; Montalti, M.; Di Natale, C.; D'Amico, A.; Di Carlo, A.; Lugli, P.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11295-11302.
- ¹⁵ (a) Harriman, A.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5481-5482. (b) Harriman, A.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461-9472.
- ¹⁶ Susumu, K.; Shimidzu, T.; Tanaka, K.; Segawa, H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 46, 8399-8402.
- ¹⁷ Khoury, R. G.; Jaquinod, L.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1997**, 1057-1058.
- ¹⁸ Osuka, A.; Shimidzu, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 135-137.

-
- ¹⁹ Aratani, N.; Takagi, A.; Yanagawa, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, Z. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3389-3404.
- ²⁰ Ogawa, T.; Nishimoto, Y.; Yoshida, N.; Ono, N.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176-179.
- ²¹ Anderson, S.; Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469-475.
- ²² O'Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfrey, C.; Claridge, T. D. W.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature* **2011**, *469*, 72-75.
- ²³ Lin, V. S.-Y.; DiMugno, S. G.; Therien, M. J. *Science* **1994**, *264*, 1105-1111.
- ²⁴ Arnold, D. P.; Hartnell, R. D.; Heath, G. A.; Newby, L.; Webster, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 754-755.
- ²⁵ Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 320-329.
- ²⁶ Esdaile, L. J.; Jensen, P.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2090-2093.
- ²⁷ Esdaile, L. J. *Thèse Queensland University of Technology, Brisbane, Australia* **2007**.
- ²⁸ Esdaille, L. J.; Senge, M. O.; Arnold, D. P. *Chem. Commun.* **2006**, 4192-4194.
- ²⁹ Pereira, A. M. V. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Choua, S.; Ruppert, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 17, 4742-4745.
- ³⁰ Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, *293*, 79-82.
- ³¹ Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304-10321.
- ³² Sugiura, K.; Matsumoto, T.; Ohkouchi, S.; Naitoh, Y.; Kawai, T.; Takai, Y.; Ushiroda, K.; Sakata, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 1957-1958.
- ³³ (a) Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.; Eds; Academic Press: Boston, MA, **2000**; *6*, 1-41. (b) Iengo, E.; Zangrando, E.; Alessio, E. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 841-851.
- ³⁴ (a) Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Chem. Commun.* **2001**, 91-92. (b) Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Chem. Commun.* **2002**, 266-267. (c) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6168-6179. (d) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Graff, R.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 251-263.
- ³⁵ Chen, Y.-J.; Chen, S.-S.; Lo, S.-S.; Huang, T.-H.; Wu, C.-C.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y. *Chem. Commun.* **2006**, 1015-1017.
- ³⁶ Liu, Y.; Jiang, S.; Glusac, K.; Powell, D. H.; Anderson, D. F.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12412-12413.

-
- ³⁷ Richeter, S.; Hadj-Aïssa, A.; Taffin, C.; van der Lee, A.; Leclerq, D. *Chem. Commun.* **2007**, 2148-2150.
- ³⁸ (a) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Nakao, Y.; Uno, H.; Sakaki, S.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4588-4589. (b) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Hayashi, H.; Nakao, Y.; Kumpulainen, T.; Chukharev, V.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinin, H.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1825-1839.
- ³⁹ (a) Song, J.; Aratani, N.; Heo, J. H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11868-11869. (b) Song, J.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16356-16357.
- ⁴⁰ Arnold, D. P.; Bott, R. C.; Eldridge, H.; Elms, F. M.; Smith, G.; Zojaji, M. *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 495-503.
- ⁴¹ Baldwin, J. E.; Crossley, M. J.; DeBernardis, J. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 685-692.
- ⁴² Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 566-570.
- ⁴³ Yoshida, N.; Ishizuka, T.; Yofu, K.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Okada, T.; Nagata, Y.; Itaya, A.; Cho, H. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2854-2866.
- ⁴⁴ Wallin, S.; Monnereau, C.; Blart, E.; Gankou, J.-R.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1709-1721.
- ⁴⁵ Kamada, T.; Aratani, N.; Ikeda, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *128*, 7670-7678.
- ⁴⁶ Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 320-329.
- ⁴⁷ Esdaile, L. J.; Jensen, P.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2090-2093.
- ⁴⁸ Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, X.-G.; Chen, Q.-Y. *Synlett* **2009**, *6*, 945-948.x
- ⁴⁹ Buchwald, S. L.; Guram, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- ⁵⁰ Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5959-5970.
- ⁵¹ Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1983**, 927-928.
- ⁵² Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 3609-3612.
- ⁵³ Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-P.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
- ⁵⁴ Chen, Y.; Zhang, X. P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4432-4438.
- ⁵⁵ Takanami, T.; Hayashi, M.; Hino, F.; Suda, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7353-7357.
- ⁵⁶ Gao, G.-Y.; Chen, Y.; Zhang, X. P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 11, 1837-1840.

-
- ⁵⁷ Chen, Y.; Gao, G.-Y.; Zhang, X. P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4965-4969.
- ⁵⁸ Liu, C.; Shen, D.-M.; Chen, Q.-Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2732-2736.
- ⁵⁹ Esdaille, L. J.; Senge, M. O.; Arnold, D. P. *Chem. Commun.* **2006**, 4192-4194.
- ⁶⁰ Pereira, A. M. V. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Choua, S.; Ruppert, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 17, 4742-4745.
- ⁶¹ Sakamoto, R.; Sasaki, T.; Honda, N.; Yamamura, T. *Chem. Commun.* **2009**, 5156-5158.
- ⁶² (a) Balaban, M. C.; Eichhöfer, A.; Buth, G.; Hauschild, R.; Szmytkowski, J.; Kalt, H.; Balaban, T. S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5512-5521. (b) Balaban, M. C.; Chappaz-Gillot, C.; Canard, G.; Roussel, C.; Balaban, T. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3733-3739.
- ⁶³ Yamashita, K.; Kataoka, K.; Asano, M. S.; Sugiura, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1, 190-193.
- ⁶⁴ Smith, K. M.; Barnett, G. H.; Evans, B.; Martynenko, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953-5961.
- ⁶⁵ Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El Kahef, L.; Gross, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969-2979.
- ⁶⁶ Ullmann, F.; Bielecki, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174.
- ⁶⁷ Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382.
- ⁶⁸ Ullmann, F.; Sponagel, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2211.
- ⁶⁹ Goldberg, I. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1691.
- ⁷⁰ Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936.
- ⁷¹ Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944.
- ⁷² Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937-2940.
- ⁷³ Sorenson, R. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 23, 7747-7749.
- ⁷⁴ López-Alvarado, P.; Avedaño, C.; Menéndez, J. C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 17, 5678-5682.
- ⁷⁵ Kiyomori, A.; Marcoux, J.-F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657-2660.
- ⁷⁶ (a) Ito, T.; Watanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 419-423. (b) Kondratov, S. A.; Shein, S. M. *Zh. Org. Khim.* **1979**, *15*, 2387-2390.
- ⁷⁷ (a) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729. (b) Klapars, A.; Huang, X.; Buchwald, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7421-7428. (c) Antilla, J. C.; Klapars, A.; Buchwald, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11684-11688.
- ⁷⁸ Ma, D.; Cai, Q. *Synlett* **2004**, *1*, 128-130.

-
- ⁷⁹ Taillefer, M.; Cristau, H.-J.; Cellier, P.; Spindler, J.-F. Patents Fr2833947-WO0353225 (Pr. Nb. Fr 2001 16547).
- ⁸⁰ (a) Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054-3131. (b) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971.
- ⁸¹ Clezy, P. S.; Smythe, G. A. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 239.
- ⁸² Brückner, C.; Posakony, J. J.; Johnson, C. K.; Boyle, R. W.; James, B. R.; Dolphin, D. J. *Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455-465.
- ⁸³ (a) Neumann, H.; Seebach, D. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *52*, 4839. (b) C. Dietrich-Buchecker, oral communication to R. Ruppert.
- ⁸⁴ Senge, M. O.; Shaker, Y. M.; Pintea, M.; Ryppa, C.; Hatscher, S. S.; Ryan, A.; Sergeeva, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237-258.
- ⁸⁵ Boyle, R. W.; Johnson, C. K.; Dolphin, D. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 527-528.
- ⁸⁶ Lu, X.-Q.; Guo, Y.; Chen, Q.-Y. *Synlett*, **2011**, *1*, 77-80.
- ⁸⁷ Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164-5173.
- ⁸⁸ Hisler, K.; Commeureuc, A. G. J.; Zhou, S.; Murphy, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 26, 3290-3293.
- ⁸⁹ Li, L.; Zhu, L.; Chen, D.; Hu, X.; Wang, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2692-2696.
- ⁹⁰ Vinogradova, E. V.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces* **2009**, *45*, *5*, 529-534.
- ⁹¹ Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- ⁹² Huisgen, R.; Szeimies, G.; Moebius, L. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494 – 2507.
- ⁹³ Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- ⁹⁴ Rodionov, V. O.; Fokin, V. V.; Finn, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215.
- ⁹⁵ Sévérac, M.; Le Pleux, L.; Scarpaci, A.; Blart, E.; Odobel, F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6518-6522.
- ⁹⁶ Maeda, C.; Yamaguchi, S.; Ikeda, C.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, *4*, 549-552.
- ⁹⁷ Sakamoto, R.; Nishikawa, M.; Yamamura, T.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2028-2030.
- ⁹⁸ Dumoulin, F.; Ahsen, V. *J. of Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 481-504.
- ⁹⁹ Fischer, E. O.; Massböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, *8*, 580-581.
- ¹⁰⁰ Wulff, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3116-3134.
- ¹⁰¹ Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.

-
- ¹⁰² (a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975. (b) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859. (c) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 18, 2039-2041.
- ¹⁰³ Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342-348.
- ¹⁰⁴ Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- ¹⁰⁵ Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- ¹⁰⁶ Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 2, 141-142.
- ¹⁰⁷ Arduengo, III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- ¹⁰⁸ Arduengo, III, A. J.; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakasha, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- ¹⁰⁹ Wanzlick, H.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 2, 75-80.
- ¹¹⁰ Kato, T.; Maerten, E.; Baceiredo, A. *Top Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 131-147.
- ¹¹¹ Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- ¹¹² (a) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 21, 1371-2374. (b) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- ¹¹³ (a) Huang, J.; Grasa, G.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307-1309. (b) Lee, H. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2053-2055. (c) Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511-1514. (d) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169. (e) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- ¹¹⁴ Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- ¹¹⁵ (a) O'Brien, C. J.; Kantcher, E. A. B.; Valente, C.; Hade, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; Hopkinson, A. C.; Organ, M. G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743-4748. (b) Tsimmerman, M.; Mallik, D.; Matsuo, T.; Otani, T.; Tamao, K.; Organ, M. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10352-10354. (c) Hoi, K. H.; Coggan, J. A.; Organ, M. G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 843-845. (d) Pompeo, M.; Froese, R. D. J.; Hadei, N.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11354-11357.
- ¹¹⁶ Arduengo, III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- ¹¹⁷ Paczal, A.; Bényei, A. C.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969-5979.
- ¹¹⁸ Dinger, M. B.; Nieczypor, P.; Mol, J. C. *Organometallics* **2003**, *22*, 5291.
- ¹¹⁹ Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2001**, *111*, 2705-2733.
- ¹²⁰ Ogawa, K.; Kobuke, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 22, 4070-4073.

-
- ¹²¹ (a) Koepf, M.; Wytko, J. A.; Bucher, J.-P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9994-10001. (b) Rauch, V.; Wytko, J. A.; Takahashi, M.; Kikkawa, Y.; Kaneshato, M.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1998-2001.
- ¹²² Zhu, X.; Lu, W.; Zhang, Y.; Reed, A.; Newton, B.; Fan, Z.; Yu, H.; Ray, P. C.; Gao, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10311-10313.
- ¹²³ De Paula, R.; Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Mol. Catal. A - Chemical* **2011**, *345*, 1-11.
- ¹²⁴ Katritzky, A. R.; Lorenzo, K. S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3978-3982.
- ¹²⁵ Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 21, 2371-2374.
- ¹²⁶ Lefebvre, J.-F.; Lo, M.; Leclercq, D.; Richeter, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2976-2978.
- ¹²⁷ Scheidt, W. R.; Lee, Y. J. *Structure and Bonding* **1987**, *64*, 1-70.
- ¹²⁸ (a) Cetinkaya, B.; Dixneuf, P.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827-1833. (b) Hartshorn, A. J.; Lappert, M. F.; Turner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348-355.
- ¹²⁹ (a) Jiménez, M. V.; Perez-Torrente, J. J.; Bartolomé, M. I.; Gierz, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 224-234. (b) Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961-9967.
- ¹³⁰ (a) Normand, A. T.; Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781-2800. (b) Chen, T.; Liu, X.-G.; Shi, M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4874-4880.
- ¹³¹ Praetorius, J. M.; Crudden, C. M.; *Dalton Trans.* **2008**, 4079-4094.
- ¹³² Martin, H. C.; James, N. H.; Aitken, J.; Gaunt, J. A.; Adams, H.; Haynes, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4451-4458.
- ¹³³ Bittermann, A.; Herdtweck, E.; Härter, P.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6963-6968.
- ¹³⁴ Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759-4762.
- ¹³⁵ Gründemann, S.; Anes, K.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275.
- ¹³⁶ Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *127*, 16299-16311.
- ¹³⁷ Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiou, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science*, **2009**, *326*, 556-559.
- ¹³⁸ Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534-13535.

-
- ¹³⁹ (a) Heckenroth, M.; Neels, A.; Garnier, M. G.; Aebi, P.; Ehlers, A. W.; Albrecht, M.; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9375-9386. (b) Terashima, T.; Inomata, S.; Ogata, K.; Fukuzawa, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1387-1393.
- ¹⁴⁰ Lalrempuia, R.; McDaniel, N. D.; Müller-Bunz, H.; Bernhard, S.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9765-9768.
- ¹⁴¹ Nakamura, T.; Terashima, T.; Ogata, K.; Fukuzawa, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4, 620-623.
- ¹⁴² Canseco-Gonzalez, D.; Gniewek, A.; Szulmanowicz, M.; Müller-Bunz, H.; Trzeciak, A. M.; Albrecht, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6055-6062.
- ¹⁴³ Zhu, W.; Ma, D. *Chem. Commun.* **2004**, 888-889.
- ¹⁴⁴ Yamashita, K.; Kataoka, K.; Asano, M. S.; Sugiura, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1, 190-193.
- ¹⁴⁵ Soai, K.; Yokoyama, S.; Ookawa, A. *Synth. Commun.* **1987**, 48-49.
- ¹⁴⁶ Gasperini, M.; Ragaini, F.; Cenini, S. *Organometallics*, **2002**, *21*, 2950-2957.
- ¹⁴⁷ Tzur, E.; Ben-Asuly, A.; Diesendruck, C. E.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6422-6425.
- ¹⁴⁸ Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Organometallics*, **2007**, *26*, 9, 2469-2472.
- ¹⁴⁹ Martin, H. C.; James, N. H.; Aitken, J.; Gaunt, J. A.; Adams, H.; Haynes, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4451-4458.
- ¹⁵⁰ Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.
- ¹⁵¹ Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.
- ¹⁵² (a) Lambert, C.; Nöll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442. (b) Coropceanu, V.; Gruhn, N. E.; Lambert, C.; Durivage, J. C.; Bill, T. G.; Nöll, G.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2727-2731. (c) Szeghalmi, A. V.; Erdmann, M.; Engel, V.; Schmitt, M.; Amthor, S.; Kriegisch, V.; Nöll, G.; Stahl, R.; Lambert, C.; Leusser, D.; Stalke, D.; Zabel, M.; Popp, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834-7845.
- ¹⁵³ Barlow, S.; Risko, C.; Chung, S.-J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900-16911.

