Towards the synthesis of nanostructures built from porphyrins

Mary-Ambre Carvalho

▶ **To cite this version:**

Mary-Ambre Carvalho. Towards the synthesis of nanostructures built from porphyrins. Génie chimique. Université de Strasbourg, 2018. Français. NNT : 2018STRAF015 . tel-02946921

HAL Id: tel-02946921
https://theses.hal.science/tel-02946921

Submitted on 23 Sep 2020

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHMIQUES

UMR 7177 Institut de Chimie de Strasbourg

THÈSE

présentée par :

Mary-Ambre CARVALHO

soutenue le : **14 septembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

Vers la synthèse de nanostructures construites à partir de porphyrines

THÈSE dirigée par :

Monsieur Romain RUPPERT	Chargé de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Monsieur Steven DE FEYTER	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven
Madame Muriel HISSLER	Professeur, Université de Rennes

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Monsieur Marcel MAYOR	Professeur, Universität Basel
Monsieur Peter FALLER	Professeur, Université de Strasbourg

À ma famille,

Remerciements

Le jury. Je remercie Pr. S. De Feyter, Pr. P. Faller, Dr. M. Hissler et Pr. M. Mayor pour avoir accepté de vous déplacer et de juger ce travail.

FRC-Labex. Il aurait été impossible de réaliser ce travail sans le financement prodigué par la FRC et le Labex. Merci pour le fond de caisse.

Romain. J'adresse mes remerciements à mon directeur de thèse qui est parvenu à ~~me supporter~~ m'encadrer pendant ces trois années. J'ai reçu de votre part beaucoup de connaissances en chimie évidemment (parce qu'il est de tradition de le noter) et en œnologie (parce que c'est important !). Je me rappelle votre grande surprise, au cours d'une soirée au restaurant, lorsque j'ai refusé de prendre un verre de vin d'Alsace. Depuis, j'ai fait de grands progrès relatifs aux vins blanc d'Alsace. Vous m'avez apporté un grand soutien concernant la thèse et mon projet professionnel. J'ai appris à apprécier votre approche directe qui, parfois, est préférable aux détours, ainsi que votre générosité. J'ai également apprécié les discussions où vous preniez toujours le temps d'écouter mes propositions/avis. Et j'ajouterais ; merci d'avoir été si disponible pendant toutes ces journées (parfois soirées) de travail !

Yoshi and Nagasaki-san. I have enjoyed my stay in Japan. I have learned a lot about STM measurements and self-assemblies on HOPG. I have also discovered the culture of Japan and the Japanese. People has always been welcoming and very helpful. Many thanks to Yoshi, with whom I discovered Ushibu Daibutsu, tarako, some poisonous fishes in aquarium, tasty strawberries, umeshu, yuzushu, his nice family and his house. Thanks to the support and contribution of Yoshi and Nagasaki-san, we got a lot of results, thanks.

Services communs. **RMN**. Lionel, Bruno et Maurice toujours disponibles au moindre problème, demandes ou questionnements. Je n'ai jamais profité d'un service de RMN aussi efficace et compétent. Lionel, merci d'avoir accepté, malgré ton emploi du temps chargé, d'instruire les élèves avec lesquels je travaillais. Bruno, merci pour toutes les analyses 2D que tu as réalisées, pour toutes les nouvelles que tu prenais chaque fois que j'allais vous rendre visite au sous-sol et pour la confiance que tu as placée en moi lors de nos séances d'escalades. Maurice, merci pour ton accueil toujours chaleureux, l'intérêt que tu portes aux étudiants et pour tous les résultats que tu as réussi à extraire des échantillons si dilués que je t'apportais. **RX**. Corinne et Lydia, c'est toujours un plaisir de vous apporter des cristaux ou tout simplement d'aller vous rendre visite. Malgré les pannes répétées ainsi que la mocheté et l'instabilité de mes cristaux, vous avez réussi à nous envoyer de superbes structures. Je retiens tout particulièrement vos encouragements pour le concours « ma thèse en 180s », merci. **Masse**. Merci à Stéphanie Kouaho et Hélène Nierengarten pour les analyses en spectrométrie de masse. **AE**. Merci à Noémie Bourgeois et Martine Heinrich pour les analyses élémentaires.

Jean. Jean, le chef d'équipe et de laboratoire si particulier qui sait allier réunions et suggestions avec humour et convivialité. Si je peux affirmer avoir fait des progrès en œnologie, il n'en est rien, ou très peu, de l'humour, malheureusement. Je poursuivrai mon éducation même une fois partie

de l'équipe. J'ai largement apprécié la convivialité, et je suis persuadée que les directeurs jouent un grand rôle pour cela au sein de leur équipe. Merci chef ! Ah, j'oubliai les traditions : merci de m'avoir accueilli au sein de ton équipe et du labo !

Christophe J. Bien que rarement dans ton bureau au 8ème du Le Bel, tu te rends disponible pour l'équipe aussi souvent que nécessaire. Les discussions concernant la chimie, l'enseignement, la vie à l'université et mes projets professionnels ont toujours été utiles. Merci de m'avoir forcée à réfléchir pour postuler à une mission d'enseignement. J'ai beaucoup appris au contact des étudiants, au cours des TPs et des TDs. On dit qu'un enseignant développe le potentiel de chaque étudiant en lui transmettant un savoir. Il faut aussi ajouter que les enseignants mobilisent leurs compétences didactiques et pédagogiques tout autant que leur esprit d'analyse, leur patience, leur leadership et leurs notions en sociologie, et ce, d'autant plus lorsque le public est très hétérogène. Merci Christophe, d'avoir également investi tant de temps dans la correction de ce manuscrit !

Sylvie. Mes connaissances en RPE ont significativement augmenté grâce aux enseignements de Sylvie. Les résultats RPE de nos composés ont été laborieusement obtenus. Mais emprunter ce chemin sinueux a permis d'améliorer ma culture générale et de renforcer l'esprit critique. Je pense que je me souviendrai de nos bricolages pour créer un système de chauffage n'affectant pas les résultats magnétiques. Merci Sylvie.

Jennifer. Jennifer alias « la maman » du labo, ce titre te va si bien tant pour les rappels à l'ordre que pour les discussions chaleureuses. Merci d'avoir partagé avec moi des idées jardinage, des conseils cuisine, des bons plans de tout genre, un peu de ta culture américaine et tes talents d'anglophone. Je doute que je serai parvenu à obtenir les prix qui m'ont été décernés sans tes précieux conseils de prononciations de l'anglais ou de tournure de phrases en anglais. Grace à cela, je suis un peu plus confiante dans cette langue qui est si difficile à dompter.

Jean-Claude. Nous avons eu peu de temps pour nous connaître mais chaque discussion avec vous a été enrichissante. Je citerais votre expertise en chiralité (le titre dont vous vous « méfiez toujours »), votre culture générale en chimie/en science et plus largement encore la littérature, la musique et l'opéra. J'ai toujours en tête de lire certains romans de Kawaba, notamment « Pays de neige » (Yuki) ou « Grondement de la montagne », selon vos conseils. Merci.

Hervé. Je vais reprendre tes mots : « Quelle chance de t'avoir eu comme collègue pendant deux ans » ! Tu es persévérant, travailleur, parfois têtu, visionnaire avec de nombreuses idées d'innovations en tête. Tu ne ménages en effet pas ta peine pour parvenir à tes fins et tout cela en discrétion. Je ne t'ai pas entendu te plaindre même lors de ta rédaction. La collaboration s'est faite spontanément. J'ai sincèrement apprécié partager les résultats et les projets avec toi. Merci.

Thomas. Thomas, chaleureux et généreux, qui m'accueille avec bonne humeur à ses côtés. Peut-être que de nous placer sur des bureaux voisins n'était pas le plus bénéfique pour notre productivité. Mais j'ai pu apprendre un peu de l'art du débat et de l'argumentation. Tu as su animer les journées, les sorties et les soirées, merci.

Christophe K. Christophe, le hippie dans l'âme, j'ai apprécié ton humour, ta bonne humeur et ton savoir vivre. Merci.

Jimmy. Discret, toujours direct, travailleur et persévérant. Ses deux dernières qualités t'ont permis et te permettront d'obtenir de bons résultats pour ta thèse. J'ai essayé de te suivre sur les mots-fléchés mais tu es devenu un maitre dans l'art. J'ai dû m'incliner… Merci pour les échanges littéraires et tous les autres bons moments.

Maxime. Maxime, confiant, fonceur, autonome et à la démarche singulière, tu as tout de suite fait ta place au sein de l'équipe. Je dirais même que tu t'es immédiatement fait remarquer. On ne compte plus la verrerie cassée par tes soins. Il faut dire que tu as mis de l'ambiance, merci.

Raphaël. Généreux, attentionné, patient et discret, et tu supportes Maxime au quotidien : bravo ! Avec ton arrivée, l'équipe des doctorants de ma 3ème année était au complet. Tu as largement participé à la bonne ambiance de notre quotidienne et lors de nos sorties. Merci également pour le soutien lors de la rédaction.

Jordan. Quel plaisir d'avoir été à tes côtés durant ton séjour dans l'équipe ! Tes vocalises, ton humour, ton côté anglais et nos discussions me manquent déjà. Merci d'avoir animé notre labo.

Autres collaborateurs. Bertrand Vileno, merci pour tout le soutien technique, scientifique et moral lors des expérimentations de RPE. Laurent Ruhlmann et Corinne Boudon, merci pour les expérimentations d'électrochimie. Mathieu Chesse, merci pour les expériences de séparation sur HPLC chirale. Guillaume Rogez, merci pour les analyses des propriétés magnétiques de nos composés sur le SQUID. Hiratani-sensei and Kobayashi-sensei, thanks to you and your family for the heartwarming welcome in Japan and in your house. Je n'oublie pas les nombreux étudiants et stagiaires qui ont intégrés l'équipe : Guillaume, Yuta, Declan, Ayumu, Agnese, Sofia, Nicolas, Elodie, Fred, Cherife, merci.

Équipe IFM. Merci à nos tout nouveaux voisins de demi-étage, alias les taupes de bureaux, pour m'avoir accompagné dans ma tentative de modélisation d'une porphyrine. L'ensemble de l'équipe (Marco, Nicolas, Florian, Adrien, Diego, et Joël) a répondu spontanément à mes questions de débutante. Je remercie plus particulièrement Florian qui a donné un peu plus de son temps pour échanger sur nos projets de thèse et m'expliquer quelques notions clefs de chimie théorique (au sens large qu'utilisent les chimistes de paillasses).

Équipe BCB. À nos ex-nouveaux voisins du 8ème : Peter, Laurent, Vincent, Paulina et Alice, j'ai apprécié les moments où ~~l'on partageait~~ vous squattiez nos équipements, où l'on discutait autour d'un repas, de mots fléchés ou de croissants. Merci.

Équipe LSAMM. Merci à nos nouveaux voisins de demi-étage. Il est toujours bon de partager nos résultats… et des viennoiseries pour fêter anniversaires et réussites. Plus de gens, plus de résultats, plus de gâteaux !

Agnès et Babeth. J'ai rarement entendu dire que l'administration française est simple. Pourtant, grâce à vous, tout a été fluide, efficacement réalisé dans des délais étonnement courts. Presque un plaisir d'avoir des papiers à remplir, merci !

Jardin des Sciences. Le Jardin des Sciences m'a offert pendant ces trois années, l'opportunité de développer mes compétences didactiques et pédagogiques. J'ai beaucoup appris auprès des divers publics et lors de vos formations. Merci au Jardin des Sciences et tout particulièrement à Amandine de m'avoir intégrée dans leurs actions.

TPs. Joëlle, Nicole et Thomas, merci pour votre soutien technique et moral lors de ces séances de TPs parfois difficiles.

Soufyan. Bien que pas directement impliqué dans le projet, mais quand même de l'UMR, tu y as joué un rôle important avant même le commencement. Tout d'abord, c'est toi, qui m'as convaincu de poursuivre mes recherches pour une thèse. C'est également toi qui as trouvé l'offre pour laquelle j'ai signé. Mais ce n'était que le début de ta contribution pour la réussite de cette thèse. Tu as été à mes côtés, au quotidien, en supportant mes changements d'humeurs que ce type de projet procure : joie, excitation, déception, lassitude, etc. Supportant, mais aussi soutenant, m'accompagnant et me rassurant. Tu as surement fait semblant de m'écouter, parfois, … rarement (ou tu es très bon comédien : une qualité de plus). En bref, la patience n'est pas ton fort, mais pour moi, tu fais une exception. J'ai apprécié autant les moments de discussions sur nos projets que les moments d'évasion qui permettent de créer de nouvelles idées. Cette thèse servira de base à ce qui nous attend.

Maman. Maman qui m'a portée et me porte encore. Merci de m'avoir forcée à apprendre à lire et à faire mes devoirs au moment où j'aimais si peu l'école. Heureusement pour toutes les deux, c'est devenu plus facile lorsque j'ai commencé à prendre plaisir à lire. J'ai progressé jusqu'à ce que tu ne puisses plus m'aider à faire mes devoirs. Tu n'as toutefois jamais cessé de me soutenir et d'écouter mes fascinantes (d'après moi) et parfois bassinantes (d'après toi) explorations/découvertes scientifiques. Ta volonté, ta persévérance, ton courage, ta force morale et ton autonomie sont des exemples. Tu as construit ce que je suis, alors une part de la réussite de ce projet te revient, merci.

Papa. Je prends exemple sur ta générosité, ta tchatche, ta déconne et ton contact facile. Ta vie, tes joies, tes passions, tes loisirs, tes maladies, tes souffrances, ta mort ont eu beaucoup d'impacts sur nous, sur moi. Je bénéficie encore de l'éducation que tu m'as donnée et tu contribues toujours à ma construction personnelle et professionnelle. Alors, comme maman, une part de la réussite de ce projet te revient.

Les frangins. Elien, Maël, j'arrive enfin à vous. Si nous n'avons aucune pitié les uns pour les autres lors de nos bagarres, disputes et débats, nous nous sommes toujours soutenus devant les autres et tout particulièrement devant les parents. Ne jamais balancer : c'est la règle d'or ! Aussi avez-vous été plus qu'irrités, énervés et dégoutés des études que j'ai suivies. Pourtant, vous ne m'avez avoué qu'une fois les épreuves validées que j'ai été insupportable. Je vois en cela une grande preuve de patience et de soutien, merci.

SOMMAIRE

LISTE DES ABRÉVIATIONS 5

AVANT-PROPOS 7

CHAPITRE INTRODUCTION 9

I. Généralités 10

I.1. Nomenclature des porphyrines 10

I.2. Spectroscopie électronique 11

I.3. Électrochimie 12

II. Molécules multi-porphyriniques : liaisons covalentes 13

II.1. Les premiers dimères 13

II.2. Porphyrines pontées par des acétylène 15

II.3. Forme quinoïde 19

II.4. Porphyrines fusionnées 21

III. Molécules multi-porphyriniques : liaisons non covalentes 27

III.1. Liaisons hydrogène 27

III.2. Liaisons métal-ligand 27

IV. Références bibliographiques 34

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE EN SOLUTION D'ASSEMBLAGES MULTI-PORPHYRINIQUES 39

I. Introduction 40

II. Stratégie par différenciation de sites 46

III. Dimères possédant un ou deux sites externes 50

III.1. Dimères possédant deux sites de coordination externes 50

III.2. Dimères possédant un site de coordination externe 52

IV. Synthèse et propriétés électroniques de trimères 58

V. Vers la synthèse de tétramères et d'un hexamère 60

V.1. Tétramères 60

V.2. Hexamère 63

VI. Caractérisations structurales 64

VI.1. Visualisation des protons sur les groupements *meso*-aryles 64

VI.2. Caractérisation par RMN ^{1}H des dimères **D-4a**, **D-4c** et **D-4d** et du trimère **T-1** 65

VI.3. Étude par spectroscopie RMN DOSY 68

VII. Conclusion 70

VIII. Références bibliographiques 71

CHAPITRE 2 : ÉTUDES A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE D'ASSEMBLAGES MULTI-PORPHYRINIQUES PAR MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL 73

I. Introduction 74

I.1. Auto-assemblage à l'interface HOPG-liquide : principes et contrôles 74

I.2. Microscopie de balayage à effet tunnel 81

II. Étude de l'auto-assemblage de porphyrines hautement symétriques à l'interface HOPG-solvant 83

II.1. Conception et synthèse 83

II.2. Contrôle de l'organisation à l'interface : comparaison des réseaux 3D et 2D 87

III. Étude de l'auto-assemblage de molécules possédant plusieurs unités porphyriniques à l'interface HOPG-solvant 94

III.1. Conception, synthèse et propriétés électroniques 94

III.2. Étude des organisations à l'interface par STM 100

IV. Conclusion 101

V. Références bibliographiques 102

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DE MONOMERES DE PORPHYRINES POSSEDANT UN SITE DE COORDINATION EXTERNE ET DE DIMERES DE PORPHYRINES LIEES PAR DU NICKEL(II) 107

I. Introduction 108

II. Auto-assemblage de monomères possédant un site de coordination externe à l'interface HOPG-solvant 109

II.1. Conception et synthèse 109

II.2. Variation de la longueur des chaines carbonées 111

II.3. Variation des concentrations 122

III. Assemblage des dimères de porphyrines liés par du nickel(II) ne possédant aucun site de coordination externe 125

III.1. Assemblage des dimères à l'interface HOPG-phényloctane 126

III.2. Chiralité 2D 128

III.3. Superposition de couches 129

III.4. Étude de la compétition entre dimères et monomères **M-11a** 132

IV. Conclusion 133

V. Références bibliographiques 134

CHAPITRE 4 : VERS DES NANO-RUBANS DE PORPHYRINES LIÉES PAR DES LIAISONS DE COORDINATION 137

I. Introduction 138

I.1. Quelques exemples de réactions réalisées à l'interface solide-liquide ou solide-gaz 138

I.2. Vers la synthèse d'oligomères de porphyrines à l'interface HOPG-solvant : stratégie 141

II. Auto-assemblage à l'interface HOPG-solvant de porphyrines comportant deux sites de coordination externes 143

II.1. Synthèse et analyses structurales 143

II.2. Influence de la structure des monomères sur l'auto-assemblage à l'interface 148
II.3. Étude de la variation de la concentration 155

III. Vers des nano-rubans de porphyrines 156

III.1. Nano-rubans de porphyrines après ajout de Ni(II) ou de Cu(II) 156
III.2. Effet de la variation de la concentration sur les assemblages de nano-rubans 166

IV. Conclusion 167

V. Références bibliographiques 170

CHAPITRE 5 : VERS LA SYNTHESE DE MOLECULES CHIRALES 173

I. Introduction 174

II. Incorporation de groupements -O-CH_3 ou -O-CH_2-R175

II.1. Stratégie de synthèse **A** : hydrolyse de l'amide après formation de la porphyrine 175
II.2. Stratégie de synthèse **B** : cyclisation intramoléculaire à partir de l'amide 178
II.3. Stratégie de synthèse **C** : hydrolyse de l'amide avant formation de la porphyrine 179
II.4. Stratégie de synthèse **D** 180
II.5. Évaluation de la barrière d'énantiomérisation 181

III. Incorporation de groupements -CH_3 184

IV. Références bibliographiques 187

CONCLUSION GÉNÉRALE 189

PARTIE EXPÉRIMENTALE 193

LISTE DES MOLÉCULES 313

Liste des abréviations

acac	acétylacétonate
AFM	Atomic Force Microscopy
Ar	aryle
BV/LUMO	Basse vacante/Lowest Unoccupied Molecular Orbital
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
COSY	COrrelation SpectroscopY
DCM	Dichlorométhane
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DFT	Density Functional Theory
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOSY	Diffusion-Ordered SpectroscopY
ε	coefficient d'extinction molaire
éq./eq.	équivalent
EI	Electron Ionisation
ESI	Electron Spray Ionization
et al	*et alii*
et coll	et collaborateurs
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HO/HOMO	Haute occupée/Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
J	constante de couplage (RMN)
λ_{max}	maximum d'absorption
M	$mol.L^{-1}$
MALDI	Matrix Assisted Light Desorption Ionization
MS	Mass spectrometry
NOESY	Nuclear Overhauser SpectroscopY
ppm	partie par million
quant.	quantitatif
STM	Scanning Tunneling Microscopy
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons X
*s*Bu	*sec*butyl
t.a./r.t	température ambiante
*t*Bu	*tert*butyle
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
TOF	Time Of Flight
UV	Ultra-Violet

Avant-propos

Les macrocycles tétrapyrroliques sont largement présents dans la nature comme, par exemple, dans les muscles (myoglobine), le sang (hémoglobine), les enzymes (cytochrome P450) et les complexes de collecte d'énergie (chlorophylles). Les complexes d'antennes et les centres réactionnels des systèmes photosynthétiques sont généralement constitués de nombreux chromophores tétrapyrroliques et sont impliqués dans la collecte et le transport de l'énergie lumineuse. Ces systèmes, présentant un haut degré d'organisation, font l'objet de nombreuses recherches tant expérimentales que théoriques, pour comprendre les relations structures-propriétés des complexes naturels. Ainsi, de nombreux systèmes artificiels composés de plusieurs porphyrines ont été synthétisés afin d'exploiter les propriétés optiques et électroniques de ces molécules. Dans le chapitre introductif, après avoir brièvement introduit la nomenclature des porphyrines et quelques propriétés optiques et électrochimiques, nous verrons quelques exemples de molécules multi-porphyriniques linéaires. Les sous-unités de ces molécules peuvent être liées par des liaisons covalentes, simples ou multiples, par exemple à l'aide de ponts éthynes, de ponts butadiynes, de ponts aromatiques, ou encore par des liaisons directes. Les porphyrines peuvent également être liées entre elles par liaisons de coordination. Après quelques exemples de la littérature, les porphyrines développées au laboratoire permettant de synthétiser des assemblages multi-porphyriniques à l'aide de liaisons de coordinations seront présentées. Ces molécules comportent un ou deux site(s) de coordination externe(s) conjugué(s) et coplanaire avec le coeur aromatique de la porphyrine. Des interactions électroniques importantes ont été mises en évidence entre les sous-unités dans les dimères de porphyrines reliées par un cation métallique.

Afin d'obtenir de meilleures propriétés électroniques, des assemblages comportant un plus grand nombre de porphyrines ont été synthétisés à partir de monomères possédant deux sites de coordination externes. La difficulté de ce projet est le contrôle de la taille des assemblages. Le chapitre 1 présente la stratégie par différenciation de la réactivité des deux sites de coordination externes. Cette stratégie a permis de synthétiser diverses molécules comportant jusqu'à six unités porphyriniques. De bonnes interactions électroniques ont été mises en évidence entre les sous-unités.

La faible solubilité de ces assemblages à six porphyrines limite leur caractérisation. Une seconde stratégie permettant la synthèse d'oligomères de porphyrines sera détaillée dans le chapitre 4. Cette méthode consiste à suivre la formation des molécules à l'interface solide-liquide par la microscopie à effet tunnel (STM). L'auto-assemblage, à l'interface HOPG-solvant (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), de plusieurs monomères possédant deux sites de coordination externes a été étudié. Après ajout d'un cation métallique afin de lier les porphyrines par liaisons de coordination, les assemblages ont été observés par STM. Les résultats obtenus pour les nano-rubans de porphyrines (oligomères) ont été comparés avec ceux obtenus pour les monomères (avant l'ajout de l'ion métallique). Cette étude nous a permis de formuler des hypothèses concernant les relations structure/auto-assemblage de nos molécules.

Avant de réaliser ces observations d'auto-assemblages des oligomères, des études sur des molécules moins complexes ont été menées. Les grands principes de l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide ont été introduits dans le chapitre 2, avant de détailler les résultats obtenus, à l'interface HOPG-phényloctane, pour des porphyrines hautement symétriques ne comportant aucun site de coordination externe. Les organisations de ces porphyrines au contact du support ont été comparées à celles observées dans des cristaux 3D obtenus par diffraction des rayons X. Les assemblages, à l'interface HOPG-phényloctane, de dimères de porphyrines comportant un unique site de coordination externe ont également été observés par STM.

Dans le chapitre 3, le résultat de la dimérisation de porphyrines comportant un unique site de coordination externe en présence d'un cation métallique a été visualisé par STM, à l'interface HOPG-phényloctane. Ces organisations ont été comparées avec les assemblages formés par les monomères avant ajout de l'ion métallique. La relation structure/auto-assemblage à l'interface a alors été analysée.

Le dernier projet présenté dans ce document consiste à concevoir et synthétiser de nouvelles porphyrines présentant une chiralité hélicoïdale, dont les atropoisomères sont suffisamment stables pour être isolés. Les résultats préliminaires, présentés dans la chapitre 5, permettent de préciser la nature des groupements qui doivent être incorporés à la molécule afin d'augmenter la barrière d'énantiomérisation et ainsi stabiliser les atropoisomères.

Pour faciliter la compréhension, une liste des molécules est fournie à la fin de ce document.

CHAPITRE INTRODUCTION

I. Généralités 10

I.1. Nomenclature des porphyrines 10

I.2. Spectroscopie électronique 11

I.3. Électrochimie 12

II. Molécules multi-porphyriniques : liaisons covalentes 12

II.1. Les premiers dimères 13

II.2. Porphyrines pontées par des acétylènes 15

II.2.a. Positionnement du pont : vers la synthèse d'oligomères conjugués 15

II.2.b. Pont butadiyne 17

II.3. Forme quinoïde 19

II.4. Porphyrines fusionnées 20

II.4.a. Porphyrines β-β' fusionnées 22

II.4.b. Porphyrines β-*meso'* fusionnées 23

II.4.c. Porphyrines directement fusionnées 24

III. Molécules multi-porphyriniques : liaisons non covalentes 26

III.1. Liaisons hydrogène 26

III.2. Liaisons métal-ligand 26

IV. Références bibliographiques 33

I. Généralités

Les macrocycles tétrapyrroliques sont largement présents dans la nature. Nous pouvons les retrouver, par exemple, dans les muscles (myoglobine), le sang (hémoglobine), les enzymes (cytochrome P450) et les complexes de collecte d'énergie (chlorophylles). Le système photosynthétique permet aux plantes et à certaines bactéries de collecter l'énergie solaire par un système d'antennes et de la transporter efficacement aux centres réactionnels où l'énergie lumineuse sera convertie en énergie électrochimique ou chimique. Les complexes d'antennes et les centres réactionnels sont très généralement constitués de nombreux chromophores tétrapyrroliques. Les arrangements structuraux de plusieurs systèmes photosynthétiques dans le monde végétal ou dans les bactéries ont été élucidés par diffraction des rayons X.[1][2][3][4] Chaque système présente un haut degré d'organisation. À titre d'exemple, le complexe d'antennes de la bactérie *Rhodopseudomonas acidophila* est constitué de chlorophylles disposées circulairement.[4] Toutes les molécules sont espacées et orientées de la même façon les unes par rapport aux autres. La géométrie de ce complexe supramoléculaire joue un rôle crucial dans la collecte et la conversion de l'énergie.[5]

Ces systèmes photosynthétiques font l'objet de nombreuses recherches tant expérimentales que théoriques pour comprendre les relations structure-propriété des complexes naturels.[6][7][8][9][10] Ainsi, de nombreux systèmes artificiels composés de plusieurs porphyrines ont été synthétisés.[11][12] Les macrocycles tétrapyrroliques sont importants dans les transferts d'énergie et d'électrons, et c'est pourquoi les chimistes se sont particulièrement intéressés à ces molécules pour utiliser leurs propriétés électroniques particulières dans des domaines très variés. On retrouve notamment des porphyrines dans la catalyse chimique et enzymatique et plus récemment dans le domaine des matériaux moléculaires.[13][14]

I.1. Nomenclature des porphyrines

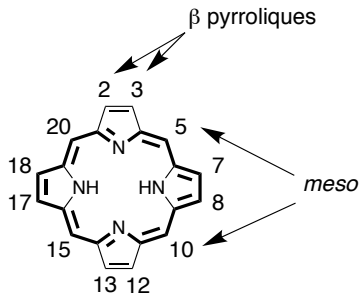


Figure 1. *Nomenclature des porphyrines*

Les porphyrines sont des macrocycles tétrapyrroliques aromatiques. D'après la nomenclature IUPAC, les positions 5, 10, 15 et 20, aussi nommées *meso*, correspondent aux carbones situés entre les unités pyrroliques. Les positions β (numérotées 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18) sont les autres positions périphériques facilement fonctionnalisables (Fig. 1).

Ces molécules sont constituées de 22 électrons π dont 18 sont impliqués dans le système aromatique. Les deux doubles liaisons ne participant pas à l'aromaticité présentent une réactivité particulière vis-à-vis d'électrophiles. L'aromaticité est notamment mise en évidence par analyse RMN ^{1}H. En effet, les protons situés en position *meso* et β sont

déblindés tandis que les protons NH situés au cœur du système aromatique (dans le cône de blindage) sont fortement blindés (déplacements chimiques inférieurs à 0).

Les deux atomes d'azote situés au cœur de la porphyrine sont facilement protonés en milieu acide. Les quatre atomes d'azote centraux forment aussi un ligand macrocyclique susceptible de complexer de nombreux cations métalliques. En fonction de la taille du cation utilisé, le macrocycle pourra subir des déformations. La nature et la taille des groupements périphériques, l'éventuelle coordination apicale du métal interne avec un ligand ainsi que les interactions intermoléculaires influencent la forme et l'intensité de la déformation. Les déformations ont été catégorisées en trois types par Scheidt *et al* en 1987 (Fig. 2).[15]

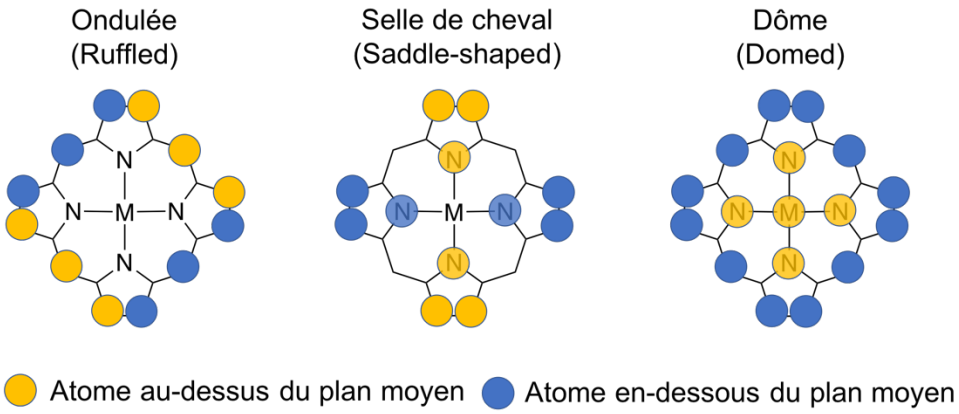


Figure 2. *Déformations des macrocycliques porphyriniques*

I.2. Spectroscopie électronique

Les bandes d'absorption électronique caractéristiques des porphyrines se situent dans le visible et le proche UV. Des transitions π-π^* sont à l'origine de ces absorbances et sont réparties en deux catégories :[16]

- La bande de Soret située entre 380 nm et 450 nm dont le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de 10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$. Elle est le résultat d'une transition entre l'état fondamental (S_0) et le second état excité (S_2) ;
- Les bandes Q situées entre 500 nm et 700 nm dont les coefficients d'extinction molaire sont de l'ordre de 10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$. Elles sont la conséquence de transitions entre l'état fondamental (S_0) et le premier état excité (S_1). Le nombre de bandes Q dépend de la symétrie de la molécule et des moments dipolaires au sein du chromophore. Pour une porphyrine base libre de symétrie D_{2h}, nous observons quatre bandes dans cette région. Deux bandes sont présentent pour les métalloporphyrines de symétrie D_{4h}.

Les modèles théoriques à quatre orbitales de Goutermann corroborent ces observations.[17][18] Ces modèles considèrent les transitions entre les deux HO (Haute Occupée ou « Highest Occupied Molecular Orbital » en anglais) et les deux BV dégénérées (Basse Vacante ou « Lowest Unoccupied

Molecular Orbital » en anglais). Les HO correspondent aux orbitales a_{1u} et a_{2u} alors que les BV correspond aux orbitales e_g. Nous pourrions alors nous attendre à avoir deux transitions a_{1u} -> e_g et a_{2u} -> e_g d'intensité similaire. Cependant, les interactions de configurations créent des interférences. Les interférences constructives donnent lieu à une bande de forte intensité (Soret) alors que les bandes Q de plus faibles intensités sont issues des interférences destructives.

I.3. Électrochimie

Les espèces réduites ou oxydées formées au cours de processus rédox sont généralement stables en milieu anhydre et aprotique. Cette stabilité résulte de l'aromaticité étendue des porphyrines.

Les porphyrines non métallées peuvent subir deux oxydations monoélectroniques généralement réversibles en condition anhydre et aprotique. Le radical-cation puis le dication sont alors observés.[19] La première étape d'oxydation concerne généralement les doublets non liants des atomes d'azote. Ces chromophores sont également réduits en deux étapes monoélectroniques donnant accès au mono radical-anion puis au dianion. Il a été démontré que l'électron est transféré au système π aromatique. Les porphyrines bases libres pouvent être protonées (sur un atome d'azote) ou déprotonées (les N-H centraux). Il est alors possible d'observer ces phénomènes additionnels au cours des réductions ou oxydations.

Les métalloporphyrines dont le cation métallique est non électroactif subira le même processus électrochimique que les porphyrines bases libres. Si le cation métallique est électroactif, alors des réductions et des oxydations additionnelles peuvent également avoir lieu.[20] La valeur des potentiels dépend notamment du cation métallique et de la nature des substituants en position *meso* et β. Tous les potentiels ne seront parfois pas mesurables, selon la nature du solvant, de l'électrolyte support et du matériau de l'électrode, qui déterminent la plage de mesure.[21][22][23]

Afin d'exploiter ces propriétés, les chimistes ont synthétisé des molécules comportant plusieurs porphyrines. Les porphyrines peuvent être liées de manière covalente et non covalente. À travers quelques exemples de la littérature, nous ferons une liste non exhaustive des espaceurs utilisés pour lier les chromophores. Nous serons ensuite en mesure d'énoncer le cahier des charges permettant d'obtenir de bonnes interactions électroniques entre les unités porphyriniques. Les oligomères possédant une délocalisation électronique ou un couplage excitonique entre les porphyrines sont potentiellement utiles pour construire de nouveaux matériaux moléculaires possédant des propriétés électroniques intéressantes.[24]

II. Molécules multi-porphyriniques : liaisons covalentes

Les porphyrines peuvent être connectées par les positions *meso* ou β. Il existe deux façons de disposer les porphyrines entre elles : cofaciale et coplanaire (Fig. 3).

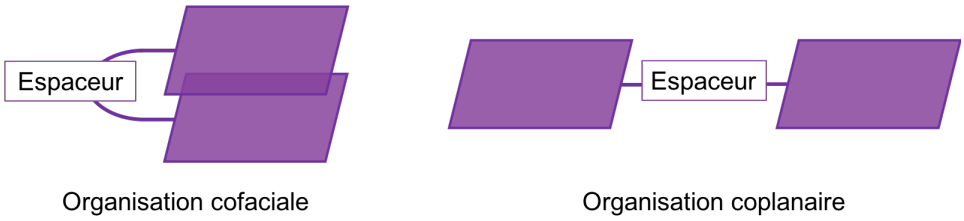
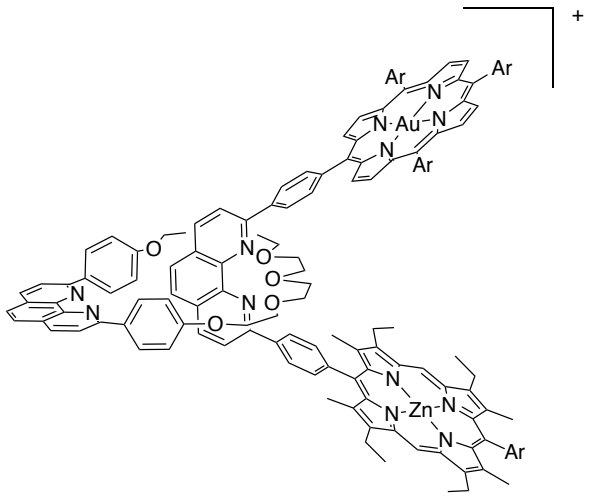


Figure 3. *Organisations cofaciale et coplanaire*

L'espaceur utilisé permet de contrôler la géométrie de la molécule. L'utilisation d'espaceurs flexibles tels que des chaines alkyles longues, procure un grand degré de liberté à la molécule. En revanche, les espaceurs rigides, notamment les aromatiques, réduisent la mobilité des sous-unités et les obligent à adopter un arrangement particulier. Par exemple, Chambron *et al* ont élaboré la molécule **I-1** où les deux porphyrines sont orientées de manière oblique l'une par rapport à l'autre (Fig. 4).[25][26] Cet arrangement est imposé par l'ancrage des porphyrines sur les positions 2 et 9 d'une 1,10-phénanthroline.



I-1

Figure 4*. Porphyrines cofaciales et obliques*[25][26]

L'espaceur affecte également les propriétés électroniques de la molécule. Il peut servir de relais électronique entre les sous unités porphyriniques.

En plus de ces organisations cofaciales et linéaires, les chimistes ont préparé des molécules où les porphyrines sont arrangées de façon cyclique. On retrouve aussi des porphyrines au cœur et/ou à la périphérie de dendrimères.[27] La littérature dans ce domaine étant trop importante, nous nous focaliserons sur les molécules linéaires où les porphyrines sont disposées de manière coplanaire.

II.1. Les premiers dimères

Un des premiers dimères de porphyrines **I-2** a été synthétisé par Johnson *et al* en 1976.[28] Les 2,3,7,8,12,13,17,18-octaéthylporphyrines de nickel(II) sont liées en positions *meso* par un pont éthylène formant la molécule **I-2** (Fig. 5). Le pont éthylène ne permettant pas d'étendre la conjugaison, aucune interaction électronique n'est présente entre les porphyrines.

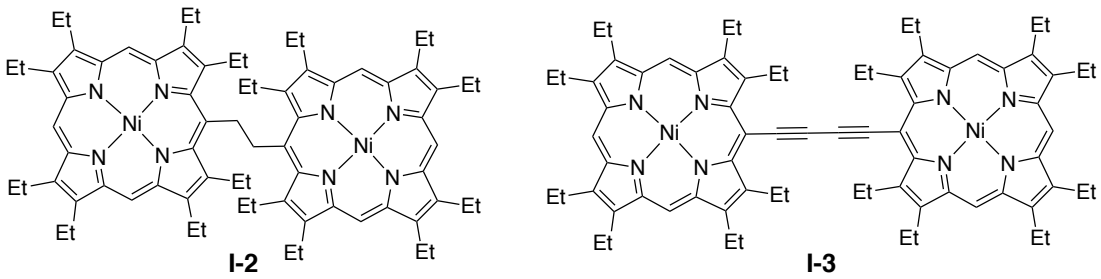


***Figure 5**. Dimères de porphyrines pionniers*[28][29]

En 1978, Arnold *et al* synthétisent le dimère **I-3** où les porphyrines sont liées en position *meso* par des triples liaisons (Fig. 5).[29] Ce dimère présente des propriétés électroniques intéressantes mises en évidence par spectroscopie électronique. Les interactions électroniques entre les unités porphyriniques peuvent provenir d'un recouvrement orbitalaire ou/et d'un couplage excitonique entre les porphyrines. Dans le cas de **I-3**, les deux phénomènes sont présents avec une large prédominance du recouvrement orbitalaire par l'extension du système π aromatique grâce à la présence de deux liaisons triple. La densité électronique est alors partagée sur l'ensemble de la molécule formant des orbitales moléculaires différentes du monomère. Alors que **I-2** est composée de deux chromophores distincts, on peut considérer **I-3** comme un seul chromophore. Ces interactions sont plus importantes que celles résultant du couplage excitonique.

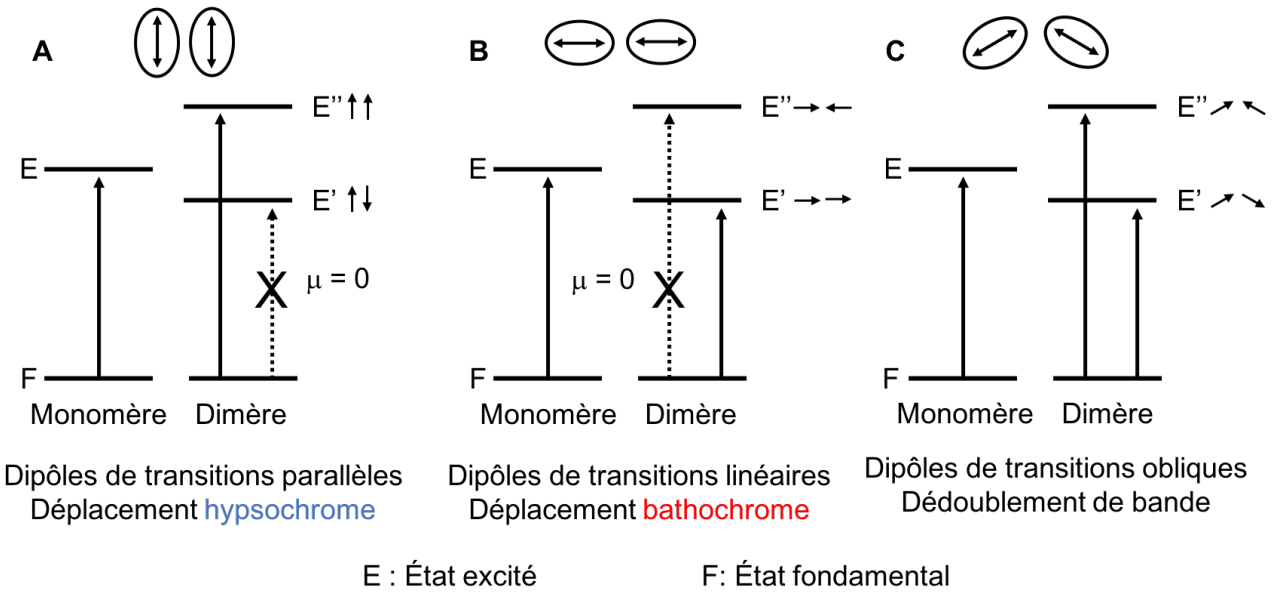


***Figure 6.** Modèle de Kasha et al pour le couplage excitonique entre deux chromophores*[30]

Les propriétés électroniques de **I-3** n'ont toutefois pas été étudiées et exploitées de suite. En 1994, Anderson et Therien et coll. ont notamment décrit la spectroscopie électronique et l'électrochimie de systèmes comportant deux ou plusieurs porphyrines connectées par des ponts butadiyne.[31][32][33] Ces travaux ont mis très clairement en évidence l'effet important de la conjugaison entre les porphyrines sur les propriétés électroniques des molécules étudiées. Dans la suite, nous nous intéresserons aux espaceurs permettant une délocalisation électronique entre les

unités porphyriniques tels que les acétylènes, les systèmes aromatiques puis nous décrirons quelques exemples de chromophores fusionnés.

II.2. Porphyrines pontées par des acétylènes

Les groupements acétyléniques ont été les premiers à être exploités pour relier plusieurs porphyrines entre elles. Ces groupements permettent les couplages excitoniques et la délocalisation électronique au sein de la molécule. Une liaison covalente peut relier les deux positions *meso* ou deux positions β, ou encore relier une position *meso* et une position β. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du positionnement de l'espaceur sur les interactions électroniques à travers quelques exemples de la littérature. Dans un second temps nous évaluerons l'effet de la longueur de l'espaceur conjugué sur la délocalisation électronique. Enfin, nous mettrons en évidence les limites de cette approche.

II.2.a. Positionnement du pont : vers la synthèse d'oligomères conjugués

Therien et coll. ont étudié l'influence du positionnement du pont éthyne entre deux porphyrines sur l'absorption UV-Vis des molécules.[32] Les *meso* tétra- ou di-phénylporphyrines de zinc(II) ont été reliées par un groupement éthyne en *meso-meso'* (**I-4**), *meso*-β' (**I-5**) et β-β' (**I-6**) (Fig. 7).

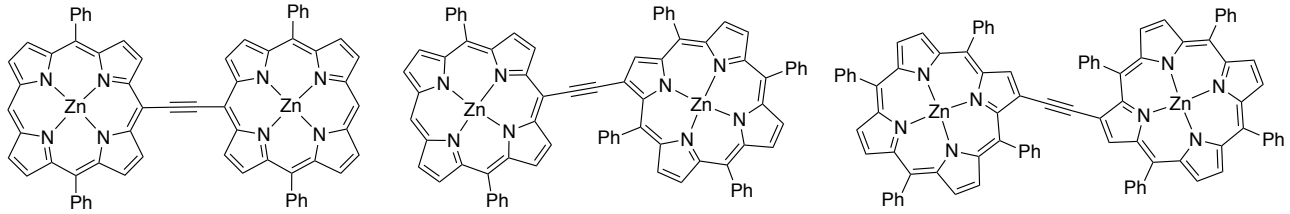


Figure 7. *Espaceur éthyne entre les positions meso-meso', meso-β' et β-β' [32]*

Le tableau 1 répertorie les valeurs des longueurs d'onde d'absorption de **I-4**, **I-5**, **I-6** ainsi que celles de la *meso*-(tétraphényl)porphyrine de zinc(II) (**ZnTPP**) et de la *5,15*-(diphényl)porphyrine de zinc(II) (**ZnDPP**). Nous notons que des interactions électroniques inter-chromophores, dues à la conjugaison et au couplage excitonique, sont observées pour les trois molécules **I-4**, **I-5** et **I-6**. Cependant, en prenant en compte le nombre de bandes et les valeurs des longueurs d'ondes, nous remarquons que **I-4** présente de meilleures interactions entre les sous-unités. Au regard de ses valeurs d'absorption, la forme coplanaire est probablement plus favorisée pour **I-4** que pour les deux autres dimères. À partir de la longueur d'onde de la bande de plus faible énergie et avec la relation de Planck-Einstein, nous pouvons calculer la valeur de l'écart énergétique entre la HO et la BV. Ainsi, l'écart énergétique est de 1,52 eV pour **I-4** et 2,03 eV pour **I-5** et **I-6**. D'après l'ensemble des observations, la force d'interaction de conjugaison varie en fonction du positionnement des connections entre les porphyrines. L'ordre est le suivant : *meso-meso'* > *meso*-β' > β-β'.

Tableau 1. *Longueurs d'onde d'absorption de* ***I-4, I-5, I-6, ZnTPP*** *et* ***ZnDPP*** *dans $CHCl_3$/pyridine (10 : 1)*[32]

λ (nm)	I-4	I-5	I-6	ZnTPP	ZnDPP
Région de Soret	414, 421, 426, 433, 446, 478	433, 445	430, 456, 486	428	412
Bandes Q	549, 552, 558, 625, 683	563, 610	467, 611	564, 605	540

Il a été observé que l'ordre de l'amplitude des couplages excitoniques est le suivant : *meso-meso'* > β-β' > *meso*-β' (différent de celui des interactions de conjugaison). En combinant les couplages excitoniques et les interactions dues à la conjugaison, nous en déduisons qu'il sera préférable d'utiliser des connections *meso-meso'*.