PARTIE EXPERIMENTALE

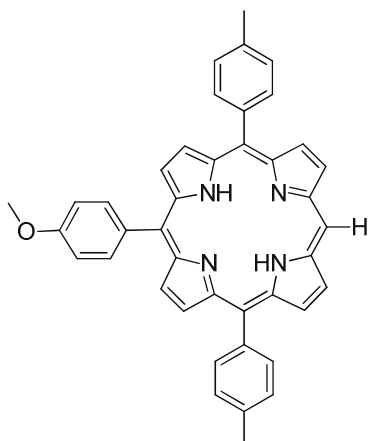
EXPERIMENTAL PART

Commercially available reagents and solvents were used as purchased without purification. THF was distilled over Na/benzophenone under argon until the solution was blue. Dichloromethane was distilled over CaH₂. DMF and DMSO were dried on molecular sieves. Column chromatography was performed with alumina or silica gel from Merck (aluminium oxide 60 standardized; silica gel 60, 0.04-0.063 nm). Ditolylporphyrin and *N*'-phenylbenzoylhydrazine were prepared as described in the literature (respectively references ¹ and ²).

Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectra were recorded on 300, 400, or 500 MHz Bruker instruments. Data are presented as followed: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet), coupling constants (*J* in Hz) and integration.

Electrochemical studies were performed by Jean-Paul Gisselbrecht (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg) following published procedure.³ EPR studies were performed by Sylvie Choua (Laboratoire POMAM, UMR 7177, Université de Strasbourg) following published procedure. NMR spectra were recorded at the Service de RMN, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. X-Ray structures were solved by Lydia Brelot and Corinne Bailly from the Service de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. UV-visible spectra were recorded with an Agilent 8453 diode-array spectrophotometer in CH₂Cl₂ (1 cm path length quartz cell). Mass spectra were performed by the Service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg (France). A dithranol matrix was used for MALDI-TOF spectra. Elemental analyses were performed at the Service de Microanalyse, Université de Strasbourg (France).

Porphyrin 4 (adapted from references ⁴ and ⁵)



Chemical Formula: C₄₁H₃₂N₄O

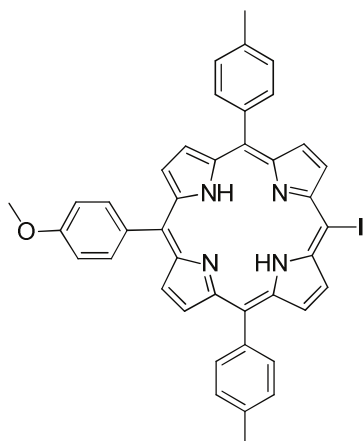
Exact Mass: 596,26

Molecular Weight: 596,72

t-Butyllithium (4.3 mL of a 1.7 M solution in pentane, 12 eq.) was added under argon to a solution of 4-bromoanisole (0.46 mL, 6 eq.) in 150 mL of dry THF. The solution was stirred at -78 °C for 1 h, at r.t. for 20 min and then at -78 °C for 40 min. The solution was transferred with a canula to a solution of ditolylporphyrin **3** (300 mg, 0.61 mmol) in 180 mL of dry THF at 0 °C. The solution was stirred at this temperature for 20 min, and at r.t. for 20 min. A mixture of water (3 mL) diluted in THF (10 mL) was added for hydrolysis. After 30 min, DDQ (677 mg, 4 eq.) was added and the mixture was stirred for another 60 min at r.t. The mixture was filtered through alumina with CH₂Cl₂ and then was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 3/7). Recrystallization from dichloromethane/methanol afforded the porphyrin **4** as a purple solid (285 mg, 0.48 mmol, 78%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 10.19 (s, 1H, H *meso*), 9.32 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 9.03 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 8.90 (m, 4H, pyr.), 8.12 (m, 6H, H_{o-anis} + H_{o-tolyl}), 7.58 (d, J = 7.4 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.10 (s, 3H, OCH₃), 2.72 (s, 6H, CH₃), -2.99 (s, 2H, free base).

Porphyrin 5 (adapted from reference ⁶)



Chemical Formula: C₄₁H₃₁IN₄O

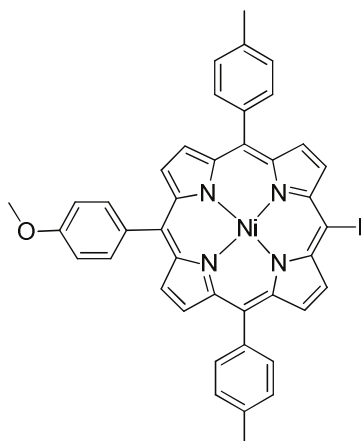
Exact Mass: 722,15

Molecular Weight: 722,62

A solution of bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene (249 mg, 1.5 eq.) in CHCl₃ (27 mL) was added to a solution of iodine (118 mg, 1.2 eq.) in CHCl₃ (15 mL). Pyridine (several drops) was added to this solution until it turned light yellow. This solution was added dropwise to a light-protected solution of **4** (230 mg, 0.39 mmol) in CHCl₃ (270 mL) over 40 min at r.t.. After 2 h of stirring, the solution was washed with a saturated Na₂S₂O₃ (aq.) solution (2 x 80 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated. The porphyrin **5** was recrystallized from dichloromethane/methanol (272 mg, 0.48 mmol, 98%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.65 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyrr.), 8.88 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyrr.), 8.81 (m, 4H, pyrr.), 8.09 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H_{o-anis}), 8.07 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.56 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.27 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.09 (s, 3H, OCH₃), 2.72 (s, 6H, CH₃), -2.69 (s, 2H, free base).

Porphyrin 6 (adapted from reference ⁷)



Chemical Formula: C₄₁H₂₉IN₄NiO

Exact Mass: 778,07

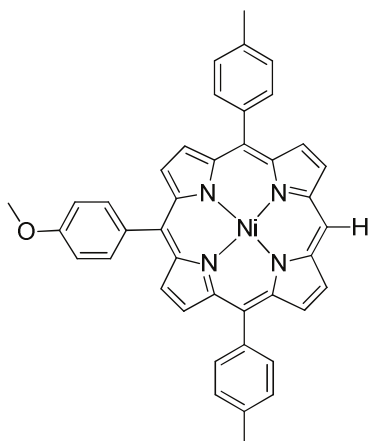
Molecular Weight: 779,29

The porphyrin **5** (108 mg, 0.15 mmol) and Ni(acac)₂ (100 mg, 2.6 eq.) in chlorobenzene (25 mL) were refluxed for 2 hours. When no more starting material was observed on TLC, the reaction was cooled to room temperature and filtered through a short alumina column and eluted with CH₂Cl₂. The porphyrin was recrystallized from dichloromethane/methanol as a red solid (106 mg, 0.14 mmol, 91%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.48 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.76 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.69 (m, 4H, pyrr.), 7.87 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_o-anis), 7.85 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_o-tolyl), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_m-tolyl), 7.20 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_m-anis), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 2.65 (s, 6H, CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₁H₃₀IN₄NiO⁺: 779.08; found: 779.07.

Porphyrin 8 (adapted from references ⁴ and ⁵)



Chemical Formula: C₄₁H₃₀N₄NiO

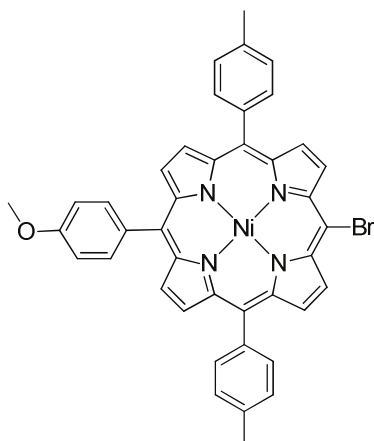
Exact Mass: 652,18

Molecular Weight: 653,40

t-Butyllithium (3.7 mL of a 1.7 M solution in pentane, 12 eq.) was added under argon to a solution of 4-bromoanisole (0.4 mL, 6 eq.) in 120 mL of dry THF. The mixture was stirred at -78 °C for 1 h, at r.t. for 20 min and then at -78 °C for 40 min. The solution was transferred with a canula to a solution of nickelditolyldiporphyrin **7** (292 mg, 0.53 mmol) in 180 mL of dry THF at 0 °C. The solution was stirred at this temperature for 20 min, and at r.t. for 20 min. A mixture of water (3 mL) diluted in THF (10 mL) was added for hydrolysis. After 30 min, DDQ (484 mg, 4 eq.) was added and the mixture was stirred for another 60 min at r.t. The mixture was filtered through alumina and the solution was dried under vacuum. The desired compound was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 3/7) and recrystallized from dichloromethane/methanol (313 mg, 0.48 mmol, 90%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.79 (s, 1H, H *meso*), 9.10 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 8.89 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 8.78 (m, 4H, pyr.), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.90 (d, J = 7.4 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.48 (d, J = 7.4 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.19 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃).

Porphyrin 9 (adapted from reference ⁸)



Chemical Formula: C₄₁H₂₉BrN₄NiO

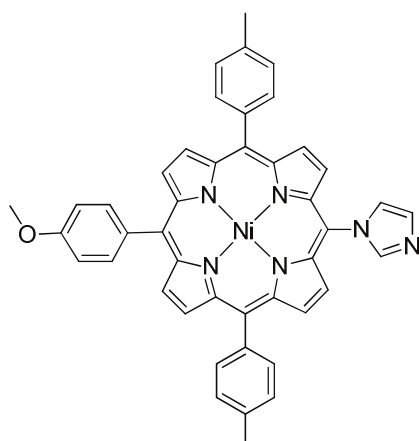
Exact Mass: 730,09

Molecular Weight: 732,29

N-Bromosuccinimide (60 mg, 1.1 eq.) was added to a solution of **8** (200 mg, 0.31 mmol) in CH₂Cl₂/MeOH (5:1 v/v, 18 mL). The mixture was stirred at r.t. for 15 min and quenched with acetone (2 mL). The solvents were removed under vacuum, and the resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ (40 mL), washed once with saturated NaHCO₃ (aq) (50 mL) and finally once with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate and the desired compound was recrystallized from dichloromethane/methanol (213 mg, 0.29 mmol, 95%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.46 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.78 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.68 (m, 4H, pyr.), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.84 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.46 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.18 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 2.63 (s, 6H, CH₃).

Porphyrin 10 (adapted from reference ⁹)



Chemical Formula: C₄₄H₃₂N₆NiO

Exact Mass: 718,20

Molecular Weight: 719,46

A degassed solution of **9** (210 mg, 0.29 mmol), imidazole (195 mg, 10 eq.), CuI (5 mg, 0.1 eq.), *N*'-phenylbenzoylhydrazine (12 mg, 0.2 eq.) and Cs₂CO₃ (187 mg, 2 eq.) in DMSO (5 mL) was heated under argon at 120 °C overnight. After cooling, the reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification on a short column (silica gel, CH₂Cl₂ then CHCl₃) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (189 mg, 0.26 mmol, 92%).

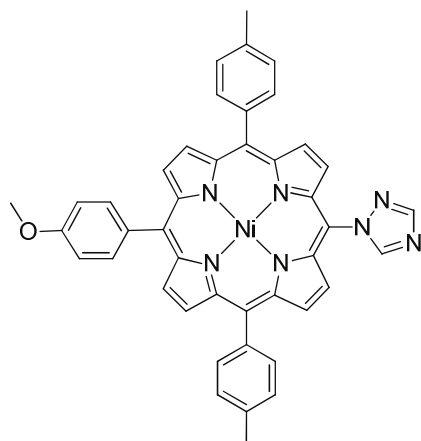
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.83 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.78 (m, 4H, pyrr.), 8.61 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.37 (br s, 1H, NCHN imid.), 7.98 (br s, 1H, NCH imid.), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.53 (br s, 1H, NCH imid.), 7.50 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.05 (s, 3H, OCH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 414 nm (ε = 270000 M⁻¹.cm⁻¹), 527 (21000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₄H₃₃N₆NiO⁺: 719.210; found: 719.135.

Anal. Calcd for C₄₄H₃₂N₆NiO•½H₂O: C 72.55, H 4.57, N 11.54; found: C 72.57, H 4.63, N 11.35.

Porphyrin 11



Chemical Formula: $C_{43}H_{31}N_7NiO$

Exact Mass: 719,19

Molecular Weight: 720,45

11 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (100 mg, 136 μ mol), triazole (95 mg, 10 eq.), CuI (3 mg, 0.1 eq.), *N*-phenylbenzoylhydrazine (6 mg, 0.2 eq.), CS_2CO_3 (90 mg, 2 eq.), DMSO (2 mL). The desired compound **11** was obtained as a purple solid (68 mg, 94 μ mol, 69%).

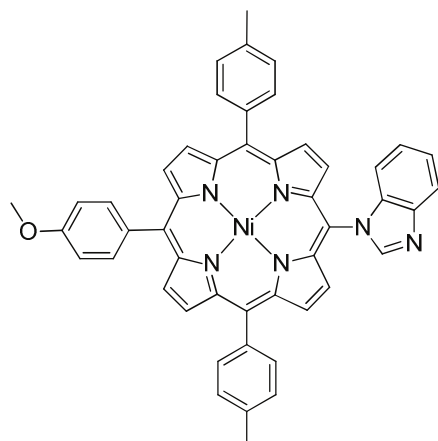
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 8.90 (s, 1H, NCHN triazole), 8.84 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyr.), 8.78 (m, 4H, pyr.), 8.55 (s, 1H, NCHN triazole), 8.53 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyr.), 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 4H, $H_{o-tolyl}$), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 4H, $H_{m-tolyl}$), 7.23 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.05 (s, 3H, OCH_3), 2.65 (s, 6H, CH_3).