C'est pourquoi de nombreuses molécules comportant plus de deux porphyrines ont été construites avec un pont éthyne entre deux positions *meso* (Fig. 8). Certaines de ces molécules peuvent absorber dans le proche infrarouge en raison des nombreuses porphyrines qui les composent.[34]-[43]

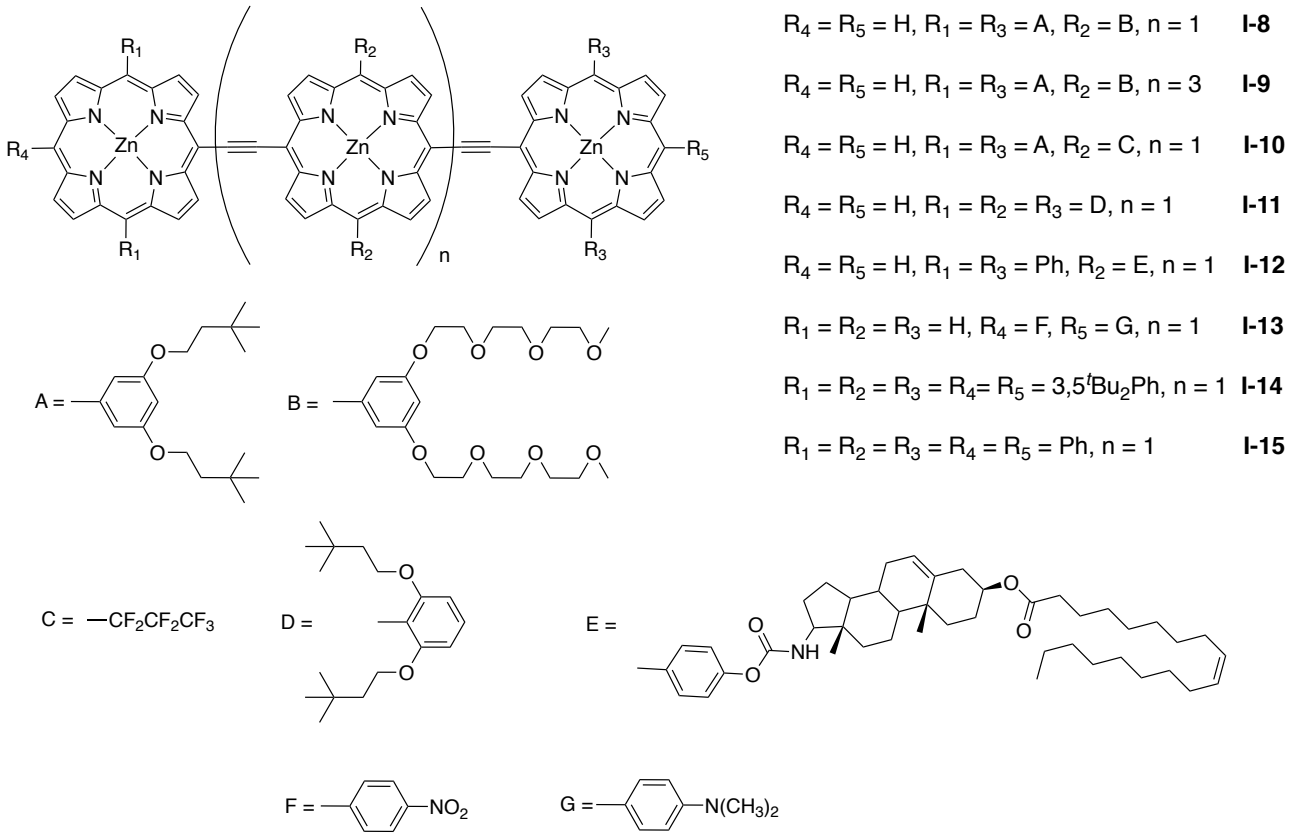
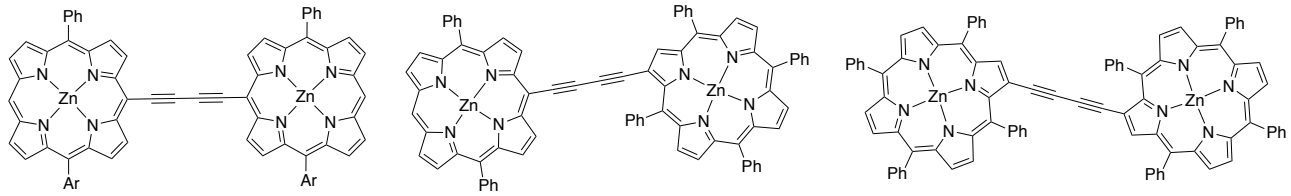


Figure 8. *Molécules* ***I-7,***[34][35] ***I-8,***[36] ***I-9,***[37] ***I-10,***[38] ***I-11***[39]***, I-12,***[40] ***I-13***[41]***, I-14***[42] *et* ***I-15***[43]

II.2.b. Pont butadiyne

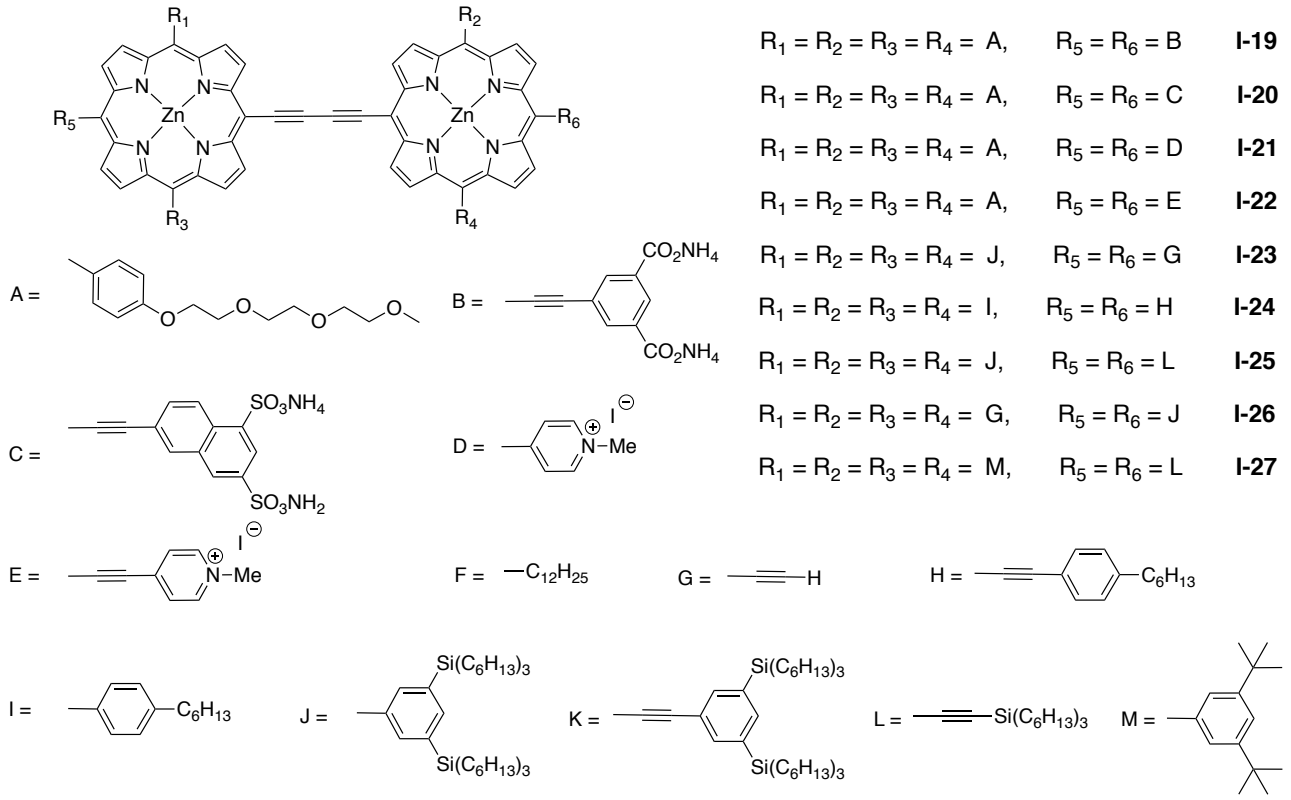
Therien et coll. ont également étudié l'influence du positionnement d'un groupement butadiyne entre deux porphyrines (Fig. 9).[32] Il est observé que, contrairement au cas précédent, l'ordre de la force des interactions dues à la conjugaison et celui de l'amplitude des couplages excitoniques sont les mêmes : *meso-meso'* > *meso*-β' > β-β'. Nous retiendrons d'une part que les connections *meso-meso'* sont toujours préférables, et d'autre part, que le nombre d'acétylène a une influence sur l'importance des couplages excitoniques. En effet, l'intensité du couplage diminue avec l'éloignement des porphyrines.



I-16 **I-17** **I-18**

Figure 9. *Pont butadiyne entre des positions meso-meso', meso-β' et β-β'* [32]

Par la suite, de nombreux dimères de porphyrines pontés par un groupement butadiyne entre deux positions *meso* ont été synthétisés (Fig. 10).[44]-[50]



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ A,	$R_5 = R_6 =$ B	**I-19**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ A,	$R_5 = R_6 =$ C	**I-20**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ A,	$R_5 = R_6 =$ D	**I-21**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ A,	$R_5 = R_6 =$ E	**I-22**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ J,	$R_5 = R_6 =$ G	**I-23**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ I,	$R_5 = R_6 =$ H	**I-24**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ J,	$R_5 = R_6 =$ L	**I-25**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ G,	$R_5 = R_6 =$ J	**I-26**
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ M,	$R_5 = R_6 =$ L	**I-27**

Figure 10*. Dimères* ***I-19 à 21****,*[44] ***I-22****,*[44][45] ***I-23****,*[46] ***I-24****,*[47] ***I-25****,*[48] ***I-26***[49] *et* ***I-27***[50]

Certains composés ont permis d'étudier l'influence des groupements périphériques sur les propriétés physico-chimiques des dimères.[44] D'autres ont été utilisés pour l'imagerie intracellulaire,[45] en tant que photosensibilisateur,[44] dans la conception de semi-conducteurs tels

que les transistors,[47][51] ou en tant que précurseur pour la synthèse de molécules cycliques.[46][48][49][52]

Anderson a synthétisé en 1994 une série d'oligomères de porphyrines liées par des groupements butadiynes entre deux positions *meso* (Fig. 11).[53] Ces composés sont les premiers oligomères de porphyrines π-conjugués solubles contenant jusqu'à 8 unités qui ont été synthétisés. L'absorption de ces molécules atteint le proche infrarouge.

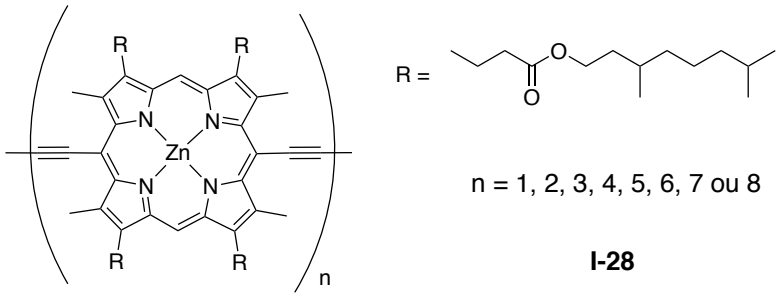


Figure 11. *Premiers oligomères de porphyrines π-conjugués solubles*[53]

Par la suite, d'autres groupes ont synthétisé des molécules comportant plus de deux unités porphyriniques liées par des ponts butadiynes (Fig. 12).[48][50][54][55]

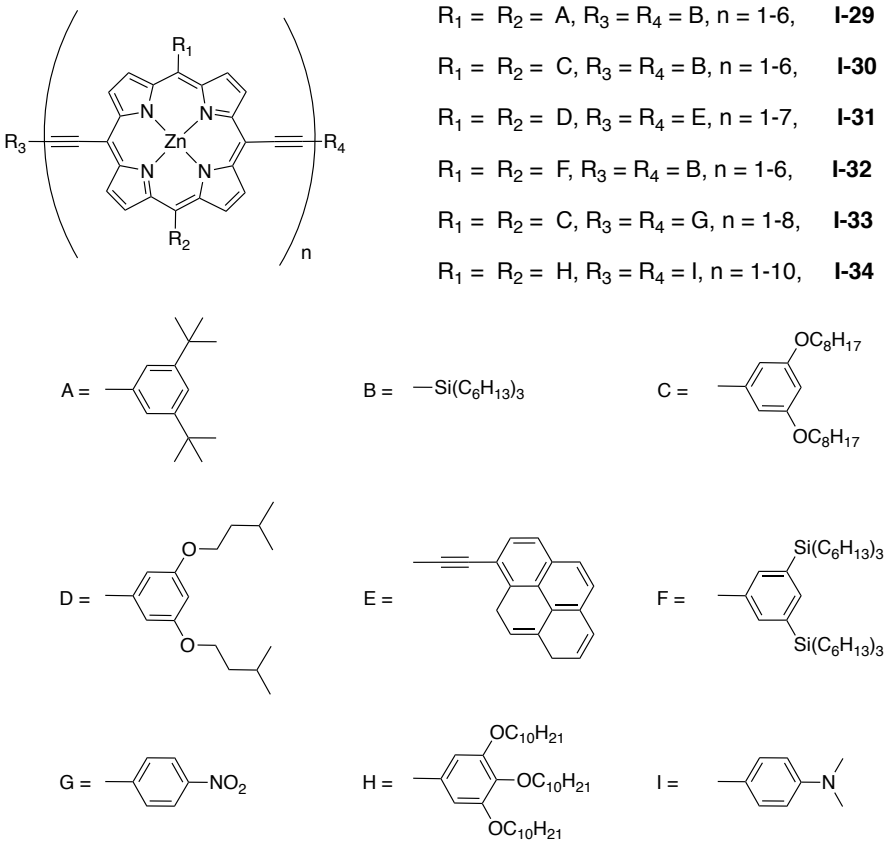


Figure 12. *Oligomères* ***I-29,***[50] ***I-30,***[54] ***I-31,***[54] ***I-32,***[48] ***I-33***[55] *et* ***I-34***[55]

II.3. Forme quinoïde

Une des écritures limites de **I-4** est nommée la forme quinoïde représentée en Schéma 1. Il a été démontré que le degré de conjugaison augmente si la forme quinoïde est favorisée.[56]

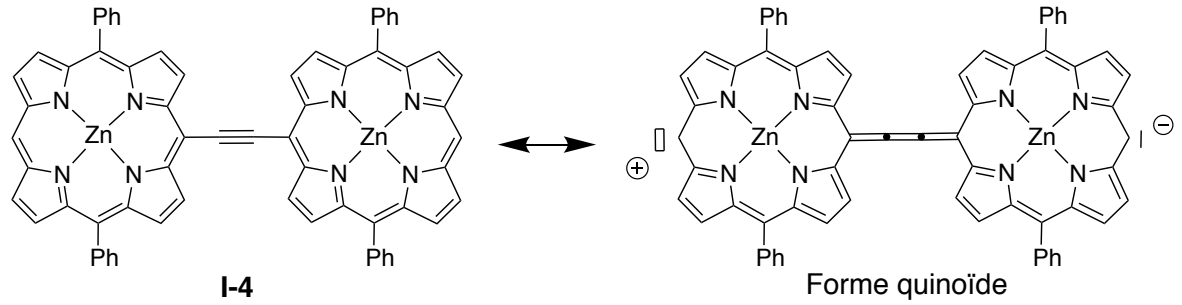


Schéma 1**. Forme quinoïde de **I-4

Anderson et coll. ont ajouté des groupements dicyanométhylène sur deux positions *meso* afin de favoriser cette forme (Fig. 13).[57]

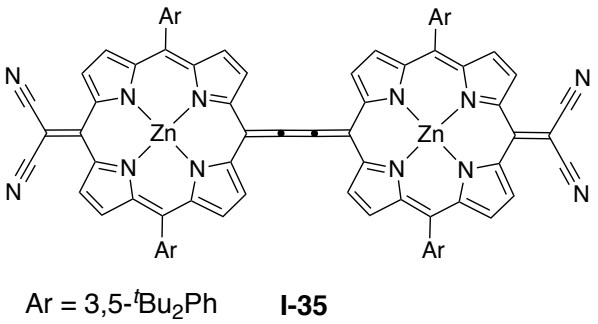


***Figure 13.** Forme quinoïde **I-35**[57]*

Une autre manière d'augmenter le degré de conjugaison et de favoriser la génération de l'état excité quinoïde est d'ajouter des cycles aromatiques dans les espaceurs. Après avoir énuméré les changements apportés par cet ajout, nous comparerons les propriétés électroniques des molécules dans lesquelles les porphyrines sont liées par des acétylènes et des aromatiques.

Therien et coll. ont synthétisé une série de dimères de porphyrines reliées par des aromatiques et des acétylènes.[36][41] Dans cette série, le plus grand effet bathochrome sur la bande de plus faible énergie a été observé pour la molécule **I-36** (Fig. 14). Cet effet s'explique par la stabilisation de l'état excité et de l'état fondamental.

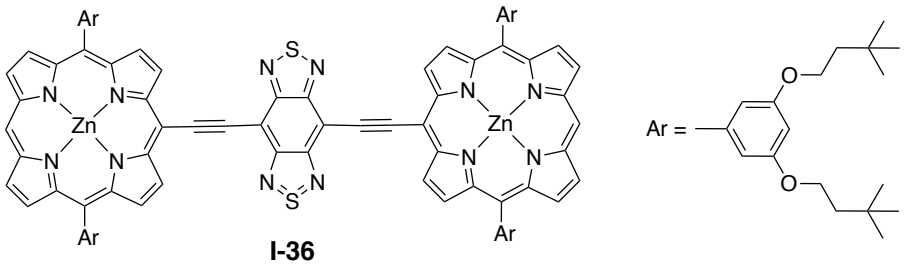
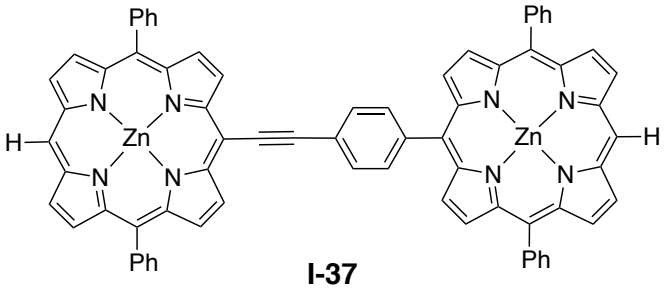


***Figure 14**. Porphyrines reliées par deux éthynes et un aromatique[36]*

De nombreux autres espaceurs comportant des triples liaisons et un ou plusieurs cycles aromatique(s) ont été synthétisés. À titre d'exemple, les espaceurs peuvent être un diméthoxybenzène ou des benzoquinones[58] et des thiophènes.[59] Anderson et coll. ont notamment synthétisé des oligomères de porphyrines dont les sous-unités sont liées par des groupements éthyne-aromatique-éthyne.[60] Senge et coll. ont synthétisé une série de dimères de porphyrines liées par un groupement phényl-éthynyle.[61] Un exemple est représenté en figure 15. Les propriétés électroniques de ce dimère sont moins intéressantes que celles de **I-4** puisque la bande de plus faible énergie se situe à 662 nm pour **I-37** et 683 nm pour **I-4**. Ce résultat peut s'expliquer par le positionnement perpendiculaire du groupement phényle par rapport aux porphyrines ce qui réduit les interactions électroniques.



I-37

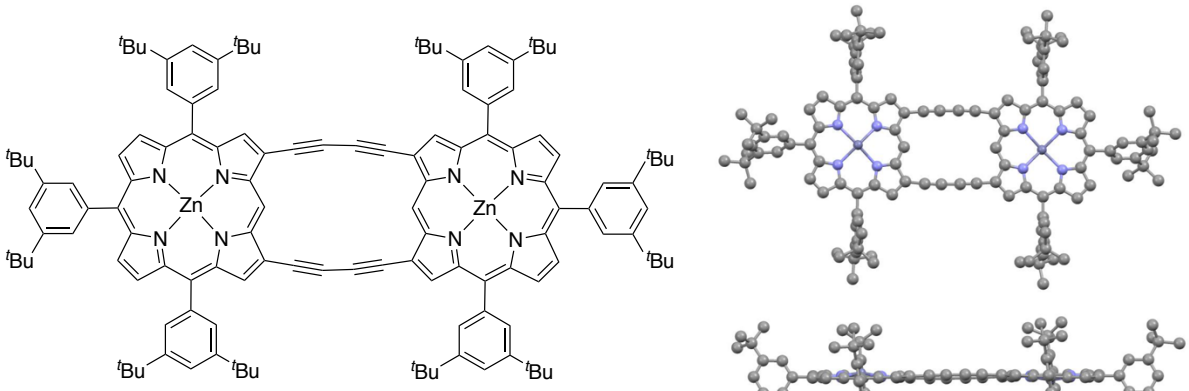
***Figure 15**. Dimère de porphyrines liées par un éthyne et un phényle[61]*

Il faut retenir de cette partie, que l'utilisation de ponts conjugués avec les porphyrines permet d'obtenir de fortes interactions électroniques au sein de la molécule. De plus, il est préférable de lier les porphyrines par les positions *meso-meso*' afin de favoriser les interactions électroniques entre les sous-unités. Les espaceurs éthynes et butadiynes permettent tous deux d'obtenir de bonnes propriétés électroniques. Nous retiendrons toutefois que les couplages excitoniques sont plus intenses avec le pont éthyne car les deux porphyrines sont plus proches. Les interactions électroniques peuvent être améliorées en favorisant la forme quinoïde par ajout de groupements aromatiques au sein de l'espaceur en plus du pont éthyne. À noter que les propriétés électroniques sont plus faibles lorsqu'un ou plusieurs groupements constituant la molécule se positionnent de manière perpendiculaire à la porphyrine voisine (réduction de la conjuguaison). C'est pourquoi des porphyrines fusionnées ont été synthétisées afin d'obtenir des molécules plus planes et ainsi de plus fortes interactions électroniques au sein des composés.

II.4. Porphyrines fusionnées

Les espaceurs éthynes, butadiynes et aromatiques permettent une libre rotation autour de l'axe de l'espaceur, ce qui peut réduire les interactions électroniques. Une des stratégies envisagées pour augmenter la rigidité de la molécule consiste à utiliser deux espaceurs au lieu d'un seul. Anderson et coll. ont exploité cette stratégie en liant deux porphyrines par deux groupements butadiynes connectant deux positions β (**I-38**, Fig. 16).[62] Une des conséquences de ces liens multiples est le positionnement des deux porphyrines dans le même plan. La bande d'absorption de plus faible

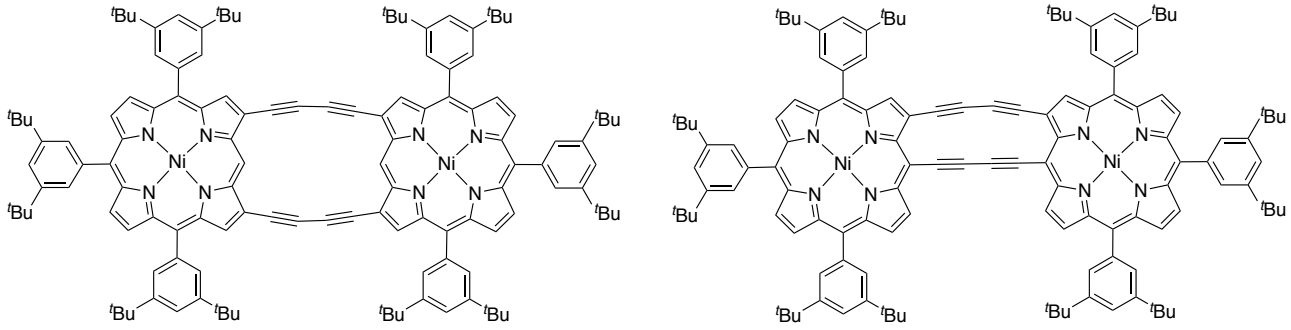
énergie de cette molécule est située à 606 nm démontrant la présence d'interactions électroniques entre les deux porphyrines, mais néanmoins du même ordre que pour celles observées avec un seul lien butadiyne.



I-38

Figure 16. *Porphyrines liées par deux connecteurs et structure (diffraction des rayons X) générée à partir de la base de données CCDC*[62]

Osuka et coll. ont également relié deux porphyrines par deux ponts butadiynes (**I-39** et **I-40**, Fig. 17).[63] Les jonctions entre les deux porphyrines de nickel(II) en **I-39** s'effectuent comme pour **I-38**. Par contre, pour **I-40**, les deux connections se font entre β et β' ainsi qu'entre *meso* et *meso'*. La bande d'absorption de plus faible énergie de **I-40** se situe à 699 nm. Ce déplacement bathochrome beaucoup plus important que pour **I-39** est associé à la relative planéarité de la molécule (Fig. 18) et aux fortes interactions électroniques présentes pour les connections *meso-meso'*.



I-39 I-40

Figure 17. *Porphyrines liées par deux ponts butadiyne : deux fois entre β et β' ou entre β et β' ainsi qu'entre meso et meso'*[63]

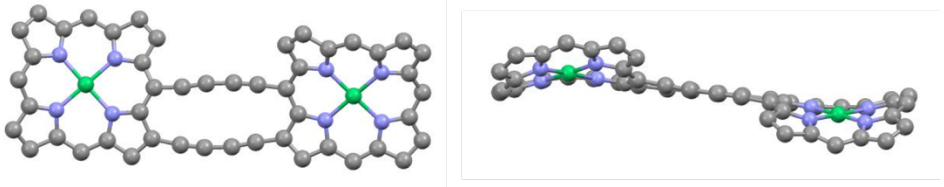
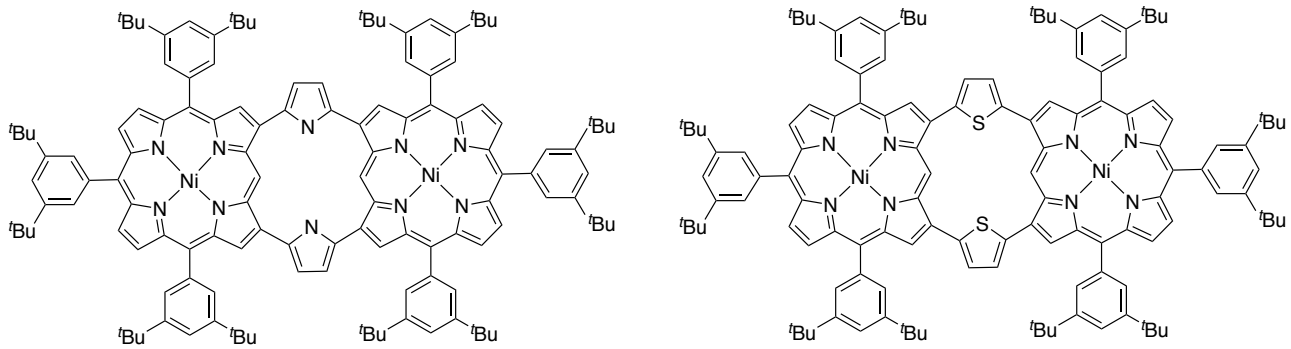


Figure 18. *Structure (diffraction des rayons X) de* ***I-40*** *(générée à partir des données de la base CCDC), les groupements 3,5-^{t}Bu$_2$Ph ont été omis pour plus de clarté*[63]

Cette stratégie a été exploitée avec les ponts aromatiques thionylènes et pyrrolylènes (**I-41** et **I-42**, Fig. 19) par Osuka et coll.[64][65]



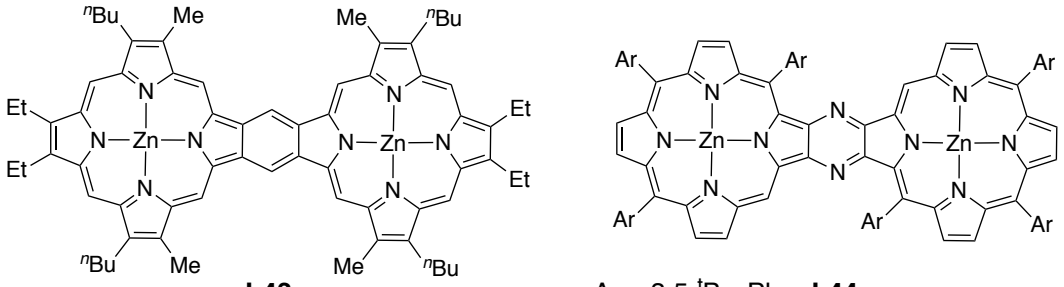
I-41 **I-42**

Figure 19. *Deux espaceurs pyrrole* ***I-41****[65] ou thiophène* ***I-42****[64]*

Une seconde stratégie employée afin de rigidifier la molécule consiste à « fusionner » les porphyrines entre elles (« fused » en anglais), notamment en liant directement les chromophores entre eux. Des porphyrines fusionnées ont été synthétisées en les liant par les positions β ou *meso*. Nous verrons dans un premier temps quelques molécules dont les porphyrines sont liées par les positions β. Dans un second temps, nous aborderons, à travers quelques exemples, les porphyrines β-*meso'* fusionnées. Enfin, nous introduirons les porphyrines directement liées entre elles.

II.4.a. Porphyrines β-β' fusionnées

Les porphyrines peuvent être liées entre elles par des atomes de carbone ou d'azote telles que **I-43** ou **I-44** respectivement synthétisées par Uno *et al* et Akita *et al* (Fig. 20).[66][67][68] D'autres cycles peuvent être incorporés tels que des benzoquinones et des phényles (Fig. 21).[69][70][71]



I-43 Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph **I-44**

Figure 20. *Porphyrines β-β' fusionnées par des atomes de carbone ou d'azote*[66][67]

La réduction de la benzoquinone de la molécule **I-46a** forme le dimère **I-46b**. Les deux composés présentent des propriétés électroniques nettement différentes puisque les bandes d'absorption de **I-46a** sont beaucoup larges et nombreuses que **I-46b**.

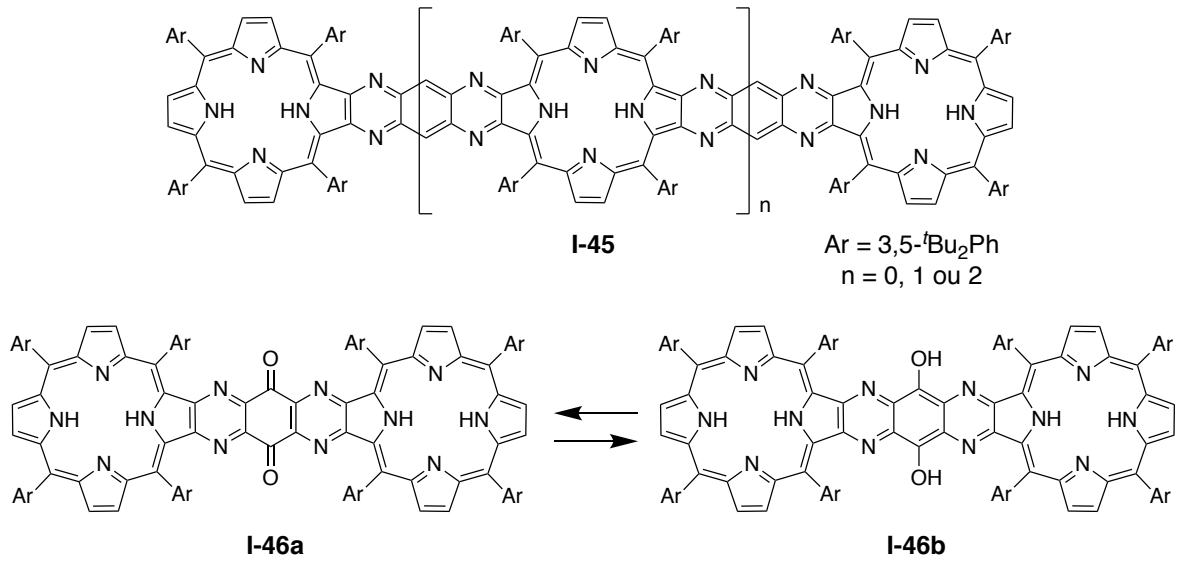


***Figure 21**. Porphyrines β-β' fusionnées*[69][70][71]

L'ensemble de ces porphyrines étant reliées par les positions β pyrroliques, les interactions électroniques observées sont relativement faibles. Les bandes de plus faible énergie se situent entre 620 nm et 650 nm.

II.4.b. Porphyrines β-*meso'* fusionnées

Les porphyrines peuvent être fusionnées par les positions β et *meso* par l'intermédiaire de groupements phényles ou pérylènes, par exemple (Fig. 22).[72] Les dimères **I-47** et **I-48** synthétisés par Anderson et coll. présentent des interactions électroniques importantes.[73]

Le composé **I-49** peut s'isomériser sous forme quinoïde ce qui lui confère des propriétés électroniques intéressantes malgré le pont en position β.[74] La molécule **I-50** synthétisé par Jiao *et al* possède un domaine de conjugaison très étendu.[75] Une bande à 952 nm avec un fort coefficient d'extinction molaire (environ 119000 $M^{-1}.cm^{-1}$) est observée dans le spectre électronique. Un effet bathochrome additionnel est décrit après ajout de 1 % de pyridine. Les auteurs attribuent ce changement à la coordination de la pyridine sur le cation métallique.

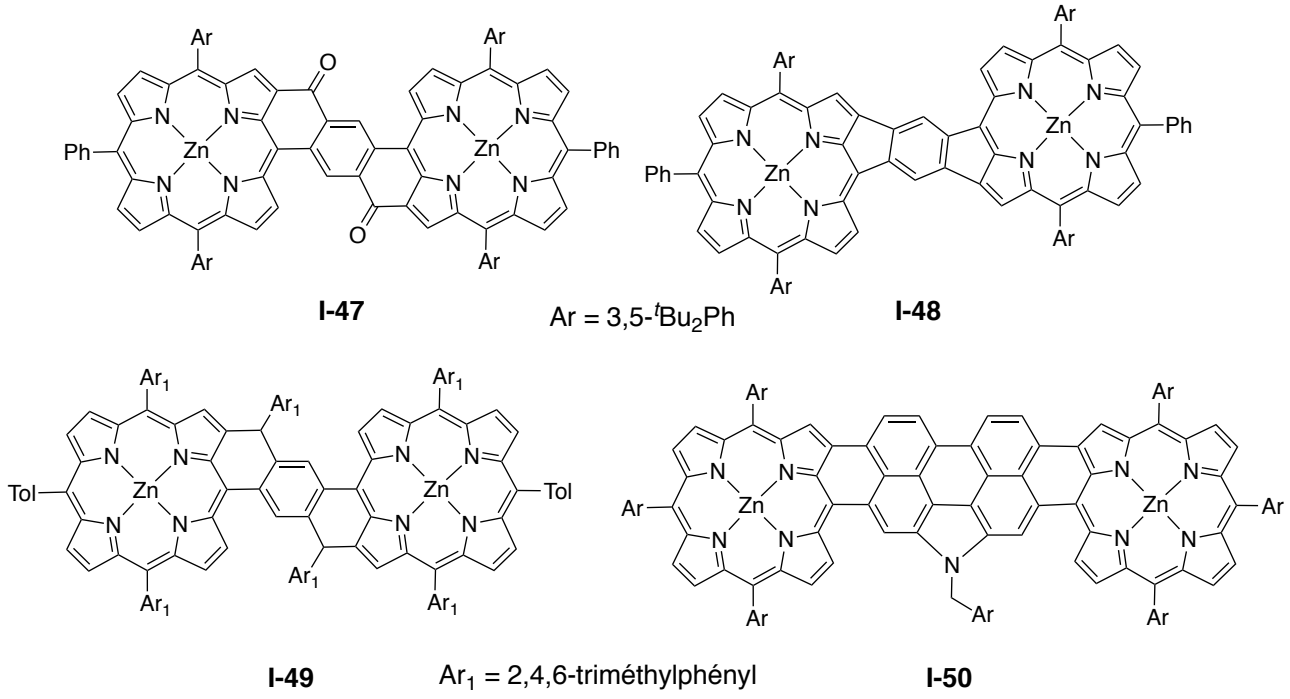


Figure 22. *Porphyrines β-meso' fusionnées*[73][74][75]

II.4.c. Porphyrines directement fusionnées

Afin de réduire la distance entre les deux chromophores, d'augmenter les interactions électroniques et les couplages excitoniques, les porphyrines peuvent être reliées directement par les positions β-β', β-*meso'* ou *meso-meso'* (Fig. 23).[54][61][76] Lorsqu'une seule liaison simple est utilisée et en raison de l'encombrement stérique, les deux porphyrines se positionnent de manière perpendiculaire. Ceci a pour effet de limiter drastiquement les interactions électroniques. C'est pourquoi une seconde liaison est nécessaire afin de contrôler la disposition spatiale des molécules et favoriser la coplanéarité des deux macrocycles.

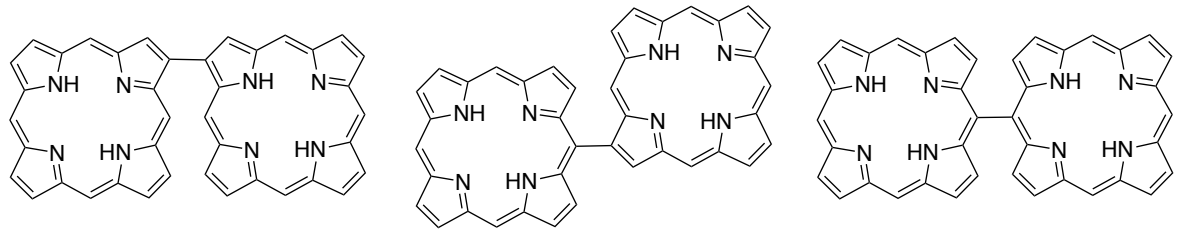
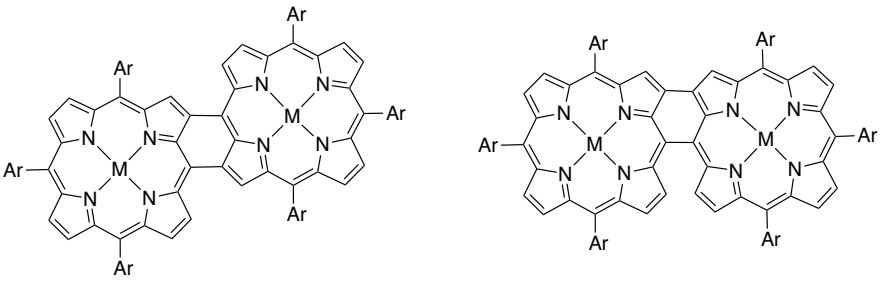


Figure 23. *Liaisons directes β-β', β-meso' ou meso-meso'*

Ainsi, de nombreux dimères semblables à **I-51** et **I-52** ont été synthétisés (Fig. 24).[77][78][79] L'influences du positionnement des connexions, des groupements périphériques et du cation métallique a été étudiée. Les spectres électroniques de deux isomères **I-51** et **I-52** avec M = Ni(II) ont été comparés. Les bandes de plus faible énergie ont subi un déplacement bathochrome par rapport aux monomères témoignant de la présence d'interactions électroniques importantes. Le maximum d'absorption de **I-51** se situe à 756 nm et celui de **I-52** à 728 nm. Dans les deux cas, les porphyrines sont quasiment coplanaires. Pour **I-51** la déviation entre les deux plans est de 0,30 Å et

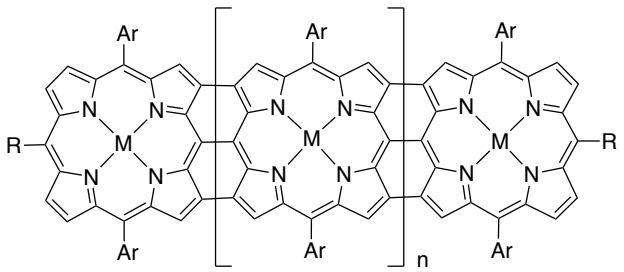
de 0,34 Å pour **I-52**. Les porphyrines **I-51** et **I-52** sont ondulées (« ruffled ») avec une ondulation plus importante pour **I-52**. La molécule **I-52** présente une particularité supplémentaire puisque l'une des porphyrines est déformée au-dessus du plan moyen et l'autre en dessous.



I-51 **I-52**

Figure 24. *Deux liaisons β-β' et β-meso' ou β-β' et meso-meso'*[77][78][79]

Le groupe d'Osuka a démontré que la présence de trois liaisons entre deux porphyrines (deux liaisons β-β' et une liaison *meso-meso'*) (Fig. 25)[72][80]-[83] donnait des molécules aromatiques présentant de très bonnes propriétés opto-électroniques. Le maximum d'absorption du dimère de porphyrines de Ni(II) (**I-53**, n = 0) se situe à 933 nm. Les structures tridimensionnelles obtenues par diffraction des rayons X révèlent une disposition presque parfaitement coplanaire des deux porphyrines expliquant les fortes interactions électroniques. Les principales limites dans la conception de ces molécules sont les faibles rendements et les faibles solubilités des composés rendant la synthèse particulièrement laborieuse.



I-53 M = Ni(II), Pd(II), Zn(II) ou H_2
n = 0 - 10

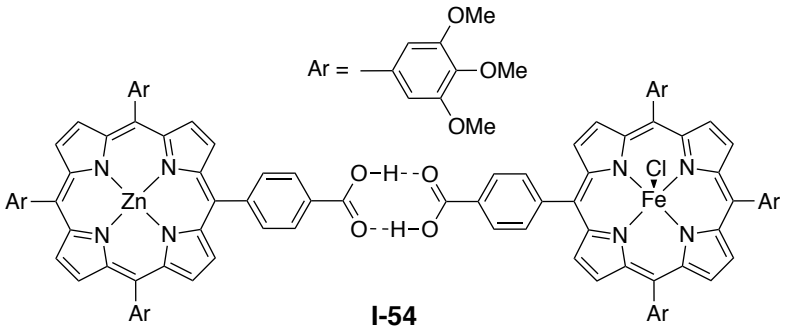
Figure 25. *Trois liaisons entre des porphyrines*[72][80][81][82][83]

Pour essayer de remédier à ces difficultés de synthèse, la mise en œuvre de liaisons non-covalentes pour connecter les porphyrines a été envisagée.

III. Molécules multi-porphyriniques : liaisons non covalentes

III.1. Liaisons hydrogène

Dans les systèmes photochimiques naturels, les transferts d'énergie s'effectuent entre des macrocycles tétrapyrroliques qui ne sont pas reliés directement par des liaisons covalentes. C'est pourquoi plusieurs groupes ont construit des systèmes multiporphyriniques liés par liaisons hydrogène impliquant un donneur, par exemple une porphyrine de Zn(II), et un récepteur, par exemple une porphyrine base libre ou de fer(III).[84][85][86][87] Therien et coll. ont synthétisé un système comportant deux porphyrines différentes liées par liaisons hydrogène (Fig. 26).[87] Un transfert d'électron rapide ($8 \times 10^9\ s^{-1}$) a été mesuré entre la porphyrine de Zn(II) et le chromophore de Fe(III). Dans cet article, les auteurs ont comparé cette valeur à celle d'un système homologue où les porphyrines sont connectées par liaisons covalentes σ (2,2,2-bicyclooctane). De façon surprenante, les auteurs ont constaté un transfert d'énergie deux fois plus rapide pour le système non covalent. Dans les deux cas étudiés, il n'y a quasiment pas d'interactions électroniques entre les deux unités, d'après le spectre électronique.

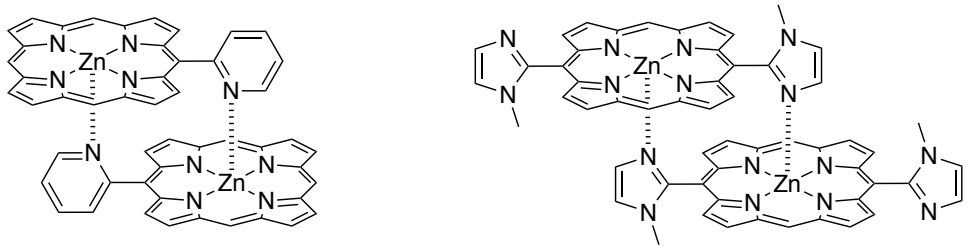


I-54

Figure 26. *Porphyrines liées par liaisons hydrogène*[87]

III.2. Liaisons métal-ligand

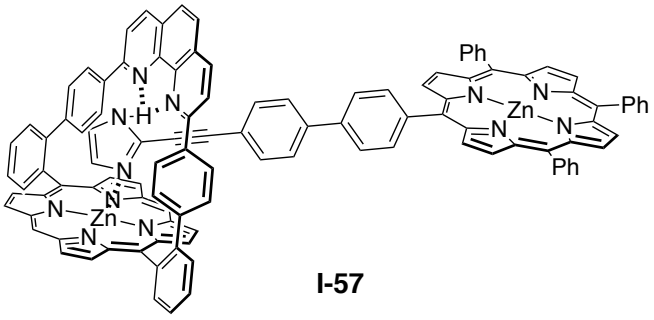
L'utilisation de liaisons métal-ligand pour lier des porphyrines entre elles permet d'exploiter les propriétés électroniques et magnétiques des métaux utilisés ainsi que de contrôler la configuration spatiale du système. Les positions apicales libres des cations dans la porphyrine peuvent être utilisées pour connecter les chromophores. Des sites externes de coordination peuvent également être incorporés sur la périphérie du macrocycle permettant de créer des liaisons métal-ligand après ajout de cations métalliques.[88][89]



I-55 **I-56**

Figure 27. *Dimères de porphyrines de zinc (II), les substituants β de **I-55**[90] et les groupements aryles meso de **I-56**[91] ont été omis pour plus de clarté*

Stibrany *et al* ont synthétisé un dimère de porphyrines de Zn(II) liées par liaisons apicales sur le cation interne et des ligands pyridiniques en position *meso* (**I-55**, Fig. 27).[90] La dimérisation induit un dédoublement de la bande de Soret et un léger déplacement bathochrome des bandes Q, témoignant de la présence de couplages excitoniques et d'interactions électroniques entre les deux unités. Le dimère **I-56** de porphyrines de Zn(II) liées par liaisons apicales sur le cation avec des groupements méthylimidazole en position *meso* a été synthétisé par Kobuke et Miyaji.[91] Les couplages excitoniques et les interactions électroniques entre les deux unités provoquent un dédoublement de la bande de Soret de 18 nm et un déplacement bathochrome des bandes Q de 20 nm. Aucune interaction électronique n'a été mise en évidence au sein de la molécule **I-57** synthétisée par Weiss et coll. (Fig. 28).[92] Ce résultat peut être attribué à l'éloignement des porphyrines entre elles.



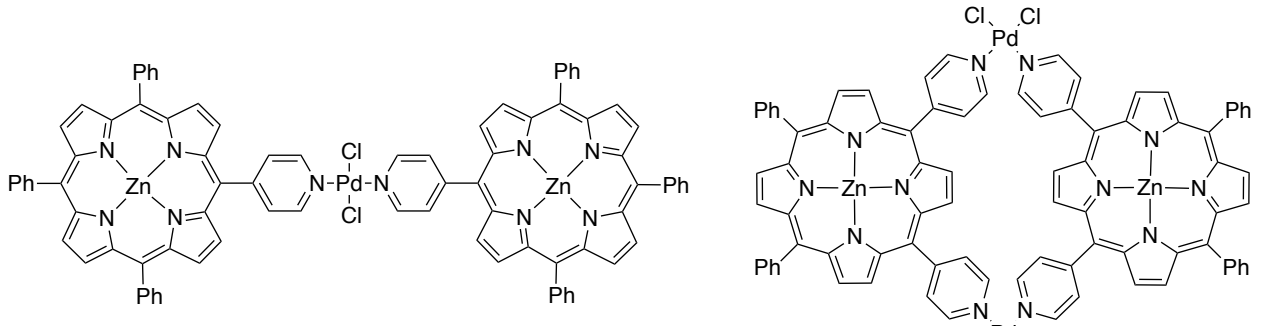
I-57

Figure 28*. Molécule constituée de deux porphyrines liées par liaisons métal-ligand et liaison hydrogène*[92]

Dans les exemples précédents, les liaisons apicales contraignent les porphyrines à se positionner de façon décalées face à face. Des interactions électroniques différentes peuvent être obtenues avec des porphyrines coplanaires liées par des liaisons métal-ligand. Cela nécessite de placer des sites de coordination externes. Afin d'obtenir des interactions optimales, un recouvrement orbitalaire entre les orbitales *d* du cation métallique connecteur et les orbitales des systèmes π des chromophores doit être présent.

En 1994, Drain et Lehn utilisent des porphyrines comportant un ou deux groupements pyridyle en *meso* pour préparer les dimères **I-58** et **I-59** dans lesquels les porphyrines sont reliées par un cation Pd(II) (Fig. 29).[93] Ces molécules présentent des interactions électroniques quasiment nulles entre

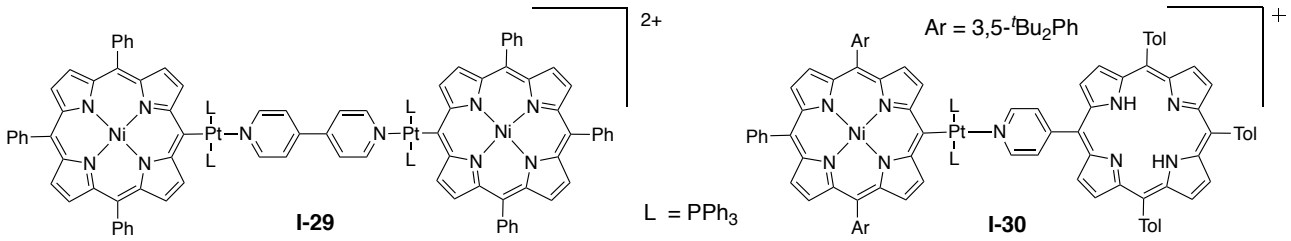
les porphyrines. Ce résultat est associé à l'orientation perpendiculaire des pyridines avec les porphyrines ce qui limite fortement les interactions.



I-58 **I-59**

Figure 29. *Dimères de porphyrines liées par des groupements pyridyle et Pd(II)*[93]

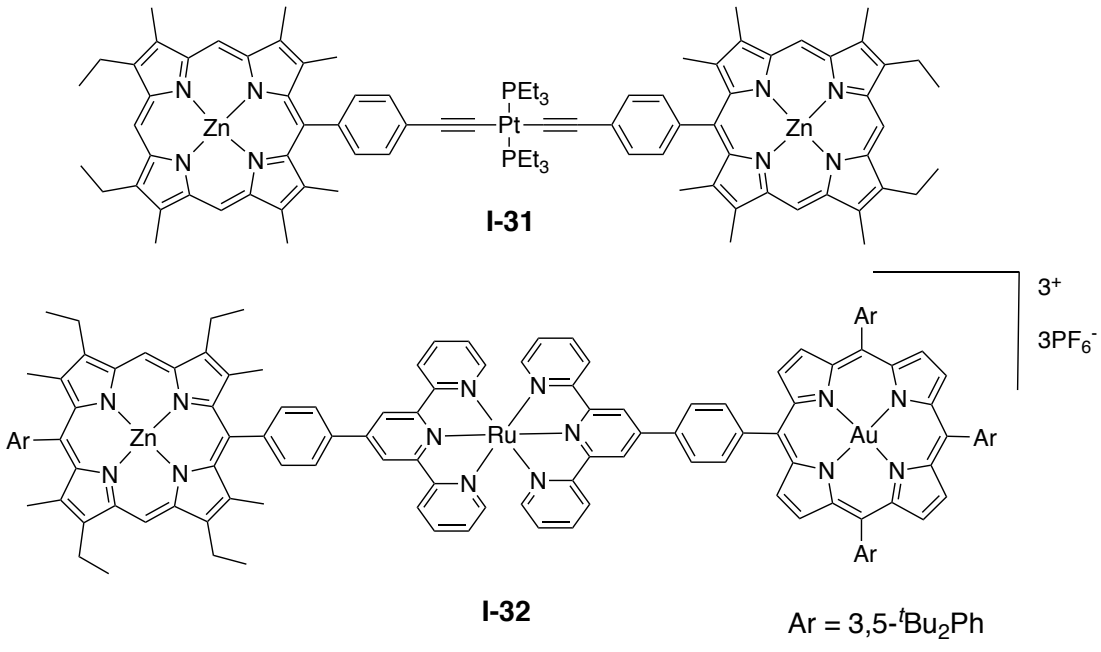
D'autres dimères ont été construits à l'aide de groupements pyridines (Fig. 30).[94][95]



I-29 **I-30**

Figure 30. *Dimères de porphyrines liées par des groupements pyridine et Pt(II)*[95]

L'ensemble des dimères et oligomères dont les porphyrines sont liées par des groupements aromatiques orthogonaux aux chromophores présente de faibles interactions électroniques. Deux exemples sont décrits ci-après : **I-31** et **I-32** (Fig. 31).[96][97]



I-31 **I-32**

Figure 31. *Porphyrines liées autour de complexes de Pt(II) ou de Ru(II)*[96][97]

Osuka et coll. ont synthétisé les dimères de porphyrines de Ni(II) **I-33** et **I-34** comportant des liaisons Pt-C_{meso} (Fig. 32).[98] Un déplacement bathochrome plus important est observé dans le spectre électronique de **I-34**. Ces propriétés électroniques résultent d'un recouvrement orbitalaire entre les orbitales *d* du métal et les orbitales π des porphyrines. La structure de **I-34** confirme la géométrie *trans* autour du Pt(II) et révèle le positionnement des deux porphyrines ondulées (« ruffled ») et du Pt(II) dans un même plan.