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 414 nm (ϵ = 260000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 527 (20000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{43}H_{31}N_7NiO^+$: 719.194; found 719.119.

Anal. Calcd for $C_{43}H_{31}N_7NiO \cdot \frac{1}{2} H_2O$: C 70.80, H 4.42, N 13.44; found C 70.62, H 4.23, N 13.20.

Porphyrin 12



Chemical Formula: C₄₈H₃₄N₆NiO

Exact Mass: 768,21

Molecular Weight: 769,52

12 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (100 mg, 136 μ mol), benzimidazole (100 mg, 10 eq.), CuI (3 mg, 0.1 eq.), *N*'-phenylbenzoylhydrazine (6 mg, 0.2 eq.), Cs₂CO₃ (90 mg, 2 eq.), DMSO (2 mL). The desired compound **12** was obtained as a purple solid (80 mg, 103 μ mol, 76%).

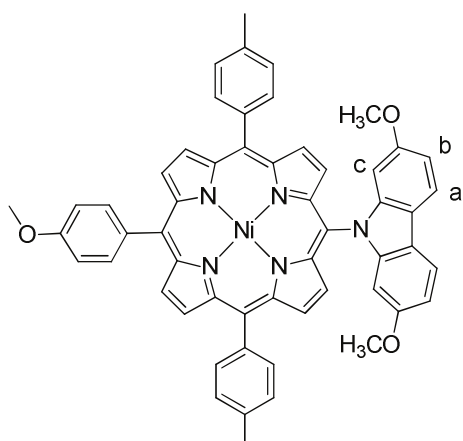
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.79 (m, 6H, pyr.), 8.71 (s, 1H, NCHN benzimid.), 8.46 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, pyr.), 8.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H benzimid.), 7.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.43 (m, 1H, H benzimid.), 7.48 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.26 (m, 1H, H benzimid.), 7.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H_{m-anis}), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H benzimid.), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 416 nm (ϵ = 270000 M⁻¹.cm⁻¹), 528 (22000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₈H₃₅N₆NiO⁺: 769.220; found 769.158.

Anal. Calcd for C₄₈H₃₄N₆NiO•H₂O: C 73.21, H 4.61, N 10.67; found C 73.44, H 4.37, N 10.44.

Porphyrin 13



Chemical Formula: $C_{55}H_{41}N_5NiO_3$

Exact Mass: 877,26

Molecular Weight: 878,64

13 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (50 mg, 68 μ mol), 2,7-dimethoxycarbazole (154 mg, 10 eq.), CuI (2 mg, 0.1 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (3 mg, 0.2 eq.), Cs_2CO_3 (46 mg, 2 eq.), DMSO (2 mL). The desired compound **13** was obtained as a red solid (44 mg, 50 μ mol, 70%).

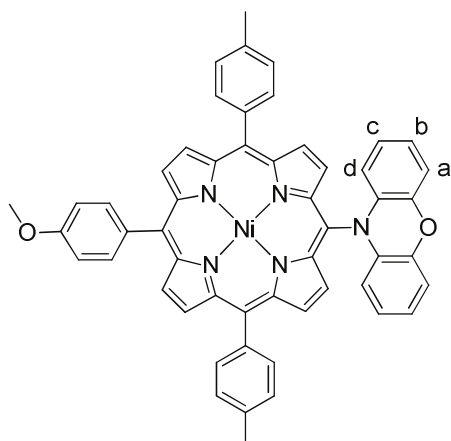
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$), δ (ppm) = 8.79 (m, 4H, pyr.), 8.69 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.41 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_a), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.89 (d, J = 7.8 Hz, 4H, $H_{o-tolyl}$), 7.47 (d, J = 7.8 Hz, 4H, $H_{m-tolyl}$), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{m-anis}), 6.94 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.2 Hz, 2H, H_b), 6.19 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H_c), 4.06 (s, 3H, OCH_{3anis}), 3.39 (s, 6H, $OCH_{3carbazole}$), 2.63 (s, 6H, CH_3).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{55}H_{41}N_5NiO_3^+$: 877.26; found 877.21.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 202000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 529 (17800).

Anal. Calcd for $C_{55}H_{41}N_5NiO_3$: C 75.18, H 4.70, N 7.97; found C 75.00, H 5.11, N 7.63.

Porphyrin 14



Chemical Formula: $C_{53}H_{37}N_5NiO_2$

Exact Mass: 833,23

Molecular Weight: 834,59

14 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (53 mg, 72 μ mol), phenoxazine (126 mg, 10 eq.), CuI (2 mg, 0.1 eq.), *N*-phenylbenzoylhydrazine (3 mg, 0.2 eq.), CS_2CO_3 (45 mg, 2 eq.), DMSO (1 mL). The desired compound **14** was obtained as a red solid (34 mg, 41 μ mol, 56%).

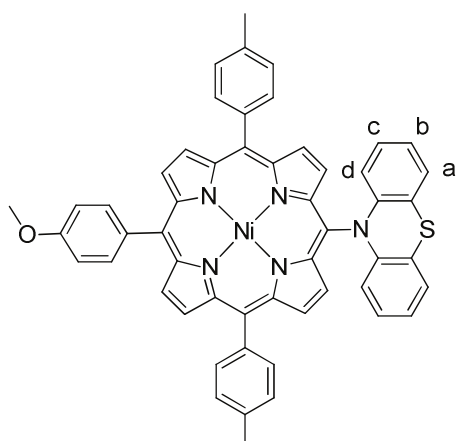
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 9.26 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 8.76 (d, J = 4.8 Hz, 2H, pyr.), 8.74 (m, 4H, pyr.), 7.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.87 (d, J = 8.0 Hz, 4H, $H_{o-tolyl}$), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 4H, $H_{m-tolyl}$), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{o-anis}), 6.87 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H_a), 6.61 (ddd, J = 7.9 Hz, J = 7.2 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H_b), 6.26 (ddd, J = 7.9 Hz, J = 7.2 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H_c), 5.39 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H_d), 4.03 (s, 3H, OCH_3), 2.62 (s, 6H, CH_3).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{53}H_{37}N_5NiO_2^+$: 833.23; found 833.22.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 415 nm (ϵ = 245000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 530 (17600).

Anal. Calcd for $C_{53}H_{37}N_5NiO_2$: C 76.27, H 4.47, N 8.39; found C 76.37, H 4.59, N 8.02.

Porphyrin 15



Chemical Formula: $C_{53}H_{37}N_5NiOS$

Exact Mass: 849,21

Molecular Weight: 850,65

15 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (53 mg, 72 μ mol), phenothiazine (136 mg, 10 eq.), CuI (2 mg, 0.1 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (3 mg, 0.2 eq.), CS_2CO_3 (45 mg, 2 eq.), DMSO (1 mL). The desired compound **15** was obtained as a purple solid (18 mg, 21 μ mol, 29%).

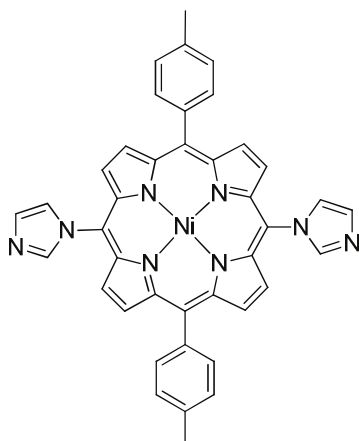
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 9.29 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.77 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.74 (m, 4H, pyrr.), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.87 (d, J = 7.9 Hz, 4H, $H_{o-tolyl}$), 7.45 (d, J = 7.9 Hz, 4H, $H_{m-tolyl}$), 7.20 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 7.12 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H_a), 6.73 (ddd, J = 7.6 Hz, J = 7.6 Hz, J = 1.0 Hz, 2H, H_b), 6.46 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 7.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H_c), 5.79 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.0 Hz, 2H, H_d), 4.03 (s, 3H, OCH_3), 2.62 (s, 6H, CH_3).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{53}H_{37}N_5NiOS^+$: 849.21; found 849.19.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 416 nm (ϵ = 245000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 530 (19000).

Anal. Calcd for $C_{53}H_{37}N_5NiOS \cdot \frac{1}{2} CH_3OH$: C 74.14, H 4.54, N 8.08; found C 74.16, H 4.51, N 8.00.

Porphyrin 17 (adapted from reference ⁹)



Chemical Formula: C₄₀H₂₈N₈Ni

Exact Mass: 678,18

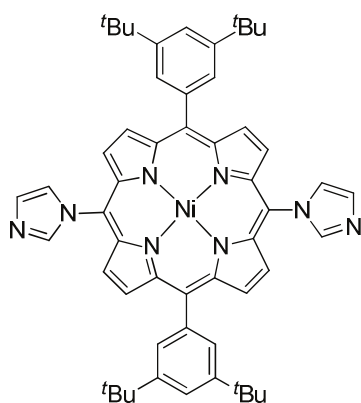
Molecular Weight: 679,40

A degassed solution of **16** (50 mg, 71 μ mol), imidazole (29 mg, 6 eq.), CuI (3 mg, 0.2 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (6 mg, 0.24eq.) and Cs₂CO₃ (92 mg, 4 eq.) in DMSO (5 mL) was heated under argon at 120 °C overnight. After cooling, the reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification on a short column (silica gel, CH₂Cl₂ then CHCl₃) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (18 mg, 26 μ mol, 37%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.85 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyr.), 8.65 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyr.), 8.38 (br, 2H, NCHN imid.), 7.99 (br, 2H, NCH imid.), 7.87 (d, J = 7.1 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.52 (m, 6H, NCH imid + H_{m-tolyl}), 2.66 (s, 6H, CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₀H₂₉N₈Ni⁺: 679.186; found 679.119.

Porphyrin 20



Chemical Formula: C₅₄H₅₆N₈Ni

Exact Mass: 874,40

Molecular Weight: 875,77

20 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **17** from the following: **19** (99 mg, 109 μ mol), imidazole (45 mg, 6 eq.), CuI (4 mg, 0.2 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (9 mg, 0.4 eq.), Cs₂CO₃ (143 mg, 4 eq.), DMSO (3 mL). The desired compound **20** was obtained as a purple solid (80 mg, 91 μ mol, 83%).

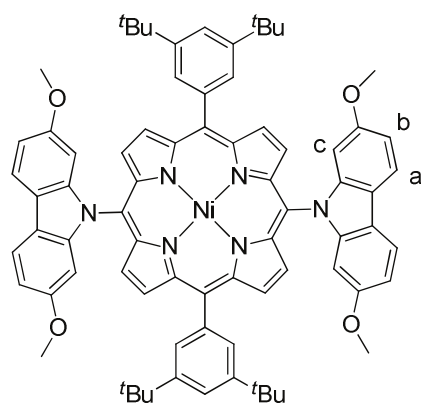
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.86 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.64 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.40 (br, 2H, NCHN imid.), 7.99 (br, 2H, NCH imid.), 7.83 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, H_{ortho}), 7.76 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H, H_{para}), 7.55 (br, 2H, NCH imid.), 1.47 (s, 36H, CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 412 nm (ϵ = 261000 M⁻¹.cm⁻¹), 526 (18000), 558 (9000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₅₄H₅₇N₈Ni⁺: 875.41; found 875.37.

Anal. Calcd for C₅₄H₅₆N₈Ni: C 74.06, H 6.45, N 12.79; found C 73.83, H 6.12, N 12.59.

Porphyrin 21



Chemical Formula: $C_{76}H_{74}N_6NiO_4$

Exact Mass: 1192,51

Molecular Weight: 1194,13

21 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **17** from the following: **19** (119 mg, 132 μ mol), 2,7-dimethoxycarbazole (298 mg, 10 eq.), CuI (5 mg, 0.2 eq.), *N*'-phenylbenzoylhydrazine (9 mg, 0.4 eq.), CS_2CO_3 (170 mg, 4 eq.), DMSO (5 mL). The desired compound **21** was obtained as a purple solid (76 mg, 64 μ mol, 51%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 8.75 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.48 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.14 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H_a), 7.87 (d, J = 1.7 Hz, 4H, H_{ortho}), 7.72 (t, J = 1.7 Hz, 2H, H_{para}), 6.96 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.2 Hz, 4H, H_b), 6.22 (d, J = 2.2 Hz, 4H, H_c), 3.44 (s, 12H, OCH_3), 1.45 (s, 36H, CH_3).

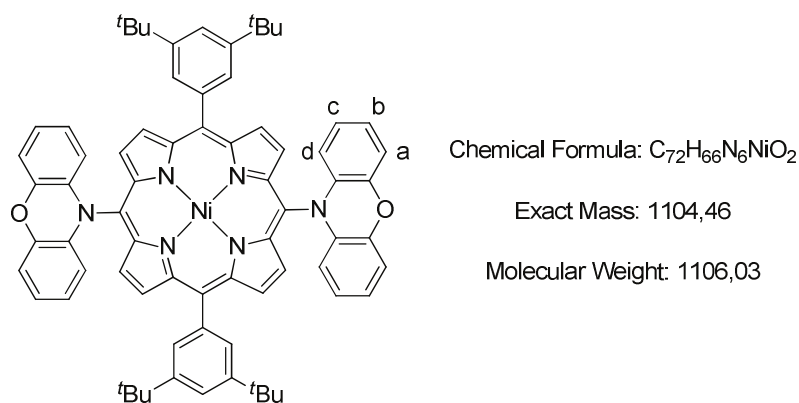
UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 416 nm (ϵ = 165000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 530 (19000), 562 (10000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{76}H_{74}N_6NiO_4^+$: 1192.51; found 1192.47.

Anal. Calcd for $C_{76}H_{74}N_6NiO_4 \cdot 1/2CH_2Cl_2$: C 74.30, H 6.11, N 6.80; found C 74.78, H 5.86, N 6.81.

Crystal data. From CH_2Cl_2 -MeOH, $C_{76}H_{74}N_6NiO_4$, M = 1194.12 $g.mol^{-1}$, 0.30 x 0.15 x 0.12 mm red prisms, monoclinic, space group $C2/c$, a = 26.4946(7) Å, b = 14.0612(4) Å, c = 18.8223(5) Å, α = 90.00°, β = 109.885°(4), γ = 90.00°, V = 6736.7(3) Å³, Z = 4, T = 173 K, $MoK\alpha$ = 0.71073, $1.60 < \theta < 30.14$, 52 787 reflections measured, 9 886 unique reflections, R_1 = 0.0515, wR_2 = 0.1089, GoF = 0.966.