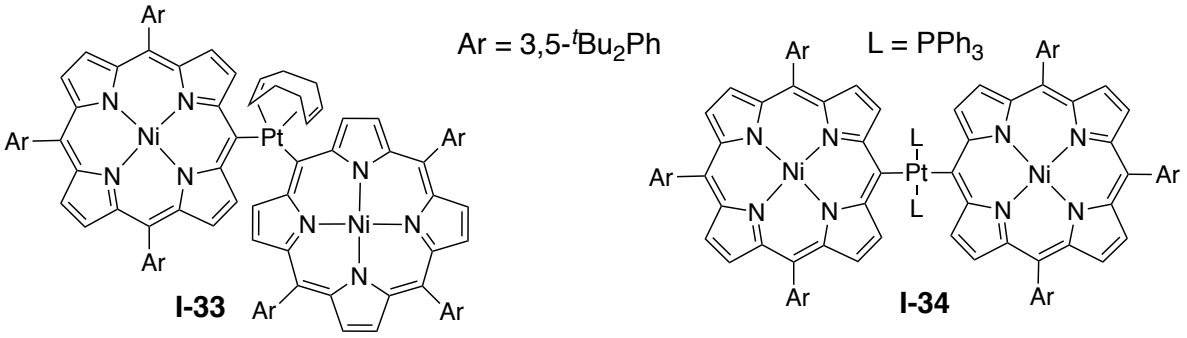


Figure 32. *Dimères de porphyrines liées directement par du Pt(II) en position meso*[98]

Chen *et al* ont synthétisé le dimère **I-35** où les porphyrines sont liées par un pont organométallique où le Pt(II) est lié à deux liaisons triples (Fig. 33).[99] Ils ont mis en évidence par spectroscopie électronique et électrochimie la présence d'interactions électroniques entre les deux unités. Ces interactions sont toutefois plus faibles que pour le dimère de porphyrines liées par un pont butadiyne.

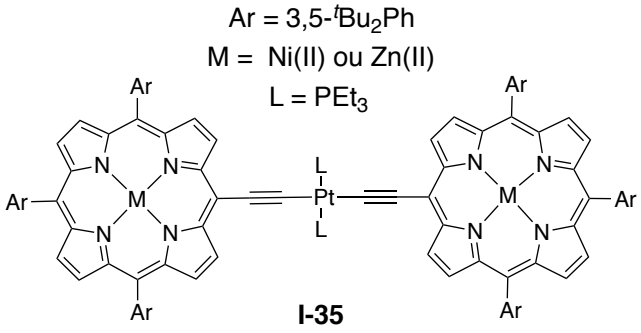
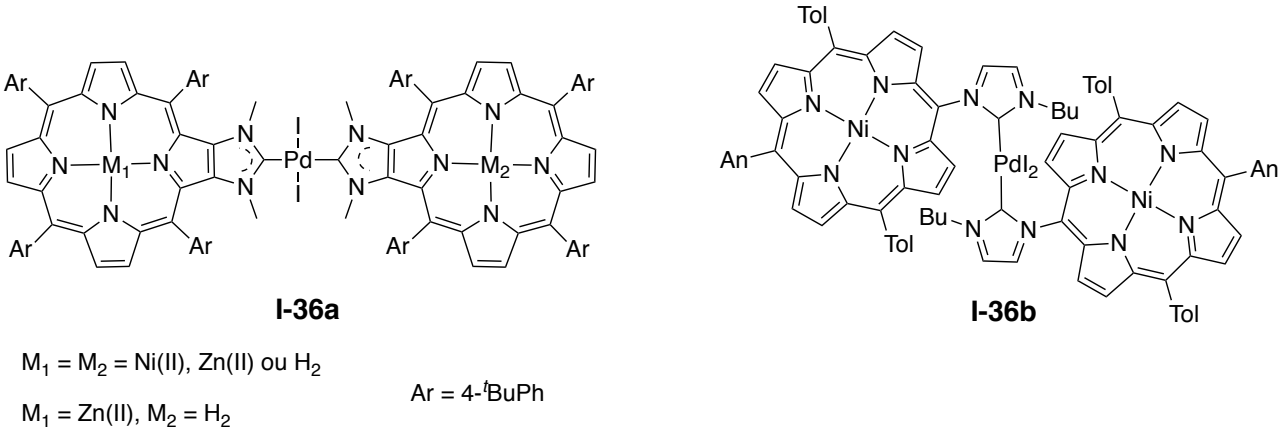


Figure 33. *Porphyrines liées par un pont diéthynyl-Pt(II)*[99]

Richeter et coll. et Ruppert et coll. ont synthétisé des porphyrines liées par un cation métallique et un imidazolium.[100][101][102] Aucun de ces dimères ne présentent d'interactions électroniques entre les unités porphyriniques. Si ce résultat s'explique facilement par la non coplanéarité des porphyrines pour le dimère synthétisé par Ruppert et coll., il est plus difficile à justifier pour les autres dimères. En effet, les porphyrines sont fusionnées avec l'imidazolium, coplanaires et directement liées par le cations métalliques pour les dimères de Richeter et coll. (Fig. 34).



I-36a **I-36b**

$M_1 = M_2$ = Ni(II), Zn(II) ou H_2

M_1 = Zn(II), $M_2 = H_2$

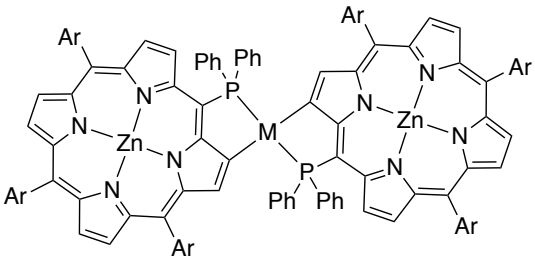
Ar = 4-^{t}BuPh

Figure 34. *Porphyrines liées par un cation métallique et fusionnées avec un imidazolium*[100][101]

Matano *et al* ont mis en évidence l'influence de la présence d'un cation métallique périphérique sur les interactions électroniques par interactions des orbitales *d* du métal et les orbitales π des chromophores (Fig. 35).[103][104] La disposition des porphyrines l'une par rapport à l'autre contribue à augmenter l'intensité des interactions.

Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M = Pd(II) ou Pt(II)



I-37

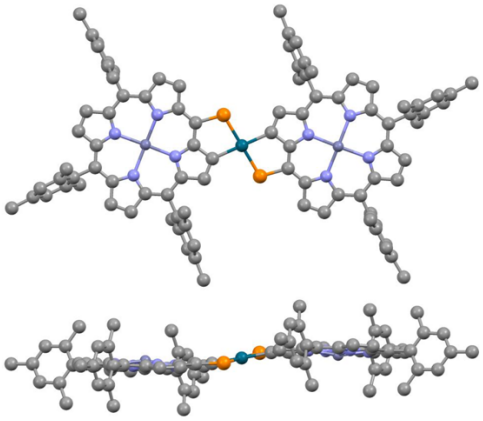
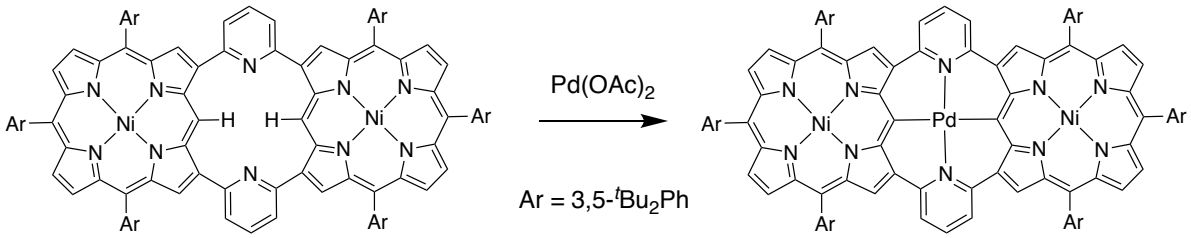


Figure 35. *Porphyrines directement liées par un cation métallique en position β, structure générée en utilisant les données de la base CCDC (deux vues orthogonales)*[104]

L'influence de la coordination des chromophores par un cation métallique a également été étudiée par Osuka et coll..[105][106] La molécule **I-38** est constituée de deux porphyrines liées par deux ponts pyridyle en position β (Sch. 2).[106] La coordination du Pd(II) par les doublets des deux atomes d'azote des pyridines favorise l'insertion du métal dans les deux liaisons CH_{meso} entrainant la formation de **I-39**. Des interactions électroniques entre les unités porphyriniques sont présentes au sein de la molécule **I-38**. Ces propriétés sont exacerbées par la coordination du Pd(II) dans la cavité formée par les deux groupements pyridine. Ainsi, la délocalisation des électrons au sein de la molécule est significativement augmentée par la complexation.



I-38 **I-39**

Schéma 2. *Dimères de porphyrines conjuguées liées par un cation métallique*[106]

En résumé, afin d'obtenir des interactions électroniques optimales entre les unités liées par liaisons de coordinations constituant les molécules multi-porphyriniques :

- les porphyrines doivent être positionnées de manière coplanaire les unes par rapport aux autres et

- un recouvrement orbitalaire entre les orbitales *d* du cation métallique et les orbitales π de la porphyrine doit avoir lieu.

Au laboratoire, des porphyrines comportant un ou deux sites de coordination externes ont été synthétisées et utilisées pour préparer des dimères ou des trimères de porphyrines reliés par des cations métalliques (Fig. 36). Des interactions électroniques importantes entre les chromophores ont été mises en évidence par spectroscopie électronique et électrochimie.[107][108]

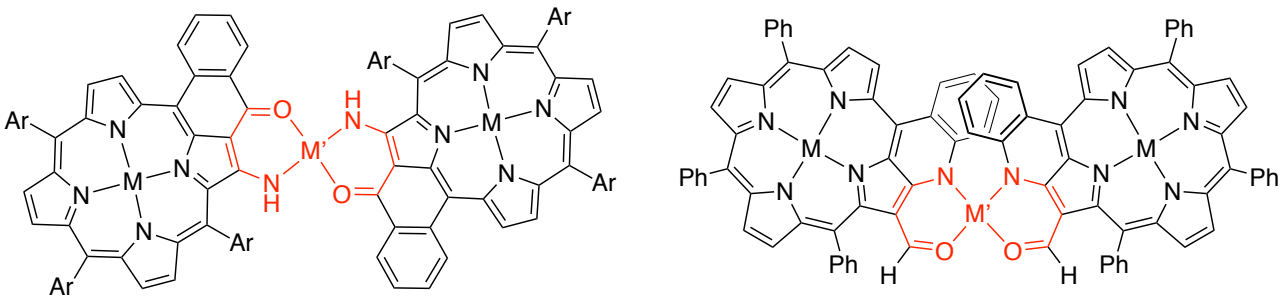


Figure 36. *Dimères de porphyrines liées par un cation métallique (gauche : énaminocétone externe, géométrie trans – droite : énaminoaldéhyde externe, géométrie cis)*

Plus récemment, dans des dyades comportant une porphyrine de zinc et une porphyrine base libre reliées par du palladium(II) ou du platine(II) des transferts intramoléculaires ultra-rapides d'énergie ont été observés après irradiation lumineuse.[109] Au cours de cette étude, les calculs DFT réalisés sur ces dimères ont permis de comprendre les phénomènes rencontrés au cours de nombreuses études électrochimiques. La participation des orbitales *d* de l'ion métallique connecteur dans l'orbitale HOMO explique parfaitement le dédoublement des vagues d'oxydation en électrochimie (Fig.37). Par contre, ces orbitales *d* n'interviennent pas du tout dans la LUMO, ce qui explique pourquoi les deux porphyrines dans un dimère sont réduites au même potentiel.

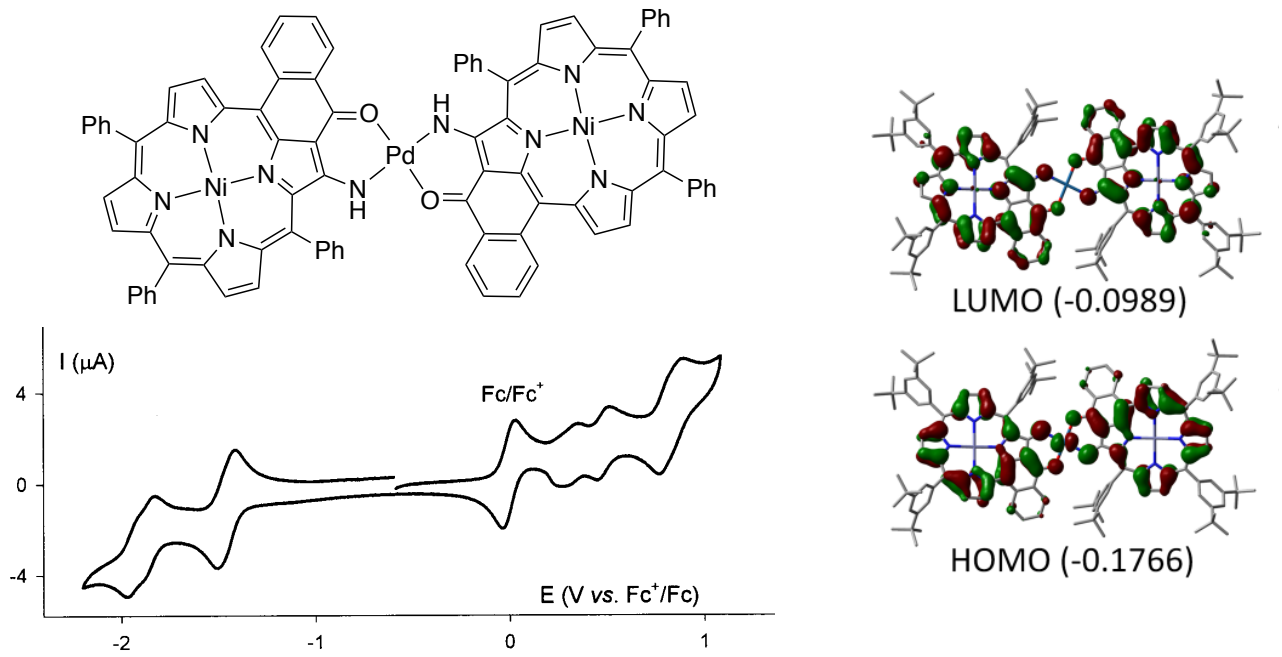


Figure 37. *gauche : voltampérométrie cyclique d'un dimère Ni(II)porph-Pd(II)-Ni(II)Porph et à droite : orbitales HOMO et LUMO d'un dimère Zn(II)Porph-Pt(II)-Zn(II)Porph*

Au départ, l'objectif de ce travail, qui est résumé dans le titre du projet financé par la FRC-Labex CSC, était : « Towards self-assembly of nanostructures built from porphyrins ». Dans une première partie, des porphyrines (dimères et oligoporphyrines) ont été préparées, caractérisées et étudiées en solution. Par la suite, ces porphyrines (monomères, dimères et oligoporphyrines) ont été déposées et visualisées à l'interface HOPG/liquide (HOPG = Highly Oriented Pyrolitic Graphite) par STM (Scanning Tunneling Microscopy). Toutes ces études ont été menées en étroite collaboration avec le groupe du Dr. Yoshihiro Kikkawa (AIST, Tsukuba, Japon).

IV. Références bibliographiques

[1] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature,* **1985**, *318*, 618-624.

[2] A. Amunts, O. Drory, N. Nelson, *Nature,* **2007**, *447*, 58-63.

[3] U. Ermler, G. Fritzsch, S. K. Buchanan, H. Michel, *Structure,* **1994**, *2*, 925–936.

[4] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature,* **1995**, *374*, 517-521.

[5] J. Otsuki, *J. Mater. Chem. A.* **2018**, *6*, 6710–6753.

[6] K. Sauer, R. J. Cogdell, S. M. Prince, A. Freer, N. W. Isaacs, H. Scheer, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 564–576.

[7] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, G. D. Scholes, *Nature,* **2010**, *463*, 644-648.

[8] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, *Nature,* **2005**, *434*, 625-628.

[9] N. R. S. Reddy, G. J. Small, M. Seibert, R. Picorel, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 391–399.

[10] A. Löhner, K. Ashraf, R. J. Cogdell, J. Köhler, *Scientific Reports,* **2016**, *6*, 31875.

[11] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.

[12] S. Fukuzumi, in *Handbook of Porphyrin Science (Volume 10)*, World Scientific Publishing Company, London, **2010**, pp. 183–243.

[13] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds. , *Handbook of porhyrins-Catalysis and Bio–Inspired Systems*, World Scientific, Hackensack, London, *Vol.10*, **2010**, pp. 243–370.

[14] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds. , *Handbook of porphyrins-Harnessing Solar Energy*, World Scientific, Singapore, *vol.34*, **2014**, pp.147-320.

[15] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, New-York, *Vol.64*, **1987**, 1–70.

[16] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 2323–2330.

[17] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.

[18] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.

[19] R. F. X. Williams, P. Hambright, *Bioinorganic Chemistry,* **1978**, *9*, 537–544.

[20] D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817–824.

[21] K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254–258.

[22] P. Worthington, P. Hambright, R. F. X. Williams, J. Reid, C. Burnham, A. Shamim, J. Turay, D. M. Bell, R. Kirkland, R. G. Little, N. Datta-Gupta, U. Eisner, *J. Inorg. Biochem.* **1980**, *12*, 281–291.

[23] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds. , *The Porphyrin Handbook-Database of Redox*

Potentiels and Binding Constants, Academic Press, San Diego, *Vol.10*, **2000**, pp. 10-212.

[24] D. Shimizu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3733–3736.

[25] J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384.

[26] J. C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7419–7425.

[27] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds. , *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine-Synthetic Methdology*, World Scientific, Hackensack, London, *Vol.3*, **2010**, pp. 1-576.

[28] D. P. Arnold, A. W. Johnson, M. Winter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 797- 798.

[29] D. P. Arnold, A. W. Johnson, M. Mahendran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366–370.

[30] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl.Chem.* **1965**, *11*, 371-392.

[31] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.***1994**, *33*, 972–981.

[32] V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 645–651.

[33] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMagno, M. J. Therien, *Science,* **1994**, *264*, 1105–1111.

[34] K. Susumu, P. R. Frail, P. J. Angiolillo, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8380–8381.

[35] K. Susumu, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8550–8552.

[36] K. Susumu, T. V. Duncan, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5186–5195.

[37] T. V. Duncan, P. P. Ghoroghchian, I. V. Rubtsov, D. A. Hammer, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9773–9784.

[38] T. V. Duncan, K. Susumu, L. E. Sinks, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9000–9001.

[39] P. P. Ghoroghchian, P. R. Frail, K. Susumu, T.-H. Park, S. P. Wu, H. T. Uyeda, D. A. Hammer, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15388–15390.

[40] S. P. Wu, I. Lee, P. P. Ghoroghchian, P. R. Frail, G. Zheng, J. D. Glickson, M. J. Therien, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 542–550.

[41] N. Jiang, G. Zuber, S. Keinan, A. Nayak, W. Yang, M. J. Therien, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. C*. **2012**, *116*, 9724–9733.

[42] S. H. Lee, J. Yang, D. Kim, *J. Phy. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3676–3682.

[43] A. Ryan, A. Gehrold, R. Perusitti, M. Pintea, M. Fazekas, O. B. Locos, F. Blaikie, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5817–5844.

[44] H. A. Collins, M. Khurana, E. H. Moriyama, A. Mariampillai, E. Dahlstedt, M. Balaz, M. K. Kuimova, M. Drobizhev, V. X. D. Yang, D. Phillips, A. Rebane, B. C. Wilson, H. L. Anderson, *Nature Photonics,* **2008**, *2*, 420–424.

[45] M. K. Kuimova, S. W. Botchway, A. W. Parker, M. Balaz, H. A. Collins, H. L. Anderson, K. Suhling, P. R. Ogilby, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 69–73.

[46] P. Parkinson, C. E. I. Knappke, N. Kamonsutthipaijit, K. Sirithip, J. D. Matichak, H. L. Anderson, L. M. Herz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8217–8220.

[47] W. J. Park, S. H. Chae, J. Shin, D. H. Choi, S. J. Lee, *Synth. Met.* **2015**, *205*, 206–211.

[48] C. E. Tait, P. Neuhaus, M. D. Peeks, H. L. Anderson, C. R. Timmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8284–8293.

[49] P. Neuhaus, A. Cnossen, J. Q. Gong, L. M. Herz, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7344–7348.

[50] P. N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, J. Huuskonen, *Chem. Commun.* **1998**, 909–910.

[51] P. Gehring, J. K. Sowa, J. Cremers, Q. Wu, H. Sadeghi, Y. Sheng, J. H. Warner, C. J. Lambert, G. A. D. Briggs, J. A. Mol, *ACS Nano*. **2017**, *11*, 5325–5331.

[52] J. Cremers, S. Richert, D. V. Kondratuk, T. D. W. Claridge, C. R. Timmel, H. L. Anderson, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6961–6968.

[53] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981.

[54] H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa, *Tetrahedron,* **2006**, *62*, 4749–4755.

[55] J. D. Wilkinson, G. Wicks, A. Nowak-Król, Ł. G. Łukasiewicz, C. J. Wilson, M. Drobizhev, A. Rebane, D. T. Gryko, H. L. Anderson, *J. Mater. Chem. C*. **2014**, *2*, 6802–6809.

[56] M. Morisue, Y. Hoshino, M. Nakamura, T. Yumura, S. Machida, Y. Ooyama, M. Shimizu, J. Ohshita, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7432–7441.

[57] I. M. Blake, L. H. Rees, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1818–1821.

[58] C.-L. Mai, Y.-L. Huang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-Y. Yeh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5120–5124.

[59] F. Odobel, S. Suresh, E. Blart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. L. Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Häupl, S. Wallin, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3027–3046.

[60] T. E. O. Screen, K. B. Lawton, G. S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson III, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, H. L. Anderson, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 312–320.

[61] A. Ryan, A. Gehrold, R. Perusitti, M. Pintea, M. Fazekas, O. B. Locos, F. Blaikie, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5817–5844.

[62] I. Hisaki, S. Hiroto, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5125–5128.

[63] N. Fukui, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6311–6314.

[64] J. Song, S. Y. Jang, S. Yamaguchi, J. Sankar, S. Hiroto, N. Aratani, J.-Y. Shin, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6004–6007.

[65] Y. Rao, J. O. Kim, W. Kim, G. Zhong, B. Yin, M. Zhou, H. Shinokubo, N. Aratani, T. Tanaka,

S. Liu, A. Osuka, D. Kim, J. Song, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8801–8804.

[66] H. Uno, K. Nakamoto, K. Kuroki, A. Fujimoto, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5773–5784.

[67] M. Akita, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2894–2897.

[68] N. Kobayashi, M. Numao, R. Kondo, S. Nakajima, T. Osa, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2241–2244.

[69] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 39–40.

[70] M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prashar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2379-2380.

[71] M. J. Crossley, L. A. Johnston, *Chem. Commun.* **2002**, 1122–1123.

[72] T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943–969.

[73] M. Pawlicki, M. Morisue, N. K. S. Davis, D. G. McLean, J. E. Haley, E. Beuerman, M. Drobizhev, A. Rebane, A. L. Thompson, S. I. Pascu, G. Accorsi, N. Armaroli, H. L. Anderson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1541–1547.

[74] W. Zeng, M. Ishida, S. Lee, Y. M. Sung, Z. Zeng, Y. Ni, C. Chi, D. Kim, J. Wu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16814–16824.

[75] C. Jiao, K.-W. Huang, Z. Guan, Q.-H. Xu, J. Wu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4046–4049.

[76] T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700–1704.

[77] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304–10321.

[78] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2549–2552.

[79] K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1957–1958.

[80] H. Mori, T. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1454–1463.

[81] N. Fukui, T. Kim, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9075–9088.

[82] A. Tsuda, A. Osuka, *Science,* **2001**, *293*, 79–82.

[83] T. Ikeda, J. M. Lintuluoto, N. Aratani, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *14*, 3193–3204.

[84] A. Harriman, D. J. Magda, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 345–348.

[85] A. Harriman, D. J. Magda, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *95*, 1530–1532.

[86] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704–714.

[87] P. de Rege, S. Williams, M. Therien, *Science,* **1995**, *269*, 1409–1413.

[88] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds. , *The Porphyrin Handbook-Biochemistry and Bindin-activation of Small Molecules*, Academic Press, San Diego, **2000**, *Vol.4*, pp.1-327.

[89] J. A. Wytko, R. Ruppert, C. Jeandon, J. Weiss, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1550–1558.

[90] R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem.*

Soc. **1996**, *118*, 3980–3981.

[91] Y. Kobuke, H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4111–4112.

[92] I. Leray, B. Valeur, D. Paul, E. Regnier, M. Koepf, J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, *Photochem. Photobiol.Sci.* **2005**, *4*, 280-286.

[93] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.

[94] H. Yuan, L. Thomas, L. K. Wo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2808-2817.

[95] R. D. Hartnell, D. P. Arnold, *Organometallics,* **2004**, *23*, 391–399.

[96] D. Bellows, S. M. Aly, C. P. Gros, M. El Ojaimi, J.-M. Barbe, R. Guilard, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7613–7629.

[97] A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5481–5482,

A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461–9472.

[98] N. Fukui, H.-W. Jiang, A. Osuka, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 767–772.

[99] Y.-J. Chen, S.-S. Chen, S.-S. Lo, T.-H. Huang, C.-C. Wu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-Y. Yeh, *Chem. Commun.* **2006**, 1015–1017.

[100] J. Haumesser, J.-P. Gisselbrecht, J. Weiss, R. Ruppert, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11653-11655.

[101] S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, 2148–2150.

[102] J.-F. Longevial, A. Langlois, A. Buisson, C. H. Devillers, S. Clément, A. van der Lee, P. D. Harvey, S. Richeter, *Organometallics,* **2016**, *35*, 663–672.

[103] Y. Matano, K. Matsumoto, H. Hayashi, Y. Nakao, T. Kumpulainen, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Shimizu, N. Kobayashi, D. Sakamaki, A. Ito, K. Tanako, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1825–1839.

[104] Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Nakao, H. Uno, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4588–4589.

[105] K. Gao, N. Fukui, S. I. Jung, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13038–13042.

[106] J. Song, N. Aratani, J. H. Heo, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11868–11869.

[107] S. Richeter. C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124,* 6168-6179.

[108] S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Graff, R. Ruppert, H. J. Callot, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 251-263.

[109] H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, R. Ruppert, P. Harvey, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10484-10493.

CHAPITRE 1 : Synthèse en solution d'assemblages multi-porphyriniques

I. Introduction 40

II. Stratégie par différenciation de sites 46

III. Dimères possédant un ou deux sites externes 50

III.1. Dimères possédant deux sites de coordination externes 50

III.2. Dimères possédant un site de coordination externe 52

IV. Synthèse et propriétés électroniques de trimères 58

V. Vers la synthèse de tétramères et d'un hexamère 60

V.1. Tétramères 60

V.2. Hexamère 63

VI. Caractérisations structurales 64

VI.1. Visualisation des protons sur les groupements *meso*-aryles 64

VI.2. Caractérisation par RMN ^{1}H des dimères **D-4a**, **D-4c** et **D-4d** et du trimère **T-1** 65

VI.3. Étude par spectroscopie RMN DOSY 68

VII. Conclusion 70

VIII. Références bibliographiques 71

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous utiliserons le terme monomère pour les molécules composées d'une porphyrine, dimère pour des composés comportant deux porphyrines, trimère pour des molécules possédant trois porphyrines, tétramère pour les produits comportant quatre porphyrines et hexamère pour des molécules possédant six porphyrines. Les porphyrines composant les molécules peuvent être différentes et elles sont souvent liées entre elles par un cation métallique. La numérotation des monomères débutera par un « **M** », celle des dimères par un « **D** », celle des trimères par un « **T** », celle des tétramères par un « **Tet** » et celle des hexamères par un « **H** ». Les sites de coordination externes énaminocétones seront notés **NO** et les énaminothiocétones seront nommées **NS**. Au numéro sera ensuite ajouté une lettre :

- « **a** » lorsque la molécule possède uniquement des sites externes **NO** ;
- « **b** » lorsque la molécule possède un site **NO** et un site **NS** ;
- « **c** » lorsque la molécule possède uniquement des sites **NS** ;
- « **d** » lorsque le site externe est complexé avec du Pd(II).

Comme vu précédemment dans l'introduction, le dimère **I-58**, dont les sous-unités sont liées par des liaisons de coordination, a été synthétisé avec d'excellents rendements par Lehn et coll. en 1994 (Fig. 1).[1] Cependant, les porphyrines et l'espaceur pyridyle étant perpendiculaires, des interactions très faibles entre les unités porphyriniques ont été observées. En 2001, Osuka et coll. isolent une série de molécules dont les sous-unités sont triplement liées entre elles de manière covalente **I-53** (Fig. 1).[2] Le domaine de conjugaison est étendu sur l'ensemble de la molécule, lui conférant de très bonnes propriétés électroniques. Le principal inconvénient de ces assemblages est la difficulté de leur synthèse. Ainsi, le dimère **I-58**, facile à synthétiser, ne permet pas d'interactions électroniques entre les porphyrines et le dimère **I-53**, plus difficile à obtenir, a démontré des propriétés électroniques intéressantes.

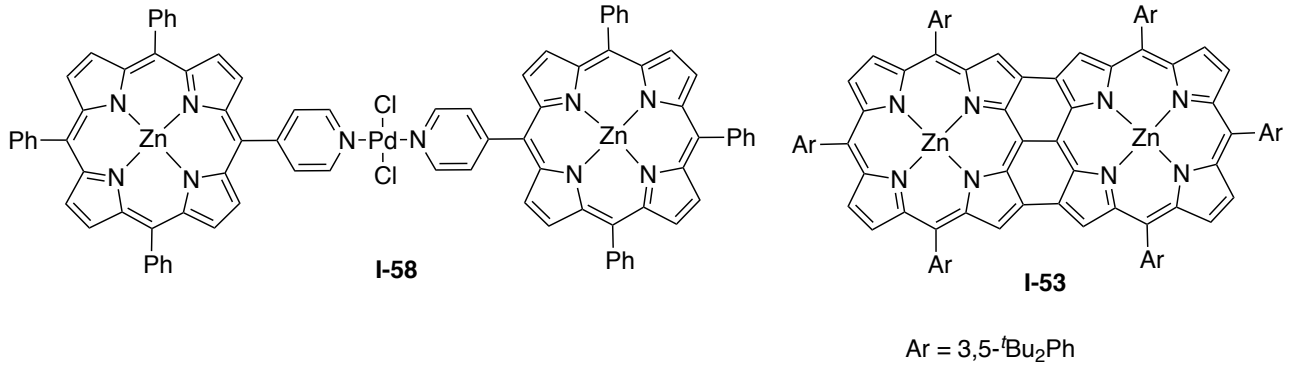


Figure 1. *Dimères de porphyrines liées par liaison de coordination (**I-58**) ou covalente (**I-53**)*

Dans le but de synthétiser de grands assemblages multi-porphyriniques, notre laboratoire a conçu et élaboré des monomères comportant un ou deux sites de coordination externes. Ces sites sont conjugués avec le noyau aromatique central favorisant de ce fait les interactions électroniques (Fig. 2).[3][4]

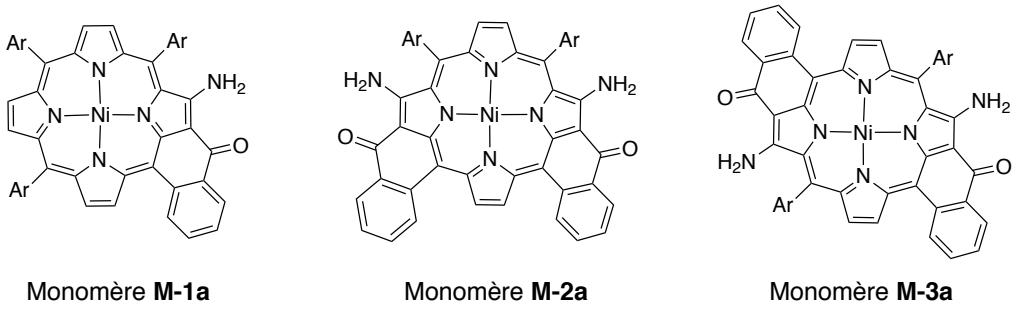


Figure 2. *Porphyrines possédant un ou deux sites externes développées dans notre laboratoire*

La synthèse de ces monomères s'effectue en quatre étapes (Sch. 1 et 2). La porphyrine base libre est obtenue statistiquement à partir du pyrrole, du 2-carbométhoxybenzaldéhyde **B** et d'un benzaldéhyde substitué **A** (Sch. 1). À l'issue de cette réaction, les porphyrines de types $\mathbf{A_4}$, $\mathbf{A_3B_1}$, **5,10-$\mathbf{A_2B_2}$** et **5,15-$\mathbf{A_2B_2}$** sont séparées par colonne chromatographique sur gel de silice. Cette purification est particulièrement difficile par la présence d'atropoisomères pour les porphyrines **5,10-$\mathbf{A_2B_2}$** et **5,15-$\mathbf{A_2B_2}$**. Les groupements phényles se plaçant perpendiculairement au plan de la porphyrine, les fonctions esters peuvent se situer soit l'une au-dessus du plan de la porphyrine et l'autre en dessous (nommées **α,β-5,10-$\mathbf{A_2B_2}$** et **α,β-5,15-$\mathbf{A_2B_2}$**) soit les deux du même côté (nommées **α,α-5,10-$\mathbf{A_2B_2}$** et **α,α-5,15-$\mathbf{A_2B_2}$**). La polarité de la molécule est fortement affectée par le positionnement des fonctions esters. La polarité est la suivante (croissante) : **α,β-5,15-$\mathbf{A_2B_2}$**, **α,β-5,10-$\mathbf{A_2B_2}$**, **α,α-5,15-$\mathbf{A_2B_2}$** et **α,α-5,10-$\mathbf{A_2B_2}$**. Une augmentation lente de la polarité des solvants favorise la séparation mais augmente le temps de la purification. Cependant, les atropoisomères étant peu stables, la purification doit être effectuée rapidement.

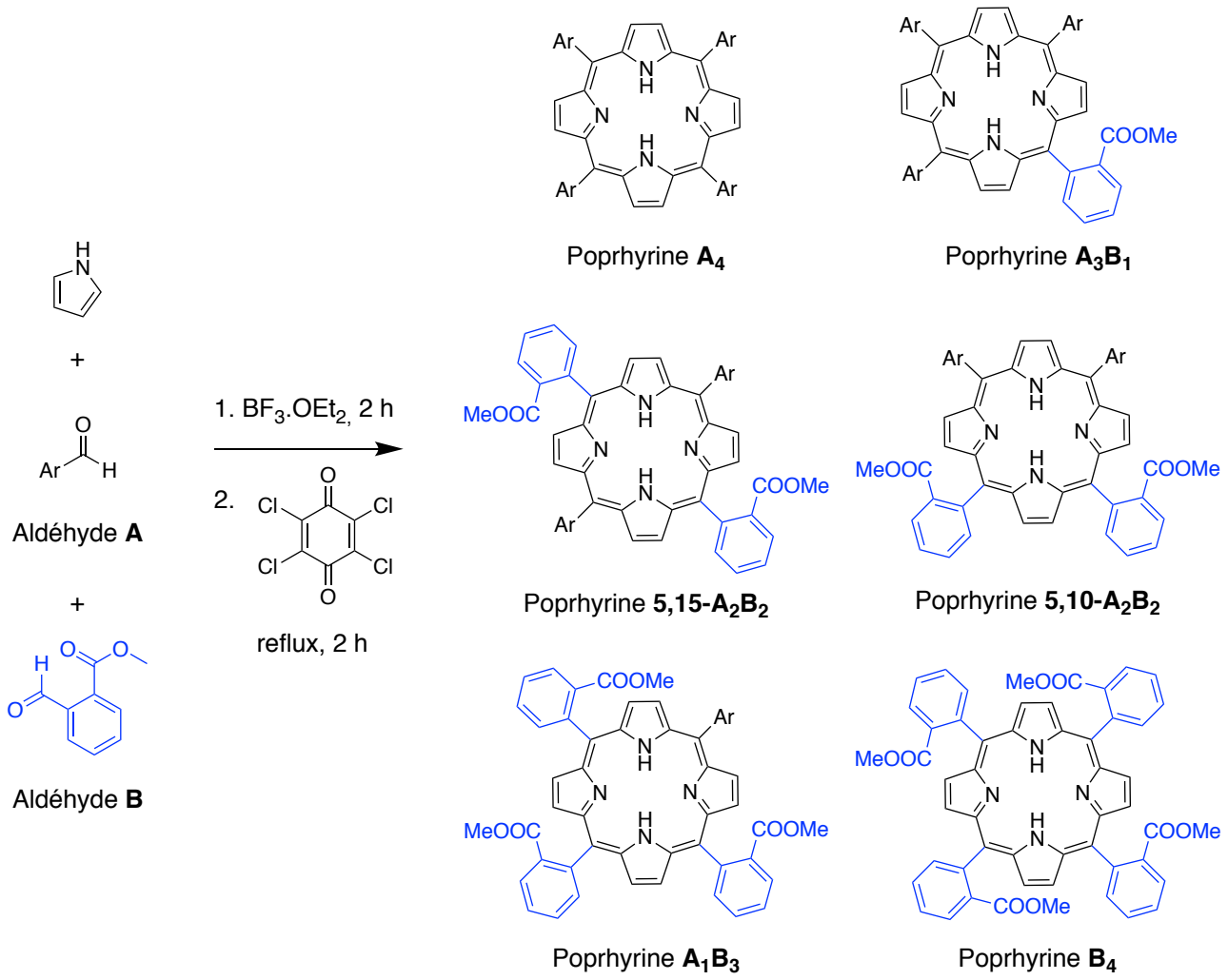


Schéma 1. *Synthèse statistique des porphyrines de types* ***A_4, A_3B_1, A_2B_2*** *et* ***B_4***

La synthèse des porphyrines **M-1a**, **M-2a** et **M-3a** possédant au moins un site externe a été réalisée à partir des composés isolés du mélange précédent.

Après métallation de la porphyrine, la fonction ester est hydrolysée afin d'obtenir le composé mono- ou di-acide carboxylique correspondant. Après génération du chlorure d'acyle, la cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts est permise par ajout d'un acide de Lewis. La dernière étape de cette synthèse met en jeu le réactif de Katritzky permettant de réaliser l'amination des positions β-pyrroliques à proximité de la cétone.[5] Cette dernière réaction permet la formation de groupes énaminocétones chélatants.

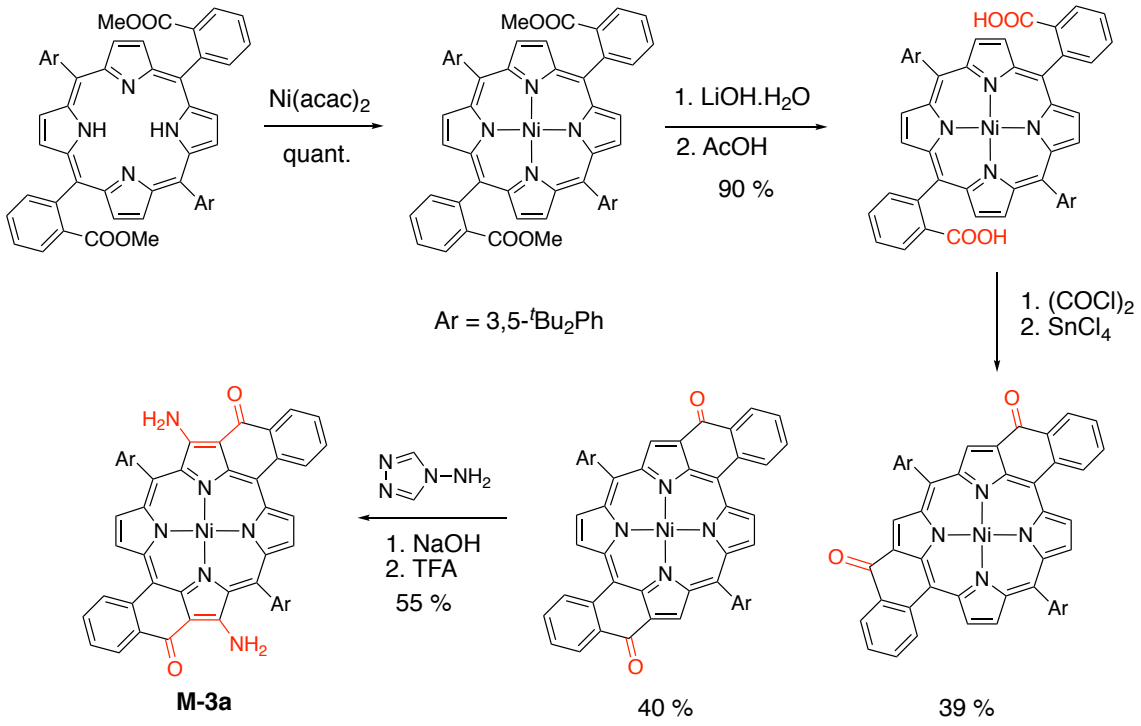


Schéma 2**. Voie de synthèse du monomère **M-3a

Pour la 5,15 porphyrine (**M-3**), la cyclisation permet l'obtention de deux isomères (Sch. 2). Cette réaction conduit à la formation de trois isomères pour les 5,10 porphyrines (**M-2**) (Sch. 3). Cette étape aboutit à un seul produit majoritaire dans le cas du monomère comportant un unique site externe (**M-1**).

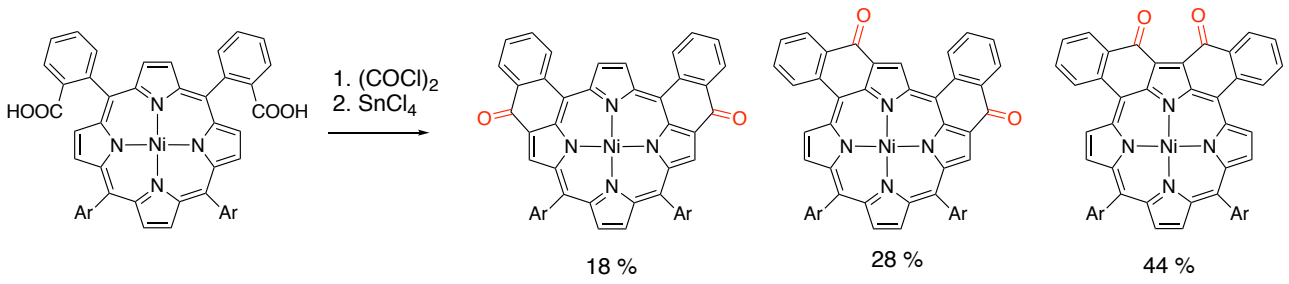


***Schéma 3**. Cyclisation de type Friedel-Crafts pour la 5,10-porphyrine*

Les spectres UV-Visible des porphyrines traditionnelles de Ni(II) telle que la *meso*-tétraphénylporphyrine présentent une bande de Soret de forte intensité (ε supérieur à 100000) vers 400 nm et des bandes Q assez larges aux alentours de 550 nm.[6] Les spectres électroniques des monomères **M-2a** et **M-3a** sont différents (Fig. 3). Nous pouvons cependant noter quelques similitudes :

- La bande de plus grande intensité souvent associée à la bande de Soret se situe à plus de 400 nm. Si le coefficient d'extinction molaire est usuel pour le monomère **M-3a** (environ 140000), celui de **M-2a** est peu intense (60000) en comparaison de la *meso*-tétraphénylporphyrine de nickel(II) ;

- La bande de plus basse énergie se trouve à 710 nm pour **M-2a** et à 758 nm pour **M-3a**, ce qui est fortement déplacé vers l'infrarouge par rapport au 550 nm de la *meso*-tétraphénylporphyrine de nickel(II).

Il y a donc un effet bathochrome sur la bande de Soret (ou appariée) et la bande de plus basse énergie. Le monomère **M-2a** présente une particularité supplémentaire puisqu'un éclatement de la bande de Soret est visible entre 400 nm et 600 nm.

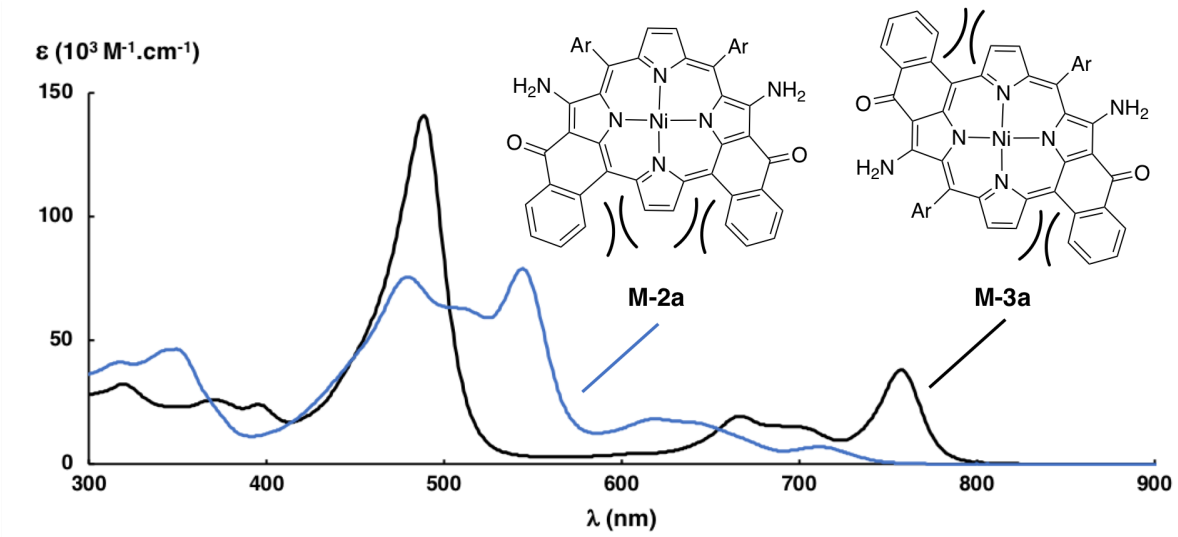


Figure 3. *Spectres électroniques des monomères* ***M-2a*** *et* ***M-3a***

Il est difficile d'expliquer les raisons de ces différences entre ces deux spectres. Il est toutefois possible d'attribuer les caractéristiques communes à l'extension du domaine π-aromatique par la cyclisation et à la déformation du noyau de la porphyrine causée par la répulsion stérique entre l'aromatique cyclisé et le pyrrole voisin (Fig. 3). En effet, la structure par diffractions des rayons X, obtenue à partir des monocristaux, permet d'apprécier la géométrie ondulée (« ruffled ») d'un dérivé du monomère **M-3a** (Fig. 4).[4]

Ces interactions fortes entre les porphyrines au sein de dimères ont été également démontrées par électrochimie, par des études de transferts d'énergie. Ces résultats ont été corroborés par des calculs de DFT.[7][8][9] Les monomères possédant deux sites externes de coordination permettaient d'envisager la conception d'entités plus grandes ayant potentiellement des propriétés électroniques plus intéressantes.

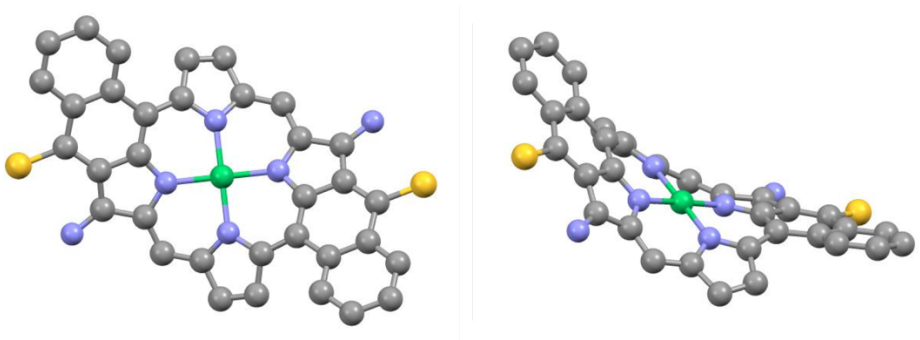


***Figure 4**. Structure RX du monomère **M-3a**, groupements Ar omis pour plus de clarté*[4]

À partir des monomères **M-1a**, **M-2a** et **M-3a**, des molécules composées de plusieurs porphyrines ont été synthétisées. Le défi de ce projet est le contrôle de la taille des molécules formées. Ainsi la synthèse statistique consistant à placer le monomère en présence d'un métal cationique connecteur est exclue si l'on désire isoler un composé unique (Sch. 4).