Porphyrin 22



22 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **17** from the following: **19** (102 mg, 113 μmol), phenoxazine (204 mg, 10 eq.), CuI (4 mg, 0.2 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (9 mg, 0.4 eq.), Cs₂CO₃ (144 mg, 4 eq.), DMSO (4 mL). The desired compound **22** was obtained as a purple solid (94 mg, 85 μmol , 75%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.35 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.81 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 7.86 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H, H_{ortho}), 7.74 (t, *J* = 1.8 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H, H_{para}), 6.90 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.3 Hz, 4H, H_a), 6.65 (ddd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.1 Hz, 4H, H_b), 6.31 (ddd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.3 Hz, 4H, H_c), 5.41 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.1 Hz, 4H, H_d), 1.47 (s, 36H, CH₃).

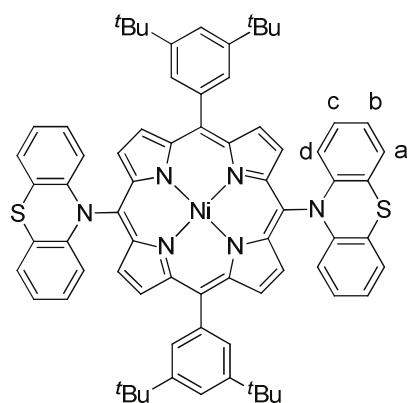
UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 412 nm (ϵ = 226000 M⁻¹.cm⁻¹), 533 (15000), 564 (9000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₇₂H₆₆N₆NiO₂⁺: 1104.46; found 1104.46.

Anal. Calcd for C₇₂H₆₆N₆NiO₂: C 78.19, H 6.01, N 7.60; found C 77.77, H 5.74, N 7.51.

Crystal data. From CHCl₃-MeOH, C₇₆H₇₀Cl₁₂N₆NiO₂, *M* = 1583.49 g.mol⁻¹, 0.50 x 0.18 x 0.10 mm red prisms, monoclinic, space group *P2*₁/*c*, *a* = 9.5296(3) Å, *b* = 24.1084(7) Å, *c* = 18.8064(5) Å, α = 90.00°, β = 119.8240°(10), γ = 90.00°, *V* = 3748.41(19) Å³, *Z* = 2, *T* = 173 K, MoK α = 0.71073, 1.69 < θ < 29.99, 33 553 reflections measured, 10 918 unique reflections, *R*₁ = 0.0717, *wR*₂ = 0.1848, GoF = 1.045.

Porphyrin 23



Chemical Formula: $C_{72}H_{66}N_6NiS_2$

Exact Mass: 1136,41

Molecular Weight: 1138,16

23 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **17** from the following: **19** (101 mg, 112 μ mol), phenothiazine (220 mg, 10 eq.), CuI (4 mg, 0.2 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (9 mg, 0.4 eq.), CS_2CO_3 (144 mg, 4 eq.), DMSO (4 mL). The desired compound **23** was obtained as a purple solid (32 mg, 28 μ mol, 25%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 9.38 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.81 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 7.87 (d, J = 1.9 Hz, 4H, H_{ortho}), 7.74 (dd, J = 1.9 Hz, J = 1.9 Hz, 2H, H_{para}), 7.15 (m, 4H, H_a), 6.75 (br, 4H, H_b), 6.50 (br, 4H, H_c), 5.80 (br, 4H, H_d), 1.47 (s, 36H, CH_3).

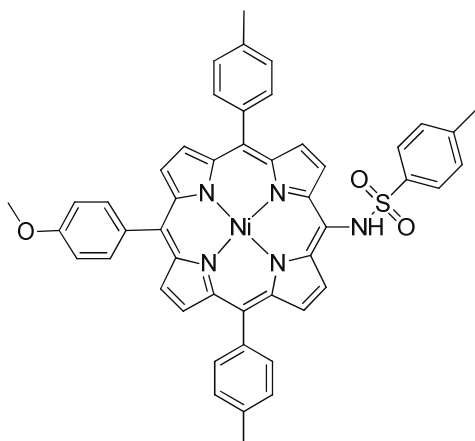
UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 414 nm (ϵ = 248000 $M^{-1}.cm^{-1}$), 533 (19000), 566 (11000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{72}H_{66}N_6NiS_2^+$: 1136.41; found 1136.40.

Anal. Calcd for $C_{72}H_{66}N_6NiS_2$: C 75.98, H 5.84, N 7.38; found C 75.70, H 5.90, N 7.32.

Crystal data. From CH_2Cl_2 -MeOH, $C_{74}H_{70}Cl_4N_6NiS_2$, M = 1307.99 $g.mol^{-1}$, 0.25 x 0.20 x 0.10 mm red prisms, triclinic, space group $P -1$, a = 9.581(5) Å, b = 12.043(5) Å, c = 15.226(5) Å, α = 69.453°(5), β = 84.502°(5), γ = 83.241°(5), V = 1630.8(12) Å³, Z = 1, T = 173 K, $MoK\alpha$ = 0.71073, $1.81 < \theta < 30.05$, 35 851 reflections measured, 9 530 unique reflections, R_1 = 0.0579, wR_2 = 0.1505, GoF = 1.033.

Porphyrin 24



Chemical Formula: C₄₈H₃₇N₅NiO₃S

Exact Mass: 821,20

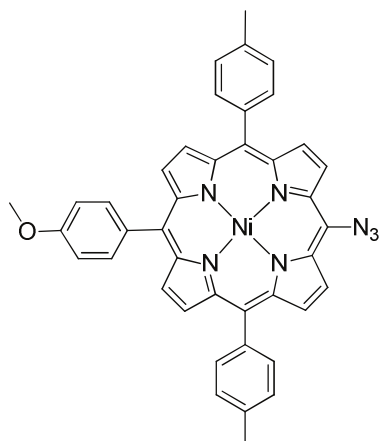
Molecular Weight: 822,60

24 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **10** from the following: **9** (50 mg, 68 μ mol), *p*-toluenesulfonamid (110 mg, 10 eq.), CuI (2 mg, 0.1 eq.), *N'*-phenylbenzoylhydrazine (3 mg, 0.2 eq.), Cs₂CO₃ (42 mg, 2 eq.), DMSO (1 mL). The desired compound **24** was obtained as a purple solid (4 mg, 5 μ mol, 8%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.93 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.71 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.65 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.56 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 7.97 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{o-tosyl}), 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.77 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.45 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.22 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 7.17 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{m-tosyl}), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 2.62 (s, 6H, CH_{3tolyl}), 2.29 (s, 3H, CH_{3tosyl}).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₇H₃₄N₅NiO₃S⁺ 806,173, found 806.152.

Porphyrin 25 (adapted from reference ¹⁰)



Chemical Formula: C₄₁H₂₉N₇NiO

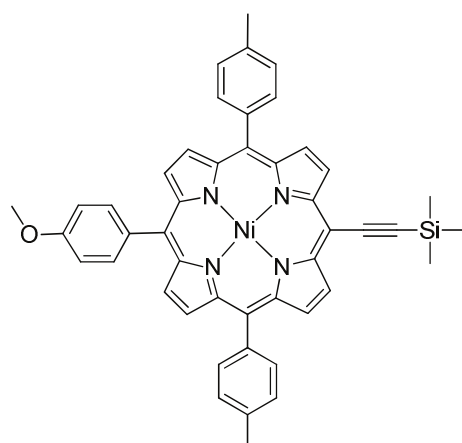
Exact Mass: 693,18

Molecular Weight: 694,41

A degassed solution of **9** (100 mg, 136 μ mol) and sodium azide (89 mg, 10 eq.) in dry DMF (12 mL) was protected from light and heated under argon at 50 °C overnight. After cooling, the reaction mixture was diluted in CHCl₃ (50 mL), washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (30 mL) and finally twice with water (30 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by a column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 4/6) that was protected from light. The product was used without being recrystallized for the next step (57 mg, 115 μ mol, 85%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.35 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.78 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.66 (m, 4H, pyr.), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.46 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.18 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{m-anis}), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 2.63 (s, 6H, CH₃).

Porphyrin 26 (adapted from reference ¹¹)



Chemical Formula: C₄₆H₃₈N₄NiOSi

Exact Mass: 748,22

Molecular Weight: 749,60

To a degassed solution of porphyrin **9** (100 mg, 0.14 mmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10 mg, 0.1 eq.) in NEt₃ (20 mL) were added CuI (6 mg, 0.2 eq.) and trimethylsilylacetylene (0.03 ml, 1.2 eq.). The mixture was stirred at 60 °C for 2 h under argon atmosphere. When no more starting material was observed on TLC, the reaction mixture was concentrated to dryness. The crude product was diluted in CH₂Cl₂ (60 mL) and filtered over a short column (alumina, CH₂Cl₂). The porphyrin **26** was recrystallized from dichloromethane/methanol (100 mg, 0.13 mmol, 97%).

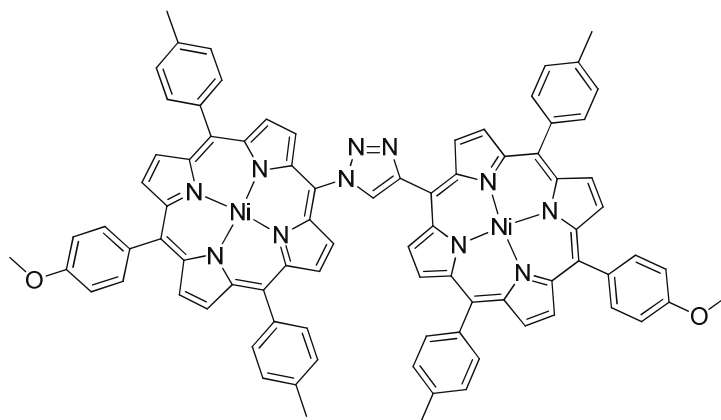
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.49 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyr.), 8.80 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyr.), 8.69 (m, 4H, pyr.), 7.89 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.49 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.20 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{o-anis}), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃), 0.55 (s, 9H, TMS).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 427 nm (ε = 210000 M⁻¹.cm⁻¹), 541 (14000), 574 (8000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₆H₃₉N₄NiOSi⁺: 749.19; found 749.22.

Anal. Calcd for C₄₆H₃₈N₄NiOSi•1/2CH₂Cl₂: C 70.51, H 4.96, N 7.07; found C 70.36, H 4.73, N 6.71.

Porphyrin dimer 27 (adapted from reference ¹²)



Chemical Formula: C₈₄H₅₉N₁₁Ni₂O₂

Exact Mass: 1369,36

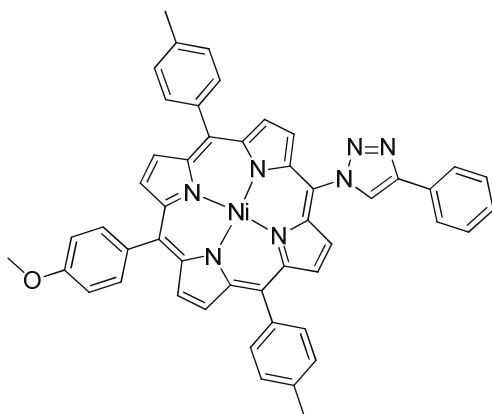
Molecular Weight: 1371,83

To a degassed solution of porphyrin **26** (100 mg, 133 μ mol) and porphyrin **25** (67 mg, 96 μ mol) in dry DMF (15 mL) were added CuSO₄·5H₂O (5 mg, 0.1 eq.), ascorbic acid (20 mg, 0.5 eq.) and TBAF (a few drops, 1 M in THF). The mixture was stirred at 50 °C overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (50 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried on sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification by column chromatography (silica gel, CHCl₃/cyclohexane: 5/5 to 8/2) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (40 mg, 29 μ mol, 30%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.49 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyr.), 8.97 (m, 7H, pyr. + NCHC triazole), 8.79 (m, 8H, pyr.), 7.93 (m, 12H, H_{o-anis} + H_{o-tolyl}), 7.52 (m, 8H, H_{m-tolyl}), 7.23 (m, 4H, H_{m-anis}), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (s, 3H, OCH₃), 2.67 (s, 12H, CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₈₄H₆₀N₁₁Ni₂O₂⁺: 1372.363. Found: 1372.329.

Porphyrin 28 (adapted from reference ¹²)



Chemical Formula: C₄₉H₃₅N₇NiO

Exact Mass: 795,23

Molecular Weight: 796,54

To a degassed solution of porphyrin **25** (150 mg, 216 μmol) and phenylacetylene (0.04 ml, 1.5 eq.) in dry DMF (20 mL) were added CuSO₄·5H₂O (6 mg, 0.1 eq.) and ascorbic acid (19 mg, 0.5 eq.). The mixture was stirred at 50 °C overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/1) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (147 mg, 191 μmol , 85%).

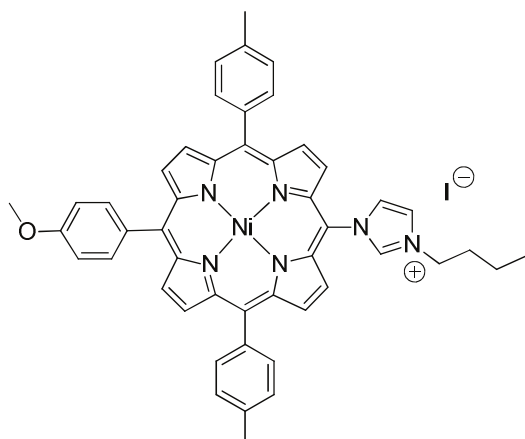
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.83 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyrr.), 8.79 (m, 4H, pyrr.), 8.70 (s, 1H, NCHN triazole), 8.59 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyrr.), 8.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H_o-phenyl), 7.93 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_o-anis), 7.89 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H_o-tolyl), 7.57 (dd, J = 7.7 Hz, J = 7.7 Hz, 2H, H_m-phenyl), 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H_m-tolyl), 7.46 (dd, J = 7.7 Hz, J = 7.7 Hz, 1H, H_p-phenyl), 7.23 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_m-anis), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 2.65 (s, 6H, CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₉H₃₆N₇NiO⁺: 796.23. Found: 796.21.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 415 nm (ϵ = 235000 M⁻¹.cm⁻¹), 527 (18000), 556 (6000).

Anal. Calcd for C₄₉H₃₅N₇NiO·H₂O: C 72.25, H 4.58, N 12.04; found C 72.21, H 4.21, N 11.89.

Porphyrin 29



Chemical Formula: $C_{48}H_{41}IN_6NiO$

Exact Mass: 902,17

Molecular Weight: 903,48

10 (84 mg, 117 μmol) was dissolved in butyliodide (5 mL) and heated at 110 $^{\circ}\text{C}$ overnight. When no more starting material was observed on TLC, *n*-hexane was added and the precipitate was filtered and washed with *n*-hexane to obtain **29** as a red solid (103 mg, 114 μmol , 98%).

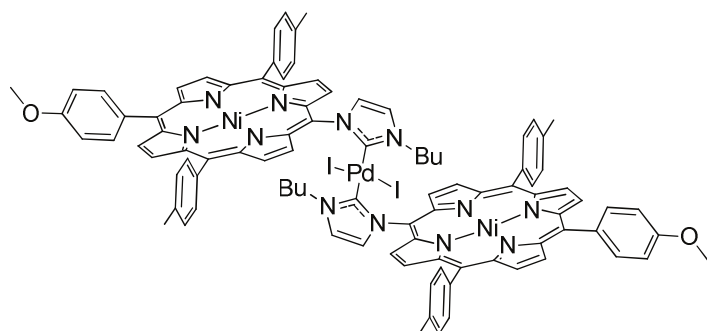
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$), δ (ppm) = 10.30 (s, 1H, NCHN imid.), 8.92 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, pyrr.), 8.79 (m, 4H, pyrr.), 8.64 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, pyrr.), 8.10 (s, 1H, NCH imid.), 8.05 (s, 1H, NCH imid.), 7.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{o-anis}}$), 7.86 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{o-tolyl}}$), 7.50 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{m-tolyl}}$), 7.23 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{m-anis}}$), 5.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.05 (s, 3H, OCH_3), 2.65 (s, 6H, CH_3 _{tolyl}), 2.24 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.13 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 415$ nm ($\epsilon = 183000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 529 (14000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{NiO}^+$: 775.269; found: 775.226.

Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{IN}_6\text{NiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 61.36, H 4.57, N 9.01; found C 61.65, H 4.54, N 9.01.

Bis-carbene 30 (adapted from reference ¹³)



Chemical Formula: C₉₆H₈₀I₂N₁₂Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 1908,24

Molecular Weight: 1911,36

^tBuOK (11 mg, 1.1 eq.) and Pd(OAc)₂ (8 mg, 35 μmol, 0.4 eq.) were added to a solution of **29** (80 mg, 89 μmol) in dry THF (3 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/1) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (43 mg, 22 μmol, 64%).

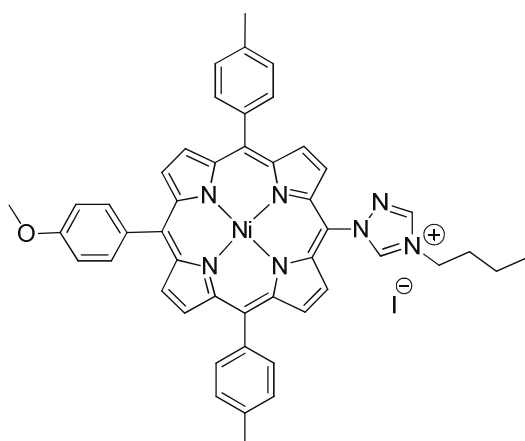
¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 85 °C), δ (ppm) = 8.81 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.77 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.67 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.64 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.00 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{o-anis}), 7.89 (d, J = 8.0 Hz, 8H, H_{o-tolyl}), 7.83 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCH imid.), 7.50 (d, J = 8.0 Hz, 8H, H_{m-tolyl}), 7.29 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{m-anis}), 6.75 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCH imid.), 4.11 (s, 6H, OCH₃), 2.72 (t, J = 7.1 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.67 (s, 12H, CH₃_{tolyl}), 0.07 (tt, J = 7.1 Hz, J = 7.1 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.63 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.72 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 422 nm (ε = 375000 M⁻¹.cm⁻¹), 532 (39000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₉₆H₈₀I₂N₁₂NiO₂Pd⁺: 1783.33; found 1783.285.

Anal. Calcd for C₉₆H₈₀I₂N₁₂NiO₂Pd•2MeOH: C 59.52, H 4.59, N 8.50; found C 59.79, H 4.58, N 8.15.

Porphyrin 31



Chemical Formula: C₄₇H₄₀IN₇NiO

Exact Mass: 903,17

Molecular Weight: 904,46

31 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **29** from the following: **11** (140 mg, 194 μ mol), butyliodide (5 mL). The desired compound **31** was obtained as a red solid (133 mg, 147 μ mol, 76%).

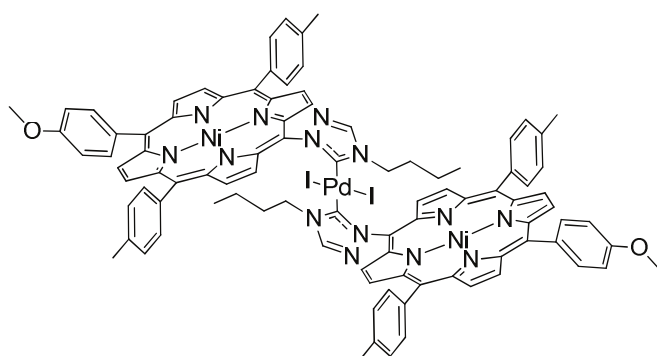
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 11.32 (s, 1H, NCHN triazole), 9.06 (s, 1H, NCHN triazole), 8.89 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyr.), 8.77 (m, 4H, pyr.), 8.61 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyr.), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_o-anis), 7.83 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_o-tolyl), 7.47 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_m-tolyl), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_m-anis), 5.12 (t, J = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 4.05 (s, 3H, OCH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃tolyl), 2.26 (tt, J = 7.3 Hz, J = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.66 (qt, J = 7.3 Hz, J = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.12 (t, J = 7,3 Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 416 nm (ϵ = 270000 M⁻¹.cm⁻¹), 530 (18000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₇H₄₀N₇NiO⁺: 776.264; found 776.238.

Anal. Calcd for C₄₇H₄₀IN₇NiO•H₂O: C 61.19, H 4.59, N 10.63; found C 61.22, H 4.43, N 10.47.

Bis-carbene 32



Chemical Formula: $C_{94}H_{78}I_2N_{14}Ni_2O_2Pd$

Exact Mass: 1910,23

Molecular Weight: 1913,33

32 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **30** from the following: **31** (80 mg, 88 μ mol), $Pd(OAc)_2$ (6 mg, 26 μ mol, 0.3 eq), $tBuOK$ (12 mg, 1.2 eq.), THF (5 mL). The desired compound **32** was obtained as a red solid (35 mg, 18 μ mol, 69%).

1H NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 85°C), δ (ppm) = 8.81 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, pyr.), 8.77 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, pyr.), 8.64 (d, $J = 5.0$ Hz, 4H, pyr.), 8.58 (d, $J = 5.0$ Hz, 4H, pyr.), 7.99 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_{o-anis}), 7.90 (s, 2H, NCHN triazole), 7.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 8H, $H_{o-tolyl}$), 7.50 (d, $J = 7.8$ Hz, 8H, $H_{m-tolyl}$), 7.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_{m-anis}), 4.11 (s, 6H, OCH_3), 3.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.67 (s, 12H, CH_{3tolyl}), 0.18 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), -0.46 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), -0.70 (t, $J = 7.4$, 6H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$).

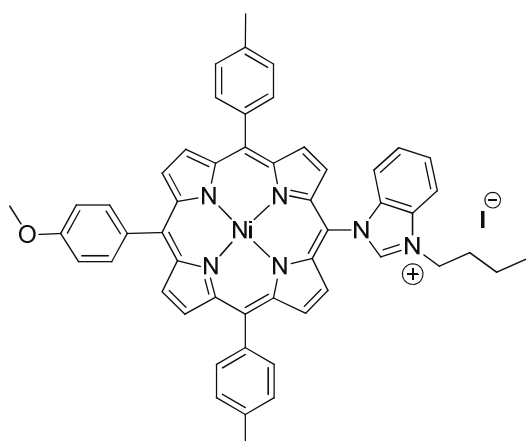
UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 422$ nm ($\epsilon = 370000$ $M^{-1}.cm^{-1}$), 532 (35000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{94}H_{78}IN_{14}Ni_2O_2Pd^+$: 1785.322; found 1785.209.

Anal. Calcd for $C_{94}H_{78}I_2N_{14}Ni_2O_2Pd \cdot H_2O$: C 58.46, H 4.18, N 10.15; found C 58.60, H 4.25, N 9.89.

Crystal data. From $CHCl_3$ -MeOH, $C_{98}H_{82}Cl_{12}I_2N_{14}Ni_2O_2Pd$, $M = 2390.80$ $g.mol^{-1}$, 0.28 x 0.20 x 0.18 mm red prisms, triclinic, space group $P-1$, $a = 11.2733(4)$ Å, $b = 13.0163(5)$ Å, $c = 17.8311(7)$ Å, $\alpha = 82.6600^\circ(10)$, $\beta = 80.1600^\circ(10)$, $\gamma = 84.0110^\circ(10)$, $V = 2547.73(17)$ Å³, $Z = 1$, $T = 173$ K, $MoK\alpha = 0.71073$, $1.84 < \theta < 30.09$, 39 580 reflections measured, 14 819 unique reflections, $R_1 = 0.0506$, $wR_2 = 0.1342$, GoF = 1.061.

Porphyrin 33



Chemical Formula: $C_{52}H_{43}IN_6NiO$

Exact Mass: 952,19

Molecular Weight: 953,54

33 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **29** from the following: **12** (139 mg, 181 μ mol), butyliodide (5 mL). The desired compound **33** was obtained as a red solid (164 mg, 172 μ mol, 95%).

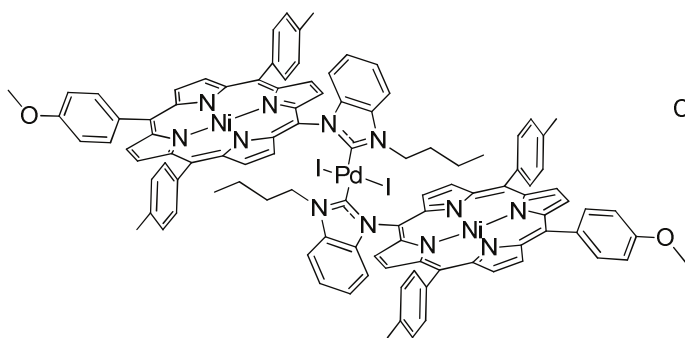
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C), δ (ppm) = 11.26 (s, 1H, NCHN benzimid.), 8.86 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.80 (m, 4H, pyrr.), 8.48 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H benzimid.), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 4H, $H_{o-tolyl}$), 7.82 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 8.1 Hz, J = 0.5 Hz, 1H, H benzimid.), 7.53 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 8.1 Hz, J = 0.5 Hz, 1H, H benzimid.), 7.49 (d, J = 7.9 Hz, 4H, $H_{m-tolyl}$), 7.24 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{m-anis}), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H benzimid.), 5.30 (t, J = 7.3 Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 4.06 (s, 3H, OCH_3), 2.64 (s, 6H, CH_{3tolyl}), 2.36 (tt, J = 7.3 Hz, J = 7.3 Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.73 (qt, J = 7.3 Hz, J = 7.3 Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.15 (t, J = 7.3 Hz, 3H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$).

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 418 nm (ϵ = 167000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$), 530 (13000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $C_{52}H_{43}N_6NiO^+$: 825.285; found 825.249.

Anal. Calcd for $C_{52}H_{43}IN_6NiO\cdot CH_2Cl_2$: C 61.30, H 4.27, N 8.28; found C 61.24 H 4.42, N 7.82.

Bis-carbene 34



Chemical Formula: C₁₀₄H₈₄I₂N₁₂Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 2008,27

Molecular Weight: 2011,47

34 was prepared according to the procedure described for the synthesis of **30** from the following: **33** (80 mg, 84 μ mol), Pd(OAc)₂ (8 mg, 35 μ mol 0.4 eq), ^tBuOK (12 mg, 1.2 eq.), THF (5 mL). The desired compound **34** was obtained as a red solid (43 mg, 19 μ mol, 59%).

¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 85 °C), δ (ppm) = 8.83 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.77 (d, J = 4.9 Hz, 4H, pyrr.), 8.57 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyrr.), 8.43 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyrr.), 8.03 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{o-anis}), 7.90 (d, J = 7.7 Hz, 8H, H_{o-tolyl}), 7.48 (d, J = 7.7 Hz, 8H, H_{m-tolyl}), 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{m-anis}), 7.11 (dd, J = 8.0 Hz, J = 8.0 Hz, 2H, H benzimid.), 7.01 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H benzimid.), 6.97 (dd, J = 8.0 Hz, J = 8.0 Hz, 2H, H benzimid.), 6.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H benzimid.), 4.12 (s, 6H, OCH₃), 2.97 (t, J = 7.2 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.67 (s, 12H, CH_{3tolyl}), 0.16 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.89 (m, 10H, NCH₂CH₂CH₂CH₃ and NCH₂CH₂CH₂CH₃).

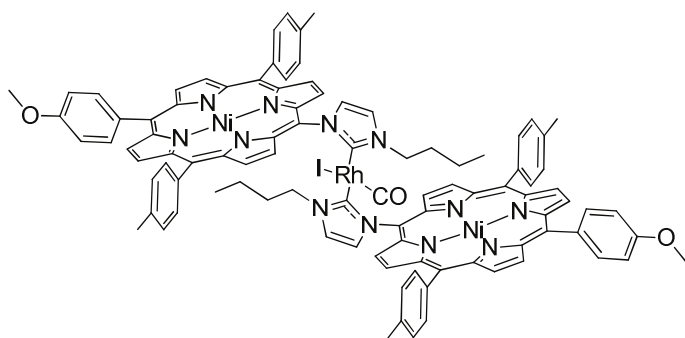
UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 422 nm (ϵ = 361000 M⁻¹.cm⁻¹), 533 (37000).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₁₀₄H₈₄I₂N₁₂Ni₂O₂Pd⁺: 1883.363; found 1883.245.

Anal. Calcd for C₁₀₄H₈₄I₂N₁₂Ni₂O₂Pd•H₂O: C 61.55, H 4.27, N 8.28; found C 61.35, H 4.38, N 7.95.