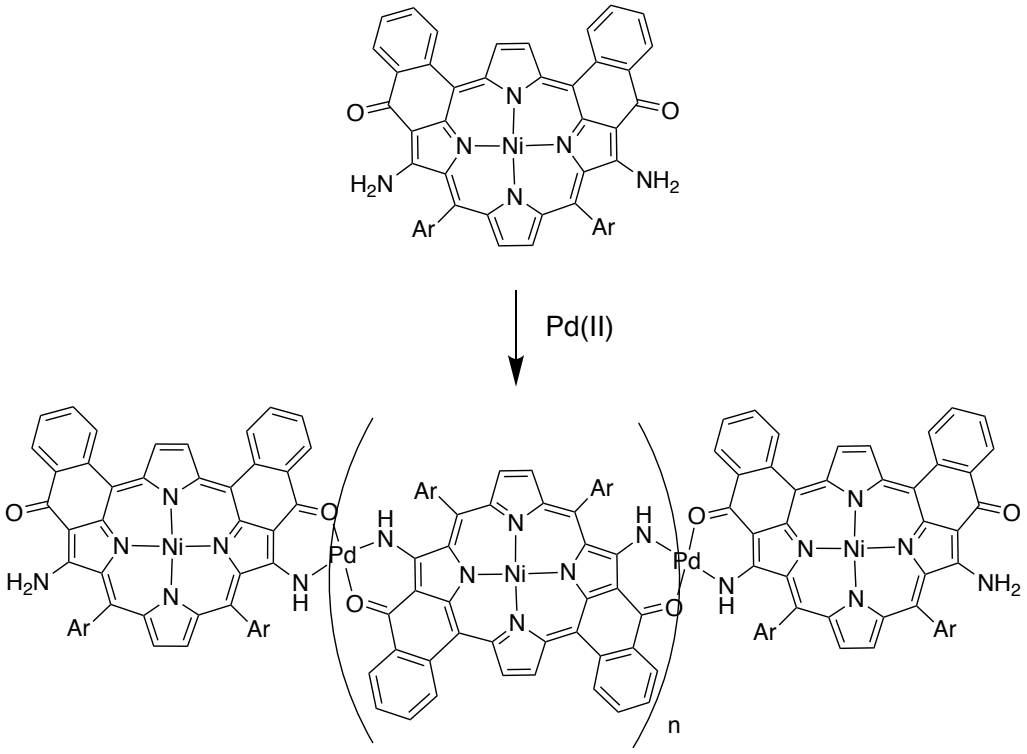


***Schéma 4**. Stratégie de synthèse ne permettant pas le contrôle de la taille des molécules*

Lors de ces travaux de thèse, H. Dekkiche a développé une stratégie itérative permettant d'obtenir, de manière contrôlée, des assemblages comportant jusqu'à 4 unités (Sch. 5). Les faibles rendements obtenus représentent l'inconvénient majeur de cette synthèse.[10]

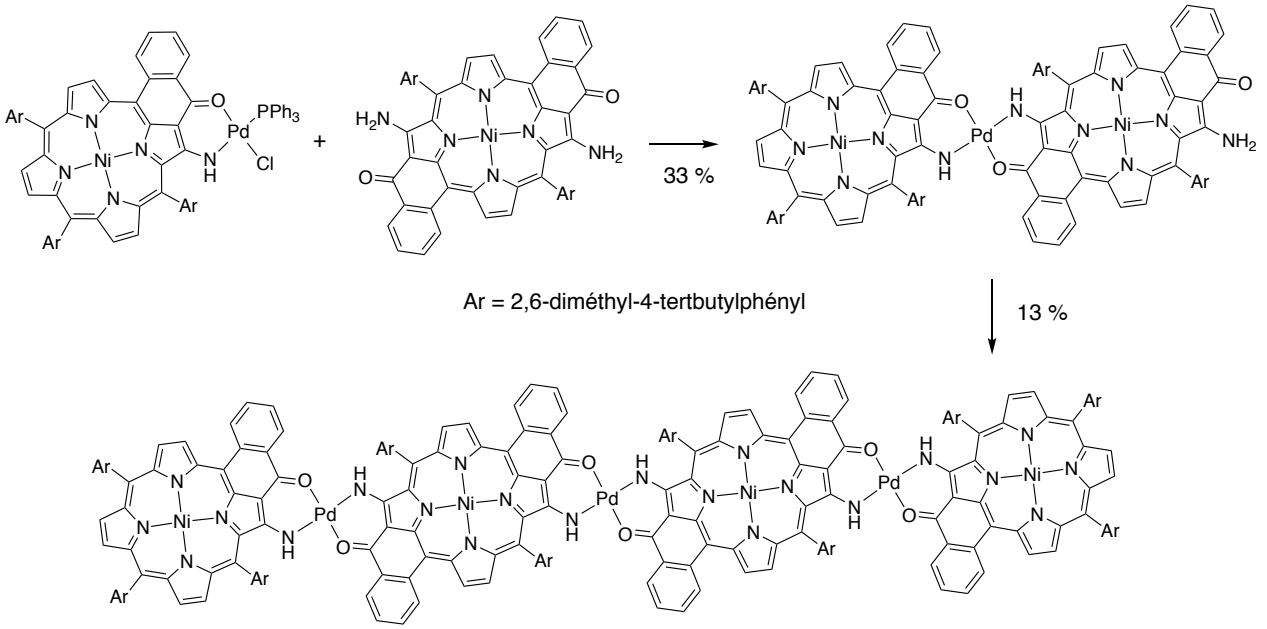


***Schéma 5**. Stratégie itérative développée par H. Dekkiche[10]*

II. Stratégie par différenciation de sites

Une stratégie basée sur la différenciation des sites de coordination et, par conséquent, de leur réactivité a été développée dans le but de contrôler la taille des assemblages et d'optimiser les rendements de réaction. Ce travail a été initié par S. Richeter en 2003.[11] Pour les monomères ayant deux sites externes, l'un des atomes d'oxygène est substitué par un atome de soufre grâce au réactif de Lawesson.[12] Cette réaction donne accès, statistiquement, au composé bisthioné et à l'intermédiaire désiré possédant un seul soufre (Sch. 6). Si la réaction est arrêtée dès l'apparition de la porphyrine **M-2c** ou **M-3c,** les produits sont très facilement séparés par chromatographie sur colonne permettant d'isoler **M-2b** et **M-3b**. La réaction est répétée jusqu'à épuisement des porphyrines **M-2a** et **M-3a**. Ce processus permet d'optimiser l'obtention du composé possédant deux sites externes différenciés.

Des monocristaux des molécules **M-2b** et **M-2c** ont été obtenus et les structures par diffractions des rayons X ont pu être résolues. Les deux molécules présentent des structures similaires (Fig. 5). L'ion Ni^{2+} trop petit pour la cavité et la présence des extensions aromatiques provoquent, comme dans l'exemple **M-3a** (Fig. 4), des déformations. Les trois cycles accolés ayant permis de construire chaque site externe, forment sensiblement un plan. L'angle entre les plans est proche de 65 ° (Fig 5).

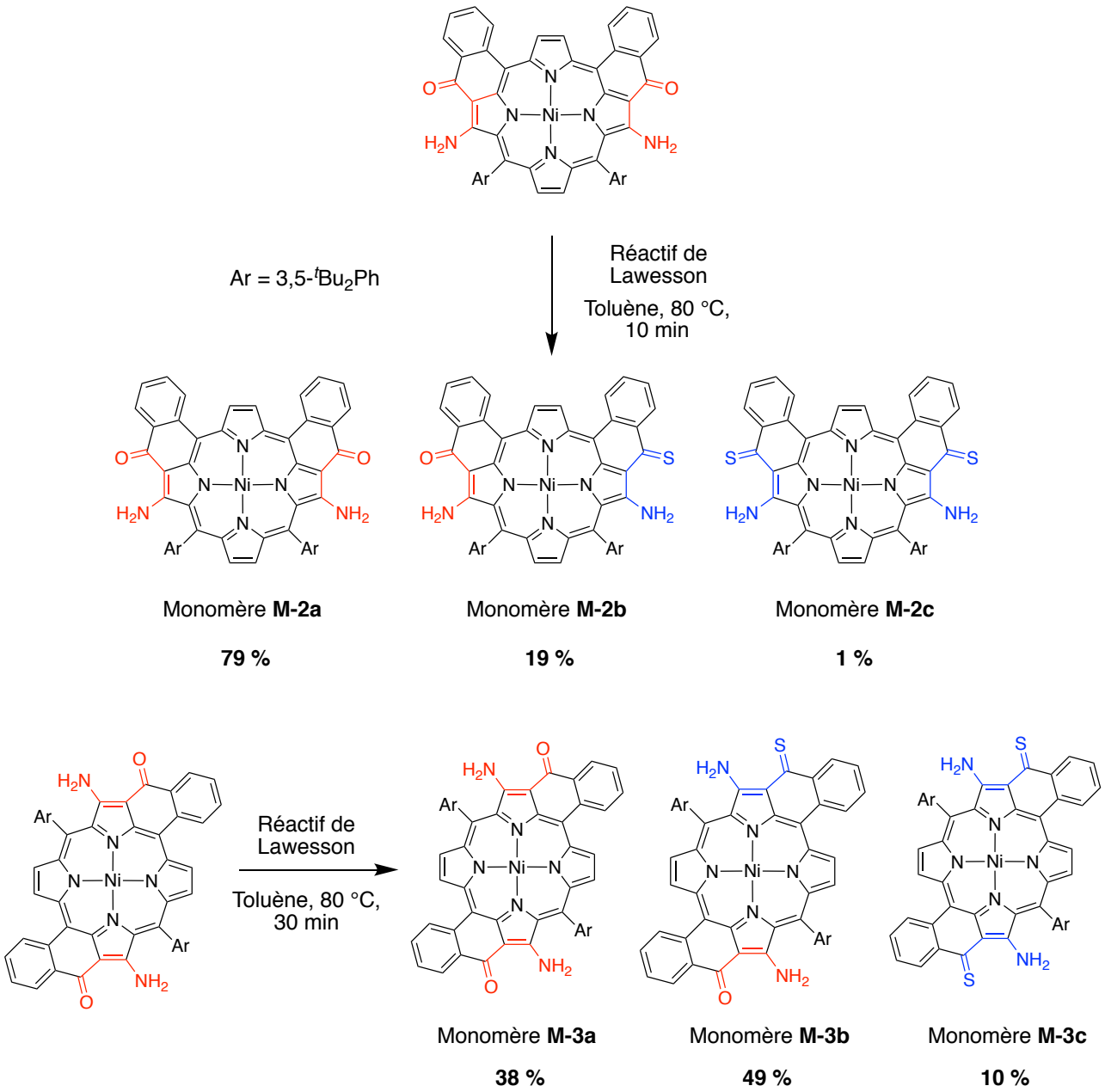


Schéma 6. *Différenciation des sites externes de la porphyrine* ***M-2a*** *et* ***M-3a*** *à l'aide du réactif de Lawesson*

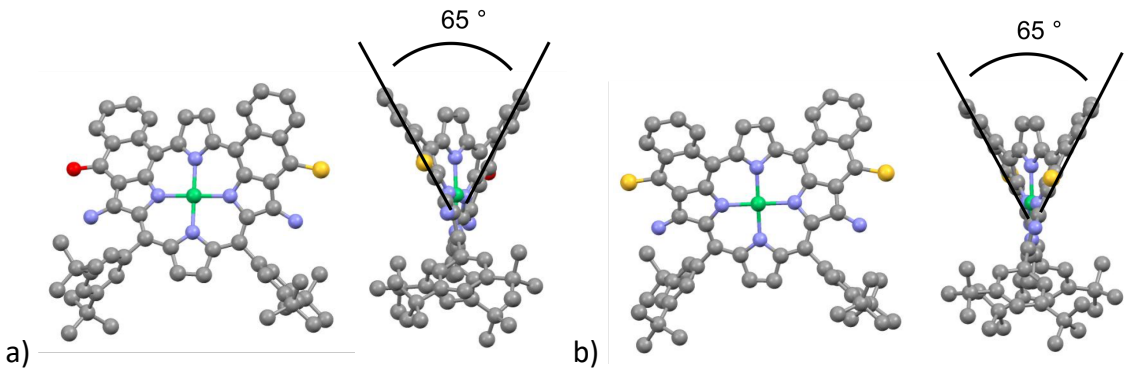


Figure 5. *Structures RX des molécules a)* ***M-2b*** *et b)* ***M-2c****, deux vues orthogonales*

Des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les sites externes ont été observées dans ces structures. La distance entre les atomes de soufre ou d'oxygène et les atomes d'azote est d'environ 3,3 Å. Un réseau relativement linéaire est formé *via* ces interactions (Fig. 6). Ainsi, nous pouvons nous attendre à avoir un réseau similaire pour des assemblages dont les sous-unités seraient liées par coordination.

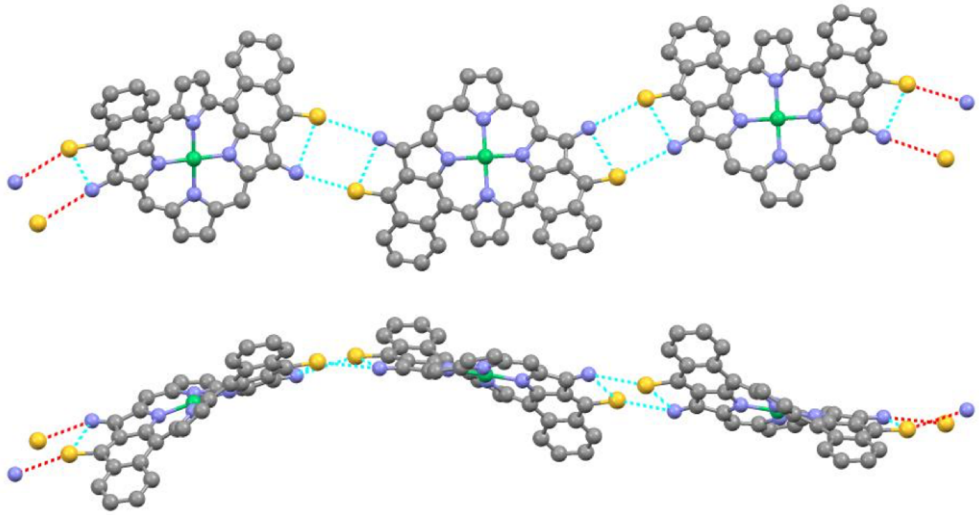


Figure 6. *Liaisons hydrogène inter- et intra- moléculaires de* ***M-2c****, les groupements Ar ont été omis pour plus clarté.*

Sur la figure 7 sont représentés les spectres électroniques des différents composés **M-3** (**a**, **b** et **c**). On notera que le remplacement d'un premier atome d'oxygène par un atome de soufre induit un déplacement bathochrome de la bande de Soret (16 nm) et des bandes de plus basse énergie (39 nm). La thionation du second site engendre un nouveau déplacement significatif vers l'infrarouge des bandes de plus faible énergie (31 nm) et un déplacement presque négligeable de la bande de Soret (4 nm).

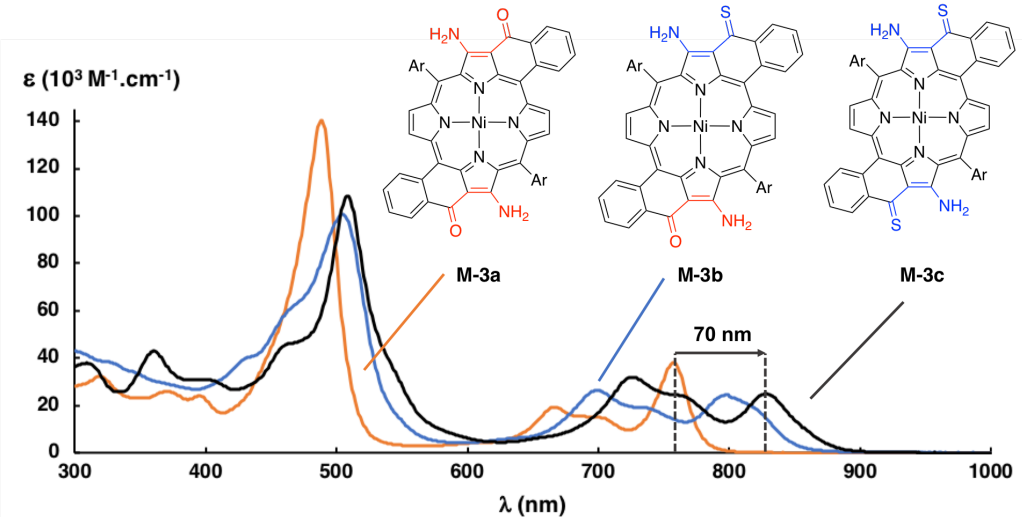


Figure 7**. Spectres électroniques des monomères **M-3a**, **M-3b** et **M-3c

Les spectres électroniques des composés **M-2** (**a**, **b** et **c**) sont représentés sur la figure 8. La première thionation implique des déplacements bathochrome de la bande de Soret de 40 nm et de la bande de plus basse énergie de 28 nm. Par rapport à l'exemple précédent, un déplacement plus significatif est observé au niveau de la bande de Soret après remplacement du dernier oxygène par un soufre (24 nm). Le déplacement de la bande de plus basse énergie est de 30 nm après remplacement du dernier atome d'oxygène (Fig. 8).

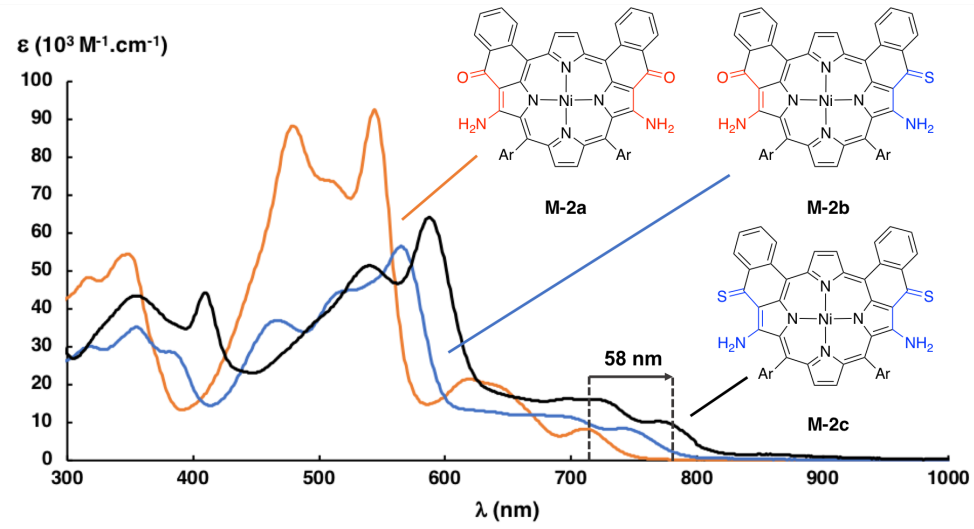


Figure 8**. Spectres électroniques des monomères **M-2a**, **M-2b** et **M-2c

Cette double thionation permet de déplacer jusqu'à 70 nm les bandes de plus faible énergie vers l'infrarouge (de **M-3a** à **M-3c**). La différence d'énergie entre les orbitales HO (ou HOMO) et BV (ou LUMO) du monomère **M-2a** est de 1,75 eV et celle de **M-2c** est de 1,62 eV. La substitution des deux atomes d'oxygène par des atomes de soufre revient à un abaissement de 0,13 eV selon la relation de Planck-Einstein. En suivant le même raisonnement, l'écart HO-BV est abaissé de 0,14 eV pour les monomères **M-3**.

III. Dimères possédant un ou deux sites externes

III.1. Dimères possédant deux sites de coordination externes

Le soufre étant plus mou que l'oxygène, le groupe énaminothiocétone a plus d'affinité que le groupe énaminocétone avec des métaux mous tel que le palladium. Le dimère **D-1a** est obtenu sélectivement avec un rendement de 72 % (Sch. 7). La réaction de thionation avec le réactif de Lawesson conduit à la formation du dimère **D-1c** (91 %) possédant deux sites externes énaminothiocétones.

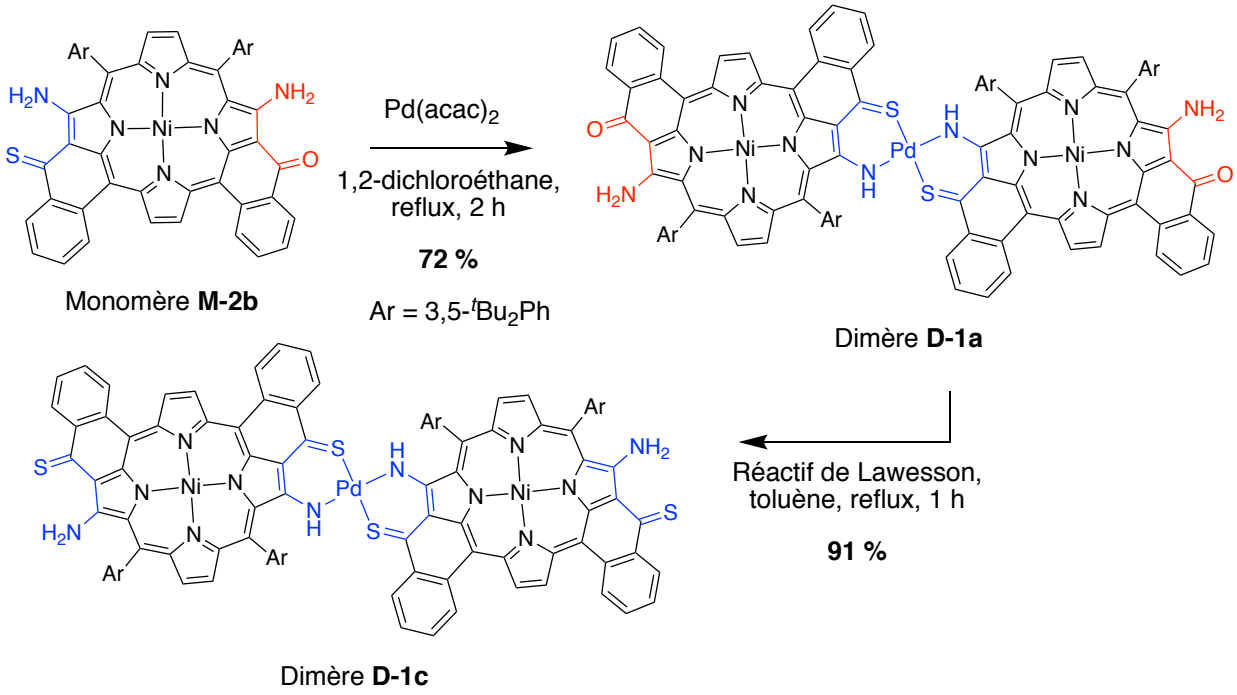


Schéma 7. *Synthèse des dimères* ***D-1a*** *et* ***D-1c***

Une structure par diffractions des rayons X de la molécule **D-1c** a été obtenue révélant une géométrie *trans* plan-carré du Pd(II) avec des longueurs de liaisons Pd-S de 2,3 Å et Pd-N de 2 Å (Fig. 9). Au sein d'une porphyrine donnée, nous observons une torsion proche de celle observée pour les monomères **M-2b** et **M-2c**. La torsion totale entre les deux sites externes libres est de 130°. Des liaisons hydrogène intermoléculaires sont présentes dans la structure tridimensionnelle. La distance entre les atomes d'azote et de soufre est de 3,3 Å. Ces interactions permettent de former un réseau relativement linéaire.

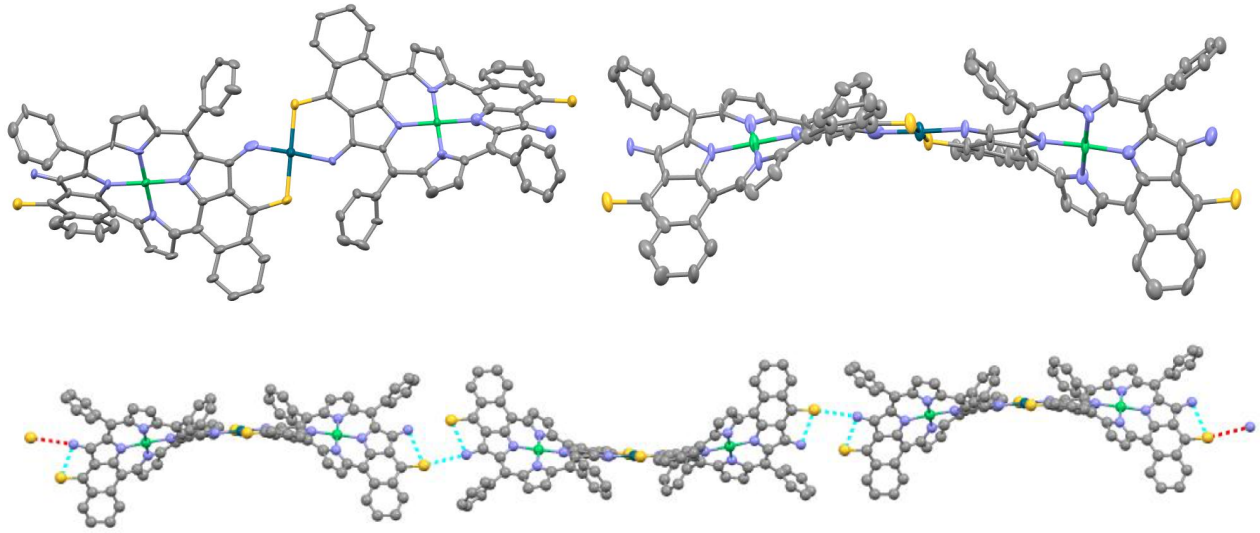


***Figure 9**. Structure RX du dimère **D-1c** ; haut : deux vues de la molécule (les groupes ^{t}Bu ont été omis pour plus de clarté); bas : réseau formé via les liaisons hydrogène*

Les éventuelles interactions électroniques existant au sein d'un tel assemblage porphyrinique peuvent être évaluées par spectroscopie électronique. Si des interactions électroniques sont présentes entre les porphyrines alors les observations seront les suivantes :[13][14][15]

- multiplication des bandes entre 300 nm et 700 nm ;
- méplacement bathochrome de la bande de plus basse énergie correspondant à une diminution de l'écart entre les orbitales HO et BV.