Crystal data. From CH₂Cl₂-EtOH, C₁₀₄H₈₄I₂N₁₂Ni₂O₂Pd, M = 2011.45 g.mol⁻¹, 0.40 x 0.28 x 0.05 mm red prisms, monoclinic, space group $P2_1/c$, a = 16.311(3) Å, b = 26.899(5) Å, c = 13.696(2) Å, α = 90.00°, β = 109.885°(4), γ = 90.00°, V = 5651.1(17) Å³, Z = 2, T = 173 K, MoK α = 0.71073, 1.75 < θ < 27.83, 39 341 reflections measured, 13 185 unique reflections, R_1 = 0.0887, wR_2 = 0.2348, GoF = 0.958.

Bis-carbene 35 (adapted from reference ¹⁴)



Chemical Formula: C₉₇H₈₀IN₁₂Ni₂O₃Rh

Exact Mass: 1806,33

Molecular Weight: 1808,95

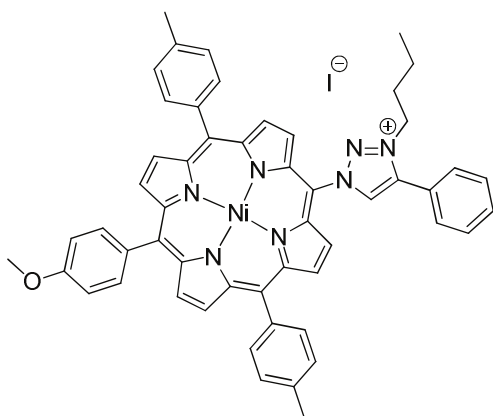
To a degassed solution of porphyrin **29** (40 mg, 44 μ mol) in dry THF (3 mL) were added Rh(acac)(CO)₂ (4 mg, 0.25 eq.) and Cs₂CO₃ (6 mg, 0.9 eq.). The reaction was heated at 50 °C overnight under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction was filtered through a short silica column and eluted with CH₂Cl₂. The compound was obtained by recrystallization from degassed dichloromethane/methanol under argon atmosphere (24 mg, 13 μ mol, 86%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C), δ (ppm) = 9.10 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.76 (m, 8H, pyrr.), 8.70 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.49 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 7.98-7.74 (br, 12H, H_{o-anis} + H_{o-tolyl}), 7.91 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 7.70 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCH imid.), 7.48 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.41 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_{m-tolyl}) 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{m-anis}), 6.74 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCH imid.), 4.07 (s, 6H, OCH₃), 3.20 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.86 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃_{tolyl}), 2.61 (s, 6H, CH₃_{tolyl}), 0.04 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.07 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.70 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.84 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃) -1.08 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

ESI (m/z): Calcd for C₉₇H₈₀N₁₂Ni₂O₃Rh⁺: 1679.42; found 1679.42.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 414 nm (ϵ = 330000 M⁻¹.cm⁻¹), 527 (28000).

Porphyrin 36



Chemical Formula: $C_{53}H_{44}IN_7NiO$

Exact Mass: 979,20

Molecular Weight: 980,56

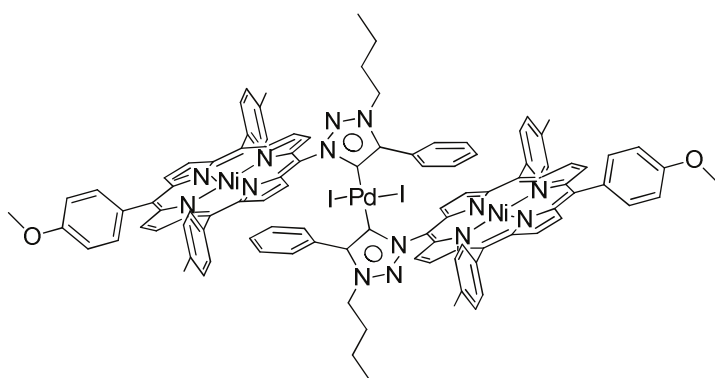
29 (29 mg, 36 μmol) was dissolved in butyliodide (6 mL) and heated at 140 °C for eight days. The solution was then concentrated to dryness. The desired compound was obtained after purification by a column chromatography (silica gel, CHCl_3 then $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 2%) followed by recrystallization from dichloromethane/hexane (14 mg, 14 μmol , 39%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C), δ (ppm) = 9.17 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.97 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyrr.), 8.96 (s, 1H, $\text{H}_{\text{triazole}}$), 8.80 (m, 4H, pyrr.), 8.34 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-phenyl}}$), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{o-anis}}$), 7.87 (d, J = 7.8 Hz, 4H, $\text{H}_{\text{o-tolyl}}$), 7.71 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m-phenyl}}$ + $\text{H}_{\text{p-phenyl}}$), 7.50 (d, J = 7.8 Hz, 4H, $\text{H}_{\text{m-tolyl}}$), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{m-anis}}$), 5.25 (t, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.06 (s, 3H, OCH_3), 2.66 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{tolyl}}$), 2.24 (tt, J = 7.0 Hz, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.97 (t, J = 7.0 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{NiO}^+$: 852.30. Found: 852.25.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 205000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 531 (15000), 564 (8500).

Bis-carbene 37 (adapted from reference ¹⁵)



Chemical Formula: C₁₀₆H₈₆I₂N₁₄Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 2062,29

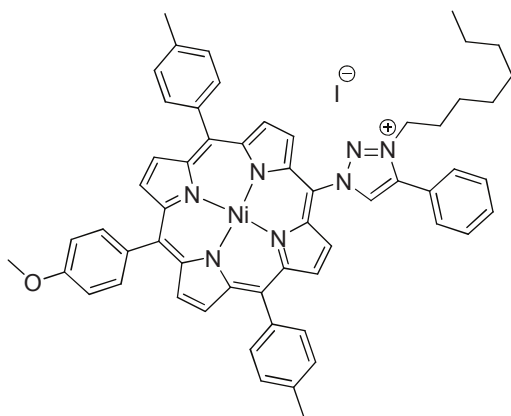
Molecular Weight: 2065,53

To a degassed solution of porphyrin **36** (50 mg, 51 μ mol) in dry DMSO (6 mL) were added Pd(OAc)₂ (5 mg, 22 μ mol, 0.4 eq.) and ^tBuOK (6 mg, 1.1 eq.). The mixture was heated at 120 °C for 2 h and then stirred at room temperature overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification by a column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/1) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (21 mg, 9 μ mol, 45%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.84 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.79 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.60 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.51 (d, J = 5.0 Hz, 4H, pyr.), 8.24-7.75 (br, 12H, H_{o-anis} + H_{o-tolyl}), 7.47 (m, 8H, H_{m-tolyl}), 7.26 (m, 4H, H_{m-anis}), 6.58 (m, 4H, H_{o-phenyl}), 4.88 (m, 4H, H_{m-phenyl}), 4.69 (m, 2H, H_{p-phenyl}), 4.18 (t, J = 7.0 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 4.06 (s, 6H, OCH₃), 2.63 (s, 12H, CH_{3tolyl}), 1.77 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.07 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.61 (t, J = 7.4 Hz, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₁₀₆H₈₆I₂N₁₄Ni₂O₂Pd⁺: 1935.38; found 1935.34.

Porphyrin 38



Chemical Formula: C₅₇H₅₂I_N7NiO

Exact Mass: 1035,26

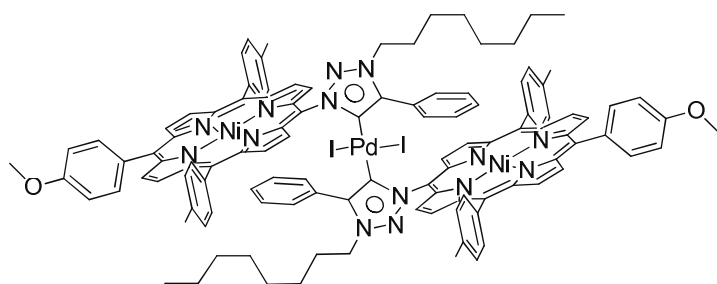
Molecular Weight: 1036,67

28 (100 mg, 130 μ mol) was dissolved in octyliodide (5 mL) and heated at 140 °C for seven days. The crude reaction was then purified on a chromatography column (silica gel, eluant CHCl₂ then CHCl₂/ MeOH 2%), affording the desired compound as a red solid after recrystallization from dichloromethane /hexane (34 mg, 32 μ mol, 25%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.16 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyrr.), 8.97 (d, J = 5.1 Hz, 2H, pyrr.), 8.92 (s, 1H, H_{triazole}), 8.80 (m, 4H, pyrr.), 8.32 (m, 2H, H_{o-phenyl}), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.85 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.70 (m, 3H, H_{m-phenyl} + H_{p-phenyl}), 7.48 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 5.24 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 2.65 (s, 6H, CH₃), 2.24 (tt, J = 7.0 Hz, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.22 (m, 8H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.97 (t, J = 7.0 Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₅₇H₅₂N₇NiO⁺: 908.36; found 908.32.

Bis-carbene 39 (adapted from reference ¹⁵)



Chemical Formula: C₁₁₄H₁₀₂I₂N₁₄Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 2174,41

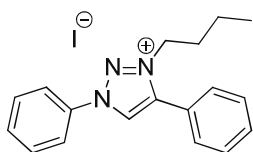
Molecular Weight: 2177,74

A mixture of **38** (30 mg, 29 μ mol) and Pd(OAc)₂ (3 mg, 13 μ mol, 0.4 eq.) in dry THF (7 mL) was stirred at room temperature overnight under argon atmosphere. The mixture was diluted in CH₂Cl₂ (100 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The desired compound was obtained after purification by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/1) followed by recrystallization from dichloromethane /methanol (14 mg, 6 μ mol, 48%).

¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 105 °C), δ (ppm) = 8.82 (d, J = 5.1 Hz, 4H, pyrr.), 8.78 (d, J = 5.1 Hz, 4H, pyrr.), 8.52 (d, J = 5.1 Hz, 4H, pyrr.), 8.48 (d, J = 5.1 Hz, 4H, pyrr.), 7.99 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H_o-anis), 7.85 (d, J = 7.9 Hz, 8H, H_o-tolyl), 7.44 (d, J = 7.9 Hz, 8H, H_m-tolyl), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_m-anis), 6.58 (m, 4H, H_o-phenyl), 4.97 (m, 4H, H_m-phenyl), 4.67 (m, 2H, H_p-phenyl), 4.09 (t, J = 7.0 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.04 (s, 6H, OCH₃), 2.60 (s, 12H, CH₃), 1.59 (tt, J = 7.0 Hz, J = 7.0 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.22 (m, 16H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.97 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₁₁₄H₁₀₂I₂N₁₄Ni₂O₂Pd⁺: 2047.51; found 2047.52.

Triazolium 41



Chemical Formula: C₁₈H₂₀IN₃

Exact Mass: 405,07

Molecular Weight: 405,28

40 (305 mg, 1.38 mmol) was dissolved in butyliodide (6 mL) and heated at 140 °C for five days. The solution was then concentrated to dryness. The crude product was triturated in Et₂O and the precipitate was filtered and washed with Et₂O (150 mL). The solid was then purified by column chromatography (silica gel, CHCl₂ then CHCl₂ / MeOH 2%) followed by recrystallization from dichloromethane/hexane (250 mg, 0.61 mmol, 44%).

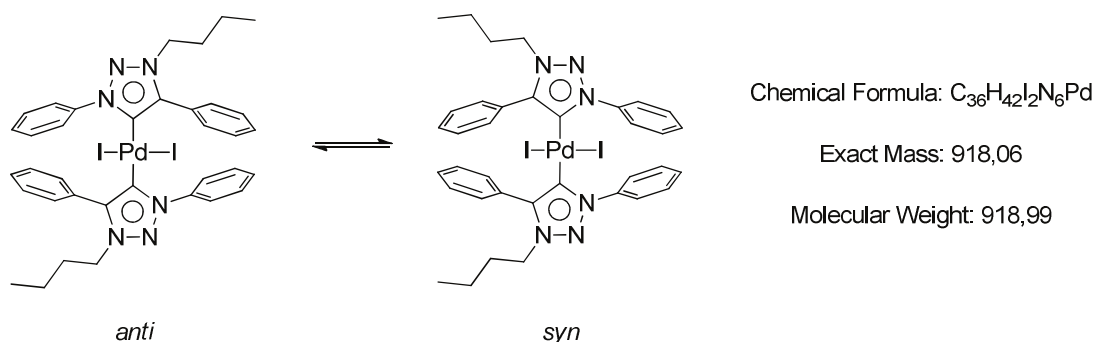
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 9.70 (s, 1H, H triazole), 8.18 (m, 2H, H_{arom}), 7.90 (m, 2H, H_{arom}), 7.55 (m, 3H, H_{arom}), 7.48 (m, 3H, H_{arom}), 4.68 (t, J = 7.4 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.94 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.31 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.85 (t, J = 7.3 Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 143.8, 134.8, 132.0, 131.9, 130.4, 130.1, 129.8, 127.7, 122.1, 121.5, 52.7, 30.9, 19.6, 13.3.

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₁₈H₂₀N₃: 278.17; found 278.14.

Anal. Calcd for C₁₈H₂₀IN₃: C 53.34, H 4.97, N 10.37; found C 53.09, H 4.75, N 10.21.

Bis-carbene 42 (adapted from reference ¹⁵)



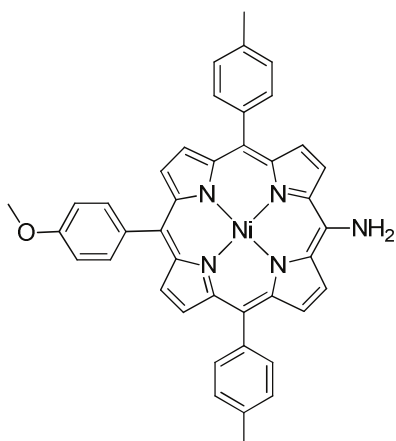
The triazolium salt **41** (36 mg, 89 μ mol) was dissolved in dry THF (8 mL). Pd(OAc)₂ (8 mg, 35 μ mol, 0.4 eq.) was added and the mixture was stirred at 60 °C overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was evaporated to dryness and the desired compound was obtained after purification by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 1/1) followed by recrystallization from dichloromethane/methanol (18 mg, 19 μ mol, 55%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.14 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{arom}), 8.11 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.68 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H_{arom}), 7.60-7.55 (m, 4H, H_{arom}), 7.50-7.30 (m, 6H, H_{arom}), 7.25 (m, 2H, H_{arom}), 7.11 (t, J = 8.0 Hz, 2H, H_{arom}), 4.12 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 4.09 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.23 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.81 (t, J = 7.4 Hz, 6H, NCH₂CH₂CH₂CH₃)

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 155.1 (C-Pd), 154.9 (C-Pd), 144.8, 144.8, 140.2, 139.9, 131.1, 130.7, 129.2, 129.0, 129.0, 128.8, 128.6, 128.5, 128.5, 128.2, 125.4, 124.8, 49.9, 31.3, 19.6, 13.4.

ESI (m/z): Calcd for C₃₆H₃₈I₂N₆Pd + Na⁺: 937.02; found 937.02.

Porphyrin 43 (adapted from references ¹⁰ and ¹⁶)



Chemical Formula: C₄₁H₃₁N₅NiO

Exact Mass: 667,19

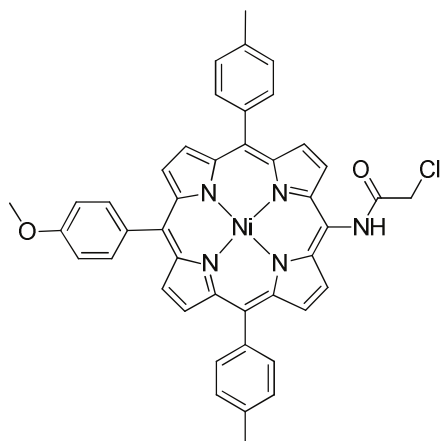
Molecular Weight: 668,41

Porphyrin **9** (103 mg, 141 μ mol) and sodium azide (89 mg, 10 eq.) were dissolved in dry DMF (12 mL). The solution was degassed, protected from light and heated under argon at 50 °C overnight. After cooling, the reaction mixture was diluted in CHCl₃ (50 mL), washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (30 mL) and finally twice with water (30 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The crude product was dissolved in THF (8 mL) and NaBH₄ was added (5 mg, 0.67 eq.). The solution was refluxed for 1 h. MeOH (several drops) was added, and the solution was refluxed for another hour. The solution was cooled to room temperature and the excess hydride was neutralized with 10% HCl (several drops) until the solution turned green. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (50 mL), washed with a saturated NaOH (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (30 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane: 9/1). The product was recrystallized from dichloromethane/hexane (69 mg, 103 μ mol, 73%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 8.89 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyr.), 8.49 (d, 4H, pyr.), 8.43 (d, J = 4.9 Hz, 2H, pyr.), 7.82 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.80 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.44 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.15 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{m-anis}), 5.68 (s, 2H, NH₂), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 2.62 (s, 6H, CH₃).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 427 nm (ϵ = 230000 M⁻¹.cm⁻¹), 543 (8000), 601 (13000).

Porphyrin 45 (adapted from reference ¹⁷)



Chemical Formula: C₄₃H₃₂ClN₅NiO₂

Exact Mass: 743,16

Molecular Weight: 744,89

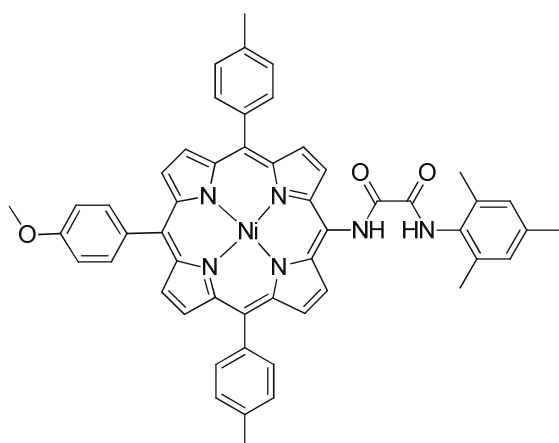
43 (50 mg, 75 μ mol) was dissolved in CH₃CN (10 mL). K₂CO₃ (21 mg, 2 eq.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 5 mins. Chloroacetyl chloride (10 mg, 1.2 eq.) was added, and the solution turned from green to red within a few seconds. The reaction mixture was filtered to remove the excess K₂CO₃ and washed with CH₂Cl₂ (30 mL). The filtrate was concentrated, and the porphyrin **45** was recrystallized from dichloromethane/methanol (43 mg, 58 μ mol, 77%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C), δ (ppm) = 9.96 (s, 1H, NH amide), 9.11 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.82 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.73 (m, 4H, pyr.), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_o-anis), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_o-tolyl), 7.49 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_m-tolyl), 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_m-anis), 4.69 (s, 2H, CH₂Cl), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 2.65 (s, 6H, CH₃).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₄₃H₃₂ClN₅NiO₂: 743.16; found: 743.10.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 415 nm (ϵ = 232000 M⁻¹.cm⁻¹), 528 (17000).

Porphyrin 48 (adapted from reference ¹⁸)



Chemical Formula: C₅₂H₄₂N₆NiO₃

Exact Mass: 856,27

Molecular Weight: 857,62

43 (102 mg, 153 μmol) was dissolved in CH₃CN (100 mL). K₂CO₃ (25 mg, 1.2 eq.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 5 min. 2-(Mesitylamino)-2-oxoacetyl chloride (52 mg, 1.5 eq.) was added, and the solution turned from green to red within a few seconds. After 15 min, the reaction mixture was filtered to remove the excess K₂CO₃, washed with CH₂Cl₂ (30 mL) and concentrated to dryness. The reaction mixture was diluted in CHCl₃ (50 mL), and the solution was washed twice with a saturated NaHCO₃ (aq.) solution (50 mL) and finally twice with water (50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and solvent was removed in vacuo. The porphyrin **48** was recrystallized from dichloromethane/methanol (122 mg, 142 μmol , 93%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ (ppm) = 11.01 (s, 1H, NH_{porph}), 9.16 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.98 (s, 1H, NH_{mesityl}), 8.85 (d, J = 5.0 Hz, 2H, pyr.), 8.74 (m, 4H, pyr.), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{o-anis}), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{o-tolyl}), 7.49 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{m-tolyl}), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{m-anis}), 7.03 (s, 2H, H_{m-mesityl}), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 2.65 (s, 6H, CH_{3tolyl}), 2.41 (s, 6H, CH_{3o-mesityl}), 2.36 (s, 3H, CH_{3p-mesityl}).

Maldi-TOF (m/z): Calcd for C₅₂H₄₂N₆NiO₃: 856.27. Found: 856.20.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 210000 M⁻¹.cm⁻¹), 529 (16000).

Crystal data. From CH₂Cl₂-MeOH, C₅₃H₄₄Cl₂N₆Ni₃O₃, M = 942.55 g.mol⁻¹, 0.30 x 0.20 x 0.15 mm red prisms, triclinic, space group P -1, a = 9.9684(18) Å, b = 14.827(3) Å, c = 15.455(3) Å, α = 98.591°(4), β = 90.110°(4), γ = 96.951°(4), V = 2241.6(7) Å³, Z = 2, T = 173 K, MoK α = 0.71073, 1.78 < θ < 32.77, 34 537 reflections measured, 14 088 unique reflections, R_1 = 0.0790, wR_2 = 0.2160, GoF = 1.008.

Références bibliographiques

- ¹ Brückner, C.; Posakony, J. J.; Johnson, C. K.; Boyle, R. W.; James, B. R.; Dolphin, D. J. *Porphyryns Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455-465.
- ² Hisler, K.; Commeureuc, A. G. J.; Zhou, S.; Murphy, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 26, 3290-3293.
- ³ Pereira, A. M. V. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Choua, S.; Ruppert, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 17, 4742-4745.
- ⁴ C. Dietrich-Buchecker, oral communication to R. Ruppert.
- ⁵ Senge, M. O.; Shaker, Y. M.; Pintea, M.; Ryppa, C.; Hatscher, S. S.; Ryan, A.; Sergeeva, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237-258
- ⁶ Boyle, R. W.; Johnson, C. K.; Dolphin, D. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 527-528.
- ⁷ Buchler, J. W. *Porphyryns and metalloporphyryns*; Falk, J. E.; edited by Kevin M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Compagny Amsterdam-Oxford-New York, **1975**, p. 183.
- ⁸ Lu, X.-Q.; Guo, Y.; Chen, Q.-Y. *Synlett*, **2011**, *1*, 77-80.
- ⁹ Li, L.; Zhu, L.; Chen, D.; Hu, X.; Wang, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2692-2696.
- ¹⁰ Yamashita, K.; Kataoka, K.; Asano, M. S.; Sugiura, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1, 190-193.
- ¹¹ Lin, V. S.-Y. ; DiMagno, S. G. ; Therien, M. J. *Science* **1994**, *264*, 1105-1111.
- ¹² Sévérac, M.; Le Pleux, L.; Scarpaci, A.; Blart, E.; Odobel, F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6518-6522.
- ¹³ Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- ¹⁴ Martin, H. C.; James, N. J.; Aitken, J.; Gaunt, J. A.; Adams, H.; Haynes, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4451-4458.
- ¹⁵ Gründemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275
- ¹⁶ Soai, K.; Yokoyama, S.; Ookawa, A. *Synth. Commun.* **1987**, 48-49.
- ¹⁷ Paczal, A.; Bényei, A. C.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969-5979.
- ¹⁸ Tzur, E.; Ben-Asuly, A.; Diesendruck, C. E.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 6422-6425.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Nomenclature IUPAC et aromaticité d'une porphyrine (A) ; Positions α , β et <i>meso</i> d'une métalloporphyrine (B).	8
Figure 2 : Déformations possibles du macrocycle porphyrinique.....	9
Figure 3 : Intermédiaires formés par oxydations et réductions du macrocycle porphyrinique.	10
Figure 4 : Porphyrines coplanaires (A) et cofaciales (B).	11
Figure 5 : Phénomène de levée de dégénérescence observé dans les dimères de porphyrines.	12
Figure 6 : Voltampérogramme d'un dimère présentant une communication à l'état fondamental.	13
Figure 7 : Premier dimère de porphyrines connectées de façon covalente. ⁷	13
Figure 8 : Dimère synthétisé par Tabushi. ⁸	14
Figure 9 : Dimère de porphyrines synthétisé par Lindsey. ^{9b}	15
Figure 10 : Porphyrines fusionnées synthétisées par Crossley. ¹¹	15
Figure 11 : Benzoporphyrines fusionnées synthétisées par Kobayashi. ¹²	15
Figure 12 : Phtalocyanines fusionnées synthétisées par Simon. ¹³	16
Figure 13 : Trimère de porphyrines synthétisé par Smith. ¹⁴	16
Figure 14 : Triade synthétisée par Sauvage. ¹⁵	17
Figure 15 : Phénomènes de séparation et de transfert de charge observés dans le composé 8.	17
Figure 16 : Dimères <i>meso-meso</i> (8,9) et <i>meso</i> - β (10,11) synthétisés par Osuka. ¹⁸⁻²⁰	19
Figure 17 : Dodécamère de porphyrines synthétisé par Anderson. ²²	20
Figure 18 : Dimères de porphyrines à espaceurs alcynes synthétisés par Therien (14 et 15) et Arnold (16). ^{23,24}	21
Figure 19 : Porphyrines fonctionnalisées synthétisées par Anderson. ²⁵	22
Figure 20 : Azo-porphyrine synthétisée par Arnold. ^{26,27}	22
Figure 21 : Différentes diporphyrinyl-amines. ^{28,29}	23
Figure 22 : Rubans de porphyrines synthétisés par Osuka (n = 0 à 10). ³⁰	24
Figure 23 : Dimères synthétisés par Osuka. ³¹	25
Figure 24 : Dimère synthétisé par Anderson. ⁶	26
Figure 25 : Dimères d'énaminocéto-porphyrines. ³⁴	27
Figure 26 : Dimères synthétisés par Yeh. ³⁵	28

Figure 27 : Bis-carbène synthétisé par Richeter. ³⁷	29
Figure 28 : Dimères synthétisés par Imahori. ³⁸	29
Figure 29 : Dimères de porphyrines synthétisés par Shinokubo et Osuka. ³⁹	30
Figure 30 : Amination en <i>meso</i> décrite par Arnold. ⁴⁰	33
Figure 31 : Synthèse d'une porphyrine-imide par Therien. ⁴²	34
Figure 32 : Structure radiocristallographique d'un trimère de <i>meso</i> -cinchomeronimide-porphyrines de zinc (Les groupements aryles ont été supprimés pour plus de clarté). ⁴⁵	34
Figure 33 : Azo-porphyrine synthétisée par Anderson. ⁴⁶	35
Figure 34 : Azo-porphyrine synthétisée par Arnold. ⁴⁷	36
Figure 35 : Quelques exemples de phosphines employées pour le couplage de Buchwald-Hartwig.....	37
Figure 36 : Synthèse de la diporphyrinyl-amine. ⁵⁹	38
Figure 37 : Diporphyrinyl-amines <i>meso-meso'</i> (A), <i>meso-β</i> (B) et <i>β-β'</i> (C). ⁶⁰	39
Figure 38 : 5,15-bis(di- <i>p</i> -anisylamino)-10,20-diphényl-porphyrine. ⁶¹	40
Figure 39 : Amination en <i>meso</i> par S _N AR avec des amines aliphatiques secondaires. ⁶²	40
Figure 40 : (Zn)5,15-dimorpholino-10,20-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylphényl)porphyrine. ⁶²	41
Figure 41 : Simple (A) et double (B) azidation en <i>meso</i> par S _N AR. ⁶³	41
Figure 42 : Nitration (A); addition d'un pyridinium et d'un imidazole (B). ⁶⁴	42
Figure 43 : Premiers couplages catalysés au cuivre. ⁶⁶⁻⁶⁹	43
Figure 44 : Ligands développés par Buchwald, Taillefer et Ma pour le couplage d'Ullmann. ⁷⁷⁻⁷⁹	45
Figure 45 : Rétrosynthèse envisagée.	45
Figure 46 : Synthèse de la ditolyle-porphyrine 3	46
Figure 47 : Synthèse de la <i>meso</i> -iodo-triaryl-porphyrine 6	47
Figure 48 : Synthèse de la <i>meso</i> -bromo-triaryl-porphyrine 9	48
Figure 49 : Premiers essais de couplage d'Ullmann.	48
Figure 50 : Synthèse de 10 , 11 et 12 par couplage d'Ullmann.	49
Figure 51 : Synthèse des molécules 10 à 15 par couplage d'Ullmann.	50
Figure 52 : Premiers essais de double couplage d'Ullmann.	51
Figure 53 : Double couplage d'Ullmann optimisé.....	52
Figure 54 : Composés 21 à 23	52
Figure 55 : Représentation schématique des composés 21 à 23	53

Figure 56 : Structure moléculaire de 21 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en 21).	54
Figure 57 : Structure moléculaire de 22 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en 22).	55
Figure 58 : Structure moléculaire de 23 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en 23).	56
Figure 59 : Couplage d'Ullmann avec de la tosylamide.	57
Figure 60 : Mécanisme de CuAAC proposé par Finn. ⁹⁴	59
Figure 61 : CuAAC réalisée par Odobel. ⁹⁵	59
Figure 62 : CuAAC réalisée par Odobel. ⁹⁵	60
Figure 63 : Azidation en <i>meso</i> par SN _{AR} .	60
Figure 64 : Synthèse de 27 par CuAAC.	61
Figure 65 : Synthèse de 28 par CuAAC.	62
Figure 66 : Structure moléculaire de 28 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en 28).	63
Figure 67 : Représentation d'un carbone divalent à l'état singulet et triplet.	66
Figure 68 : Première synthèse d'un carbène de Fischer. ⁹⁹	67
Figure 69 : Première synthèse d'un carbène de Schrock. ¹⁰¹	67
Figure 70 : Catalyseur de Grubbs première génération (A); ¹⁰² catalyseur de Schrock (B); ¹⁰³ réactif de Tebbe (C). ¹⁰⁴	67
Figure 71 : Premiers complexes NHC synthétisés par Öfele (A) ¹⁰⁵ et Wanzlick (B). ¹⁰⁶	68
Figure 72 : Carbènes libres synthétisés par Arduengo. ^{107,108}	68
Figure 73 : Dimérisation d'un carbène libre (A); Effet « push-push » (B).	69
Figure 74 : Catalyseur de Grubbs deuxième génération (A); ¹¹⁴ PEPPSI (B). ^{115d}	70
Figure 75 : Fonctionnalisation d'un imidazole par alkylations successives.	70
Figure 76 : Formation d'un imidazolium (A) ou d'un imidazolinium (B) par condensation d'amines. ¹¹⁶	71
Figure 77 : Synthèse d'une diamine dissymétrique par utilisation de chlorure de chloroacétyle. ¹¹⁷	71
Figure 78 : Exemples d'assemblages multiporphyriniques. ^{120,121}	72
Figure 79 : Porphyrines hydrosolubles. ^{122,123}	73
Figure 80 : Synthèse d'un imidazolium fusionné à une porphyrine en β,β'. ³⁷	73
Figure 81 : Structure radiocristallographique du bis-carbène de palladium. (les groupements ^t Bu ont été omis pour plus de clarté)	74

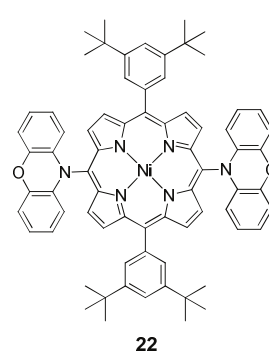
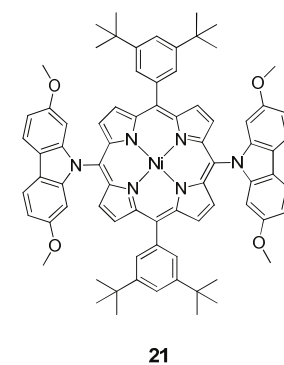
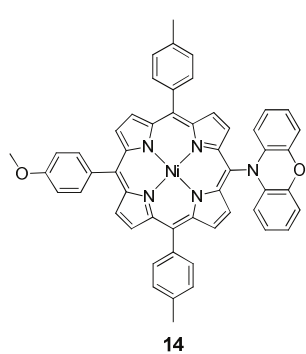
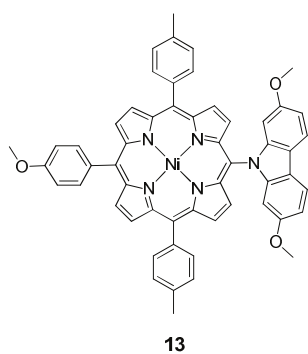
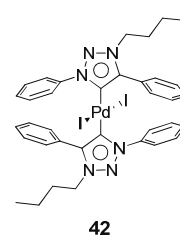
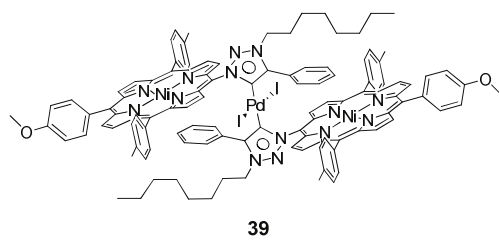
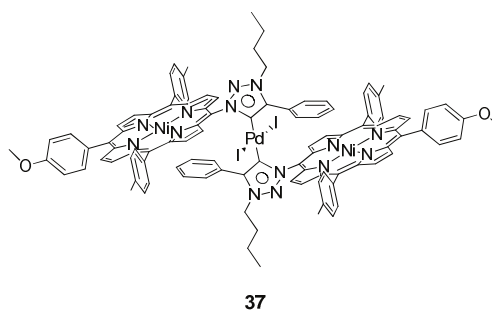
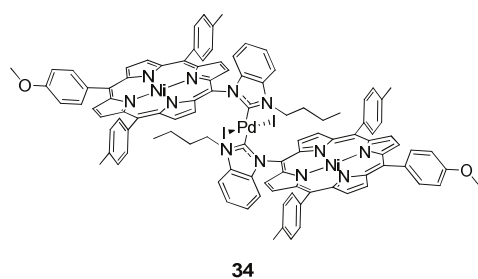
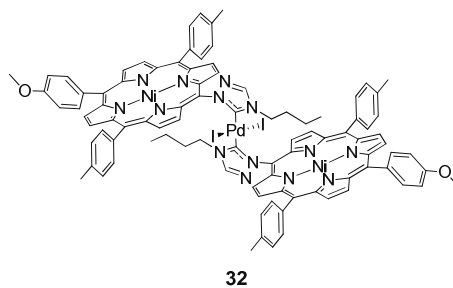
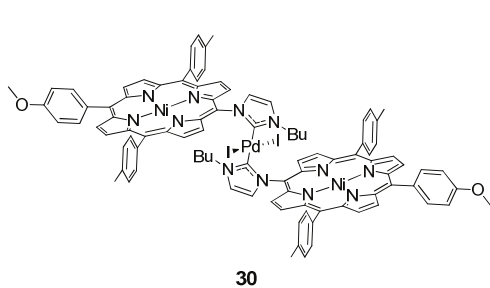
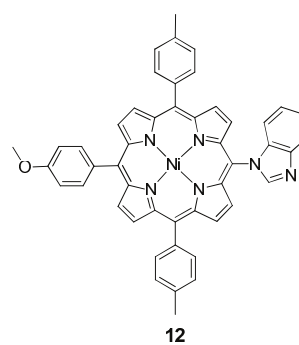
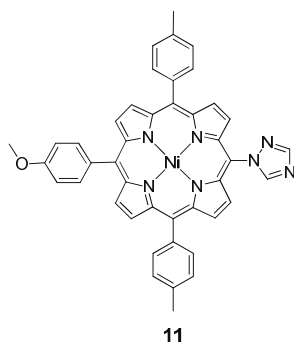
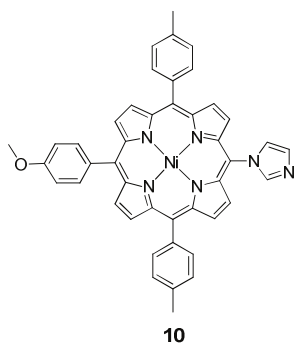
Figure 82 : Synthèse du bis-carbène 30	75
Figure 83 : Synthèse du bis-carbène 32	76
Figure 84 : Synthèse du bis-carbène 34	77
Figure 85 : Structure moléculaire de 32 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de chloroforme saturée en 32).	78
Figure 86 : Structure moléculaire de 34 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en 34).	79
Figure 87 : Synthèse du bis-carbène de rhodium (I) 35 . ¹³²	80
Figure 88 : Formes mésomères de NHC « normaux » (A) et « anormaux » (B).	81
Figure 89 : Premier NHC « anormal » synthétisé par Crabtree (A) ¹³⁶ ; Premier NHC « anormal » libre synthétisé par Bertrand (B) ¹³⁷	81
Figure 90 : Synthèse du bis-carbène « anormal » 37	83
Figure 91 : Synthèse du bis-carbène « anormal » 39	84
Figure 92 : Synthèse du bis-carbène « anormal » 42	84
Figure 93 : Rétrosynthèse envisagée.	85
Figure 94 : Amination en <i>meso</i> d'une triaryle-porphyrine.	85
Figure 95 : Tentative de synthèse de la diimine 44	86
Figure 96 : Tentative de synthèse du dimère 46	87
Figure 97 : Tentative de synthèse de la porphyrine 47	88
Figure 98 : Tentative de synthèse de la diamine 49	88
Figure 99 : Structure moléculaire de 48 (cristaux obtenus par diffusion de vapeurs de méthanol dans une solution de dichlorométhane saturée en 48).	89
Figure 100 : Zone de blindage d'une porphyrine.	92
Figure 101 : Représentation schématique du composé 30	94
Figure 102 : Spectre RMN ¹ H à température variable (500 MHz, C ₂ D ₂ Cl ₄ , de 25 à 85 °C) de 34	94
Figure 103 : Spectre RMN ¹ H à température variable (500 MHz, C ₂ D ₂ Cl ₄ , de 25 à 85 °C) de 34	95
Figure 104 : Spectre RMN ¹ H à température variable (400 MHz, CD ₂ Cl ₂ , de 0 à -55 °C) de 34	96
Figure 105 : Spectre RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , 25 °C) de 37	97
Figure 106 : Spectre RMN ¹ H à température variable (400 MHz, C ₂ D ₂ Cl ₄ , de 25 à 105 °C) de 39	98

Figure 107 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de 35 (certains protons aromatiques ont été omis pour plus de clarté).	100
Figure 108 : Schéma représentant les deux énantiomères probables de 35	101
Figure 109 : Identification des protons diastéréotopiques sur le bis-carbène 35	101
Figure 110 : Schéma représentant les différents protons diastéréotopiques de 35	102
Figure 111 : Spectres d'absorption UV-visible de 10 , 29 et 30	102
Figure 112 : Voltampérométrie cyclique de 10 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	103
Figure 113 : Voltampérométrie cyclique de 30 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux). En insert, courbe déconvoluée en oxydation.	105
Figure 114 : Voltampérométrie cyclique de 28 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	106
Figure 115 : Voltampérométrie cyclique de 28 dans du dichlorométhane en présence de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesses de balayage 0,1 (en rouge) ; 0,2 ; 0,5 ; $1,0 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	106
Figure 116 : Voltampérométrie cyclique de 37 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	107
Figure 117 : Voltampérométrie cyclique de 37 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesses de balayage 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; $1,0$ (en rouge) $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).	107
Figure 118 : Complexe bimétallique de ruthénium synthétisé par Creutz et Taube. ¹⁵¹	109
Figure 119 : Bis-triaryl-amines synthétisées par Lambert (A et B) et Barlow (C et D). ^{152,153}	110
Figure 120 : Voltampérométrie cyclique de 13 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	111
Figure 121 : Spectres RPE expérimental et simulé de l'espèce radicalaire générée par oxydation chimique monoélectronique de 14	112
Figure 122 : Voltampérométrie cyclique de 21 dans du dichlorométhane en présence de ferrocène et de NBu_4PF_6 (0,1M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).....	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés 9 à 12	19
Tableau 2 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés 14 à 16	21
Tableau 3 : Absorption dans l'UV-visible des composés 17 à 21	22
Tableau 4 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction du composé 22	22
Tableau 5 : Premiers potentiels de réduction des composés 23 à 25	23
Tableau 6 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés 27 à 32	25
Tableau 7 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des molécules 34 à 36	27
Tableau 8 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des composés 38 et 39	28
Tableau 9 : Premiers et seconds potentiels d'oxydation des molécules 41 à 43	29
Tableau 10 : Absorption dans l'UV-visible de 10 , 11 , 12 , 29 , 30 , 31 , 32 , 33 , 34	103
Tableau 11 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés 10 , 11 et 12	104
Tableau 12 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des bis-carbènes normaux 30 , 32 et 34	105
Tableau 13 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction de 28	106
Tableau 14 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction de 37 , 39 et 42	108
Tableau 15 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés 13 et 14	111
Tableau 16 : Premiers potentiels d'oxydation et de réduction des composés 21 et 22	112

Récapitulatif des molécules



Synthèse et caractérisation d'assemblages multi- porphyriniques à espaceurs NHC

Résumé

L'objectif de cette thèse a été de mettre au point l'introduction d'azoles en *meso* d'une porphyrine par couplage d'Ullmann. Divers azoles ont pu être introduit par cette méthode avec de bons rendements, par formation d'une liaison carbone-azote. Il a même été possible avec certains azoles de réaliser des doubles couplages d'Ullmann, conduisant ainsi à des 5,15-diazolyle-porphyrines. De plus, ces mêmes conditions réactionnelles ont été utilisées pour introduire un ou deux dérivés donneurs d'électrons (carbazole, phénoxazine, phénothiazine). L'introduction d'imidazole, de triazole et de benzimidazole en *meso* a permis, après alkylation, d'obtenir des précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHC). La coordination de deux équivalents de NHC sur un sel de palladium conduit à un dimère de porphyrines via coordination exocyclique. La géométrie de coordination *trans*-anti autour du palladium a été confirmée par l'obtention de la structure radiocristallographique de deux complexes. Les études par électrochimie de ces complexes ont révélé une communication interporphyrinique à l'état fondamental, mise en évidence par une succession de quatre vagues monoélectroniques en oxydation.

Mots clés : porphyrine, couplage d'Ullmann, imidazole, carbazole, carbène *N*-hétérocyclique, électrochimie.

Résumé en anglais

The purpose of this thesis was to functionalize the *meso* position of a porphyrin with azoles using the Ullmann coupling. Various azoles were introduced with good yields by using this reaction, leading to the formation of a carbon-nitrogen bond. With some azoles a double Ullmann coupling was possible, resulting in the formation of 5,15-diazolyl-porphyrins. Moreover, the same conditions were used to introduce one or two electron-donating groups (carbazole, phenoxazine, phenothiazine). The insertion of imidazole, triazole and benzimidazole at the *meso* position allowed, after alkylation, their use as *N*-heterocyclic carbene (NHC). Coordination of two equivalents of NHC to a palladium salt led to a porphyrin dimer, as a bis-carbene complex. X-Ray structures revealed that the complex's geometry was *trans*-anti. Electrochemistry studies of the various dimers showed interactions between the porphyrins, highlighted by four successive oxidation peaks.

Keywords : porphyrin, Ullmann coupling, imidazole, carbazole, *N*-heterocyclic carbene, electrochemistry.