De plus, sans interaction électronique au sein d'un dimère ou d'un oligomère, le spectre UV-Visible de l'assemblage se superpose au spectre du monomère, seule l'intensité est modifiée.

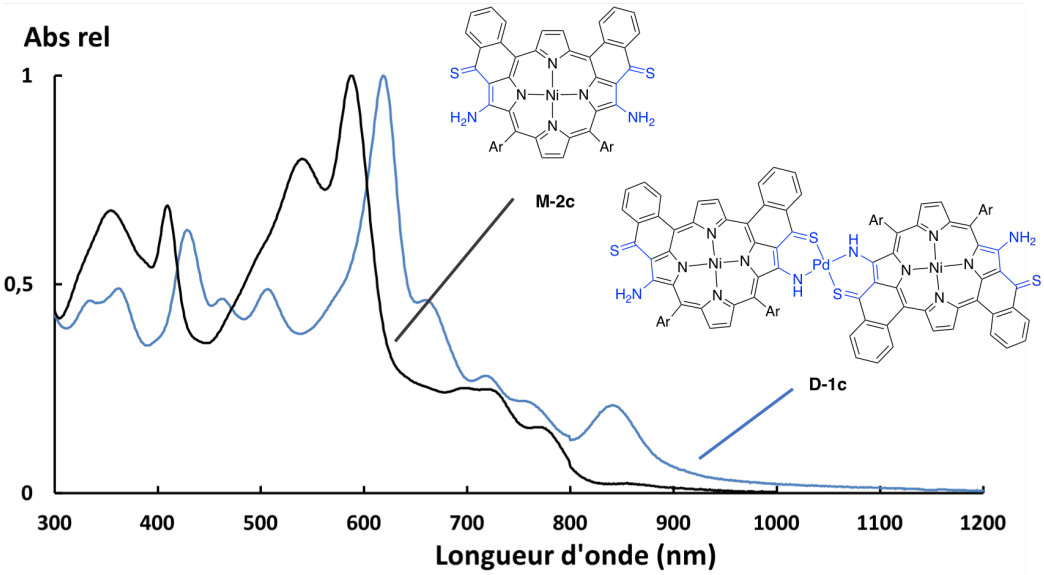


Figure 10.** Spectres électroniques de **M-2c** et **D-1c

Le spectre du dimère **D-1c** étant radicalement différent du monomère correspondant, cet assemblage présente de fortes interactions électroniques entre les deux sous-unités (Fig. 10). L'effet bathochrome observé pour les bandes de plus basses énergies corrobore ce résultat. Des résultats similaires ont été observés en comparant les spectres du dimère **D-1a** et du monomère **M-2b**.

III.2. Dimères possédant un site de coordination externe

Enfin d'obtenir un dimère possédant un site de coordination externe, deux monomères différents ont été mis en réaction. L'un porte un site externe et le second est muni de deux sites chélates différenciés (Sch. 10).

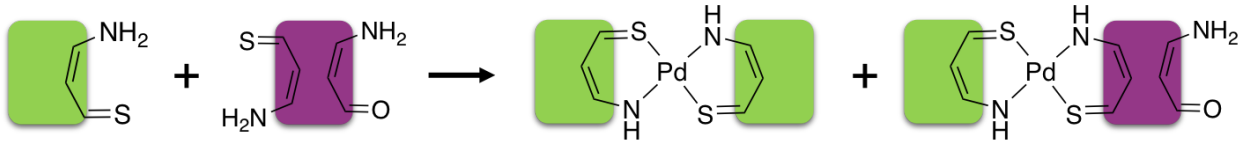


Schéma 8. *Exemple de stratégie de synthèse de dimère portant un site de coordination externe*

Afin de prévenir la formation du dimère n'ayant pas de site externe (Sch. 8), une complexation du monomère **M-1c** en présence de Pd(II) a été opérée. Lors de cette réaction, afin de limiter la formation du dimère **D-2**, une solution diluée de **M-1c** dans le 1,2-dichloroéthane a été ajoutée gouttes à gouttes dans une solution de $Pd(acac)_2$ en large excès. Le monomère dont le site externe est complexé **M-1d** est obtenu avec un excellent rendement de 90 % (Sch. 9). Le sous-produit de la réaction est le dimère **D-2**.

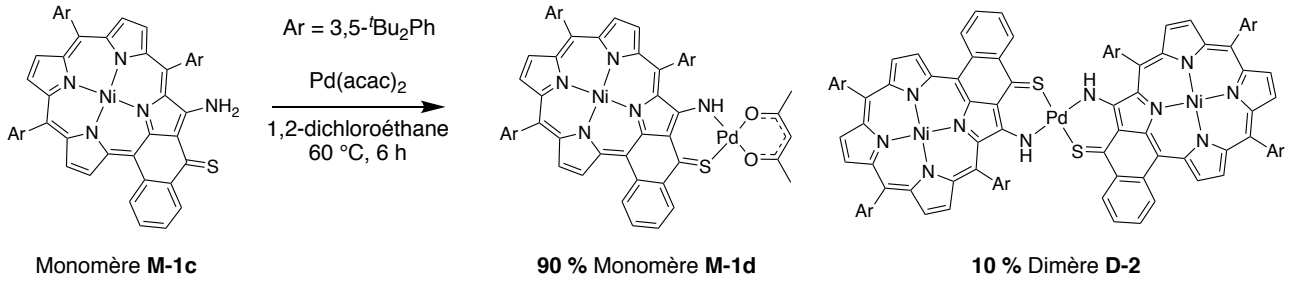


Schéma 9. *Synthèse du monomère **M-1d** à partir de **M-1c***

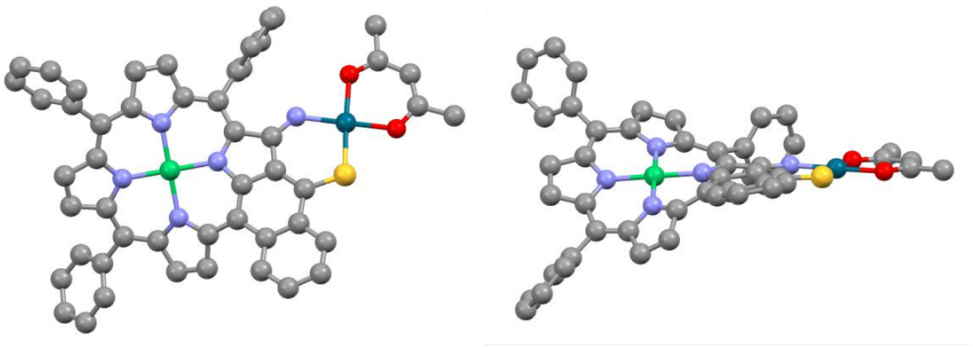


Figure 11. *Structure RX du monomère* ***M-1d****, deux vues de la molécule, les* ^{t}*Bu ont été omis pour plus de clarté*

Des monocristaux du monomère **M-1d** ont été obtenus et la structure par diffractions des rayons X a été résolue (Fig 11). Le Pd(II) présente une géométrie plan carré. Cette fois encore, une torsion entre le corps porphyrinique et le site externe conjugué est constatée.

Le spectre électronique du composé **M-1d** présente quelques différences avec celui du monomère **M-1c** (Fig. 12). En plus des changements d'intensités relatives des bandes situées entre 350 nm et 530 nm, nous observons un déplacement bathochrome de 32 nm pour la bande de plus faible énergie. Ces observations peuvent être attribuées à un éventuel partage de la densité électronique π du fragment acétylacétonate et de la porphyrine à travers les orbitales *d* du Pd(II).

Le spectre UV-Visible du dimère **D-2** diffère fortement de celui du monomère correspondant **M-1c**. Nous pouvons déjà en déduire que des interactions électroniques sont présentes entre les deux porphyrines. Un élargissement des bandes dans la zone de Soret et une augmentation de leur intensité sont observés. En comparant avec le spectre de **M-1c**, de forts déplacements vers l'infrarouge sont présents autant dans la zone de Soret (34 nm) que pour la bande de plus faible énergie (60 nm). Ainsi, l'énergie de l'écart HO-BV étant de 1,85 eV pour **M-1c** et de 1,69 eV pour le dimère, la stabilisation d'énergie est de 0,16 eV pour cette dimérisation.

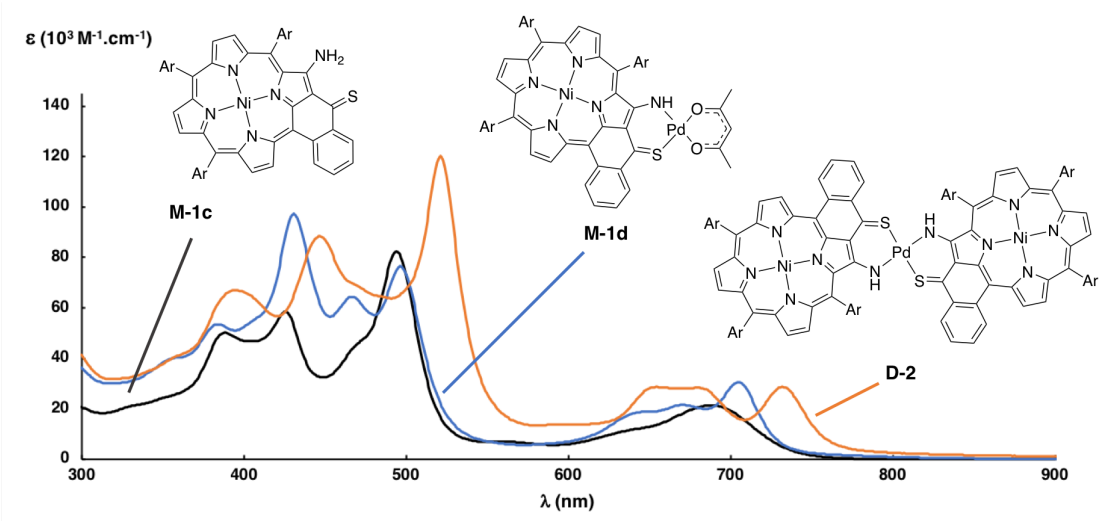


Figure 12. *Spectres électroniques de* ***M-1c****,* ***M-1d*** *et* ***D-2***

Une structure préliminaire par diffractions des rayons X du dimère **D-2** a été obtenue révélant des géométries plan carré du Pd(II) et un alignement des centres métalliques. On retrouve la déformation (« ruffled ») de chaque porphyrine constituant le dimère (Fig. 13).

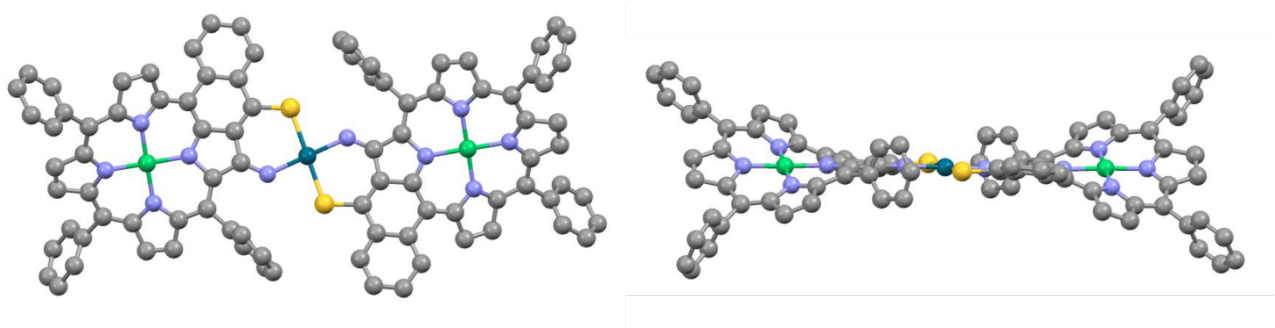


Figure 13. *Structure RX préliminaire du dimère* ***D-2****, deux vues de la molécule, les groupes* ^{t}*Bu ont été omis pour plus de clarté*

Dans le but d'optimiser la quantité de monomère **M-1d,** une tentative de décomplexation du dimère **D-2** pour retrouver la porphyrine de nickel **M-1b** a été réalisée en conditions acides. En présence d'acide trifluoroacétique (TFA) et d'acide sulfurique, le dimère base libre **D-3** a été isolé avec un rendement de 56 % (Sch. 10). Ces liaisons de coordination sont donc très stables en milieu acide. La structure par diffractions des rayons X de cette molécule indique que la géométrie du Pd(II) est identique à celle observée pour le dimère **D-2** (Fig. 14). Les porphyrines du dimère **D-3** présente une déformation (« ruffled ») nettement moins forte que dans le dimère **D-2**. L'ion Ni^{2+} joue alors un rôle prédominant dans la déformation des porphyrines.

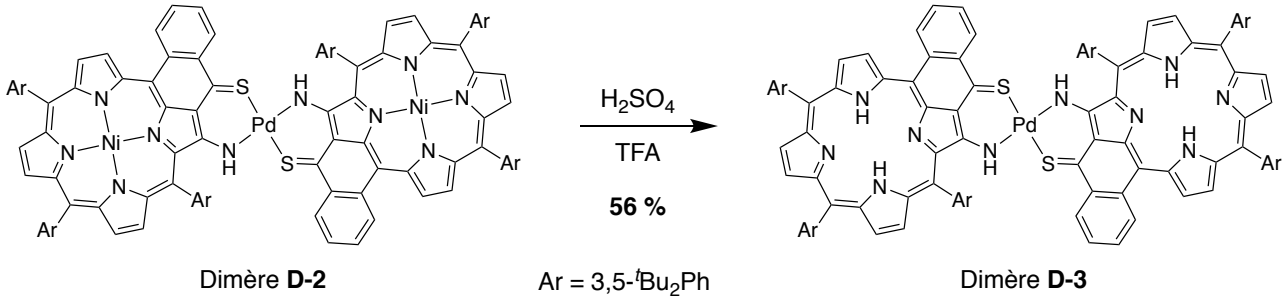


Schéma 10*. Synthèse du dimère* ***D-3*** *à partir du dimère* ***D-2***

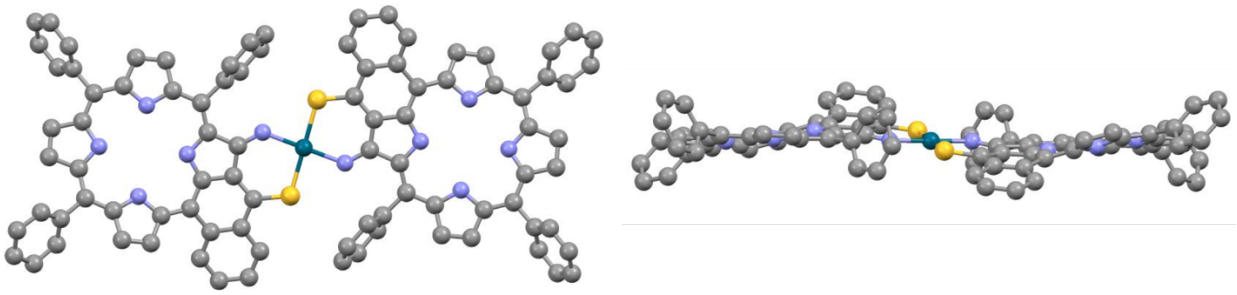


Figure 14. *Structure RX du dimère* ***D-3****, deux vues, les groupes* ^{t}*Bu ont été omis pour plus de clarté*

Les dimères possédant un site chélatant externe peuvent à présent être synthétisés en mettant en réaction le monomère **M-1d** complexé et des monomères aux sites externes différentiés **M-2b** et

M-3b (Sch. 11). Les dimères **D-4a** et **D-5a** sont ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 93 % et 84 %.

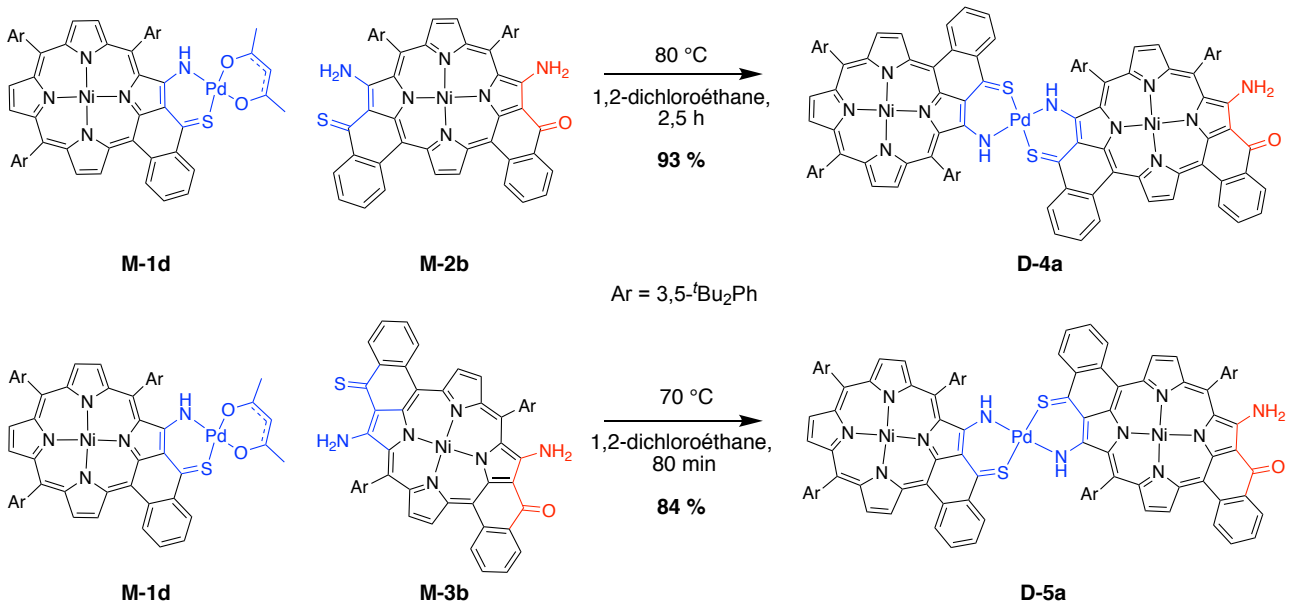


Schéma 11. *Synthèse des dimères **D-4a** et **D-5a***

Le spectre électronique du dimère **D-4a** n'est pas la superposition des spectres des monomères **M-1d** et **M-2b** (Fig. 15). Nous pouvons en déduire qu'il y a des interactions électroniques entre les deux sous-unités porphyriniques du dimère. Un important effet bathochrome (57 nm) est observé sur la bande de plus faible énergie en comparaison avec la bande du monomère **M-2b**.

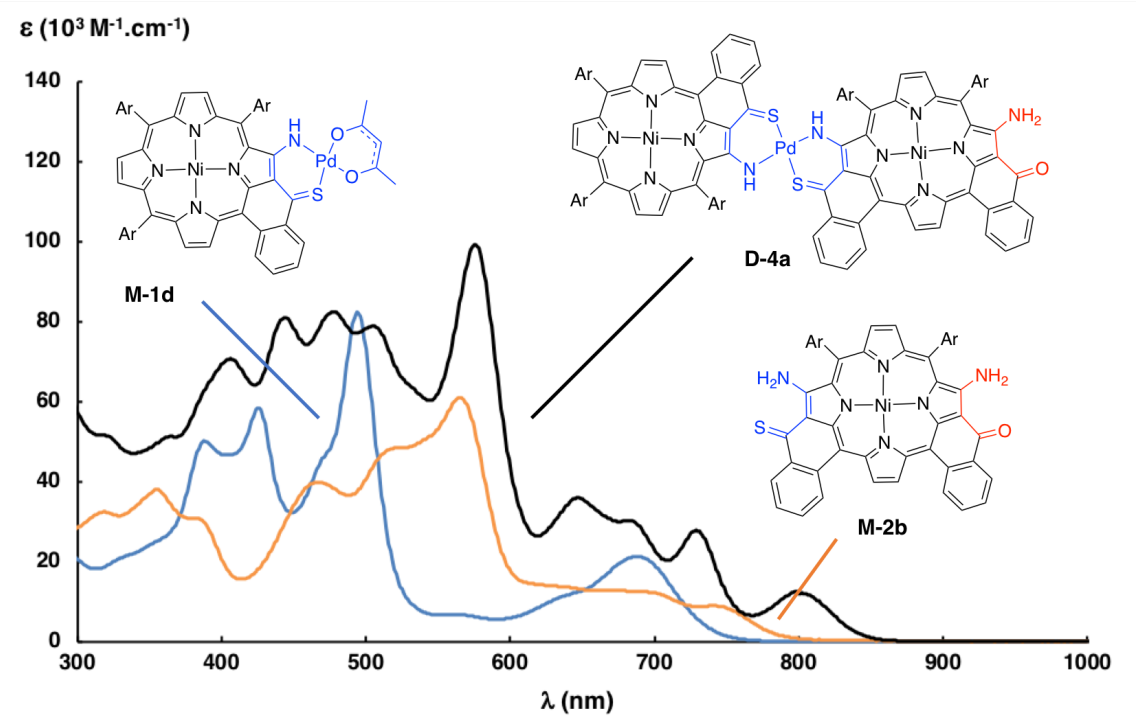


Figure 15. *Spectres électroniques de **M-1d**, **M-2b** et **D-4a***

De même, le spectre électronique du dimère **D-5a** n'est pas superposable à ceux des monomères **M-1d** et **M-3b** (Fig. 16). La bande de plus faible énergie est déplacée vers l'infrarouge de 49 nm par rapport à celle du monomère **M-3b**.

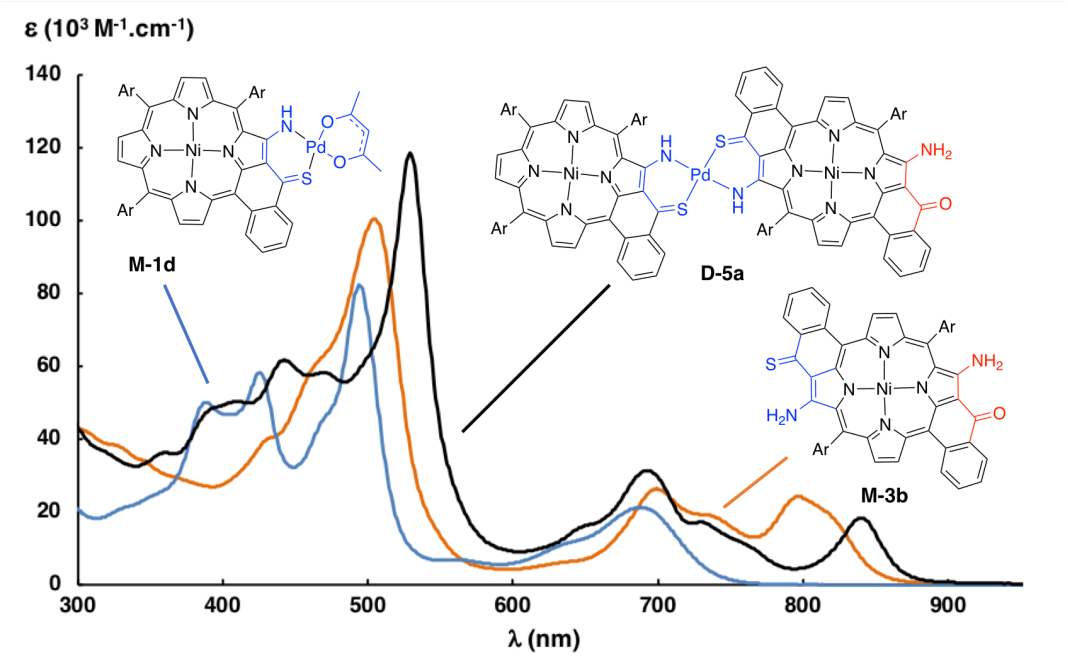


Figure 16. *Spectres électroniques de* ***M-1d, M-3b*** *et* ***D-5a***

Les atomes d'oxygène de ces deux derniers dimères peuvent être remplacés par des atomes de soufre avec le réactif de Lawesson pour obtenir les dimères **D-4c** et **D-5c** avec de très bons rendements (Sch. 12).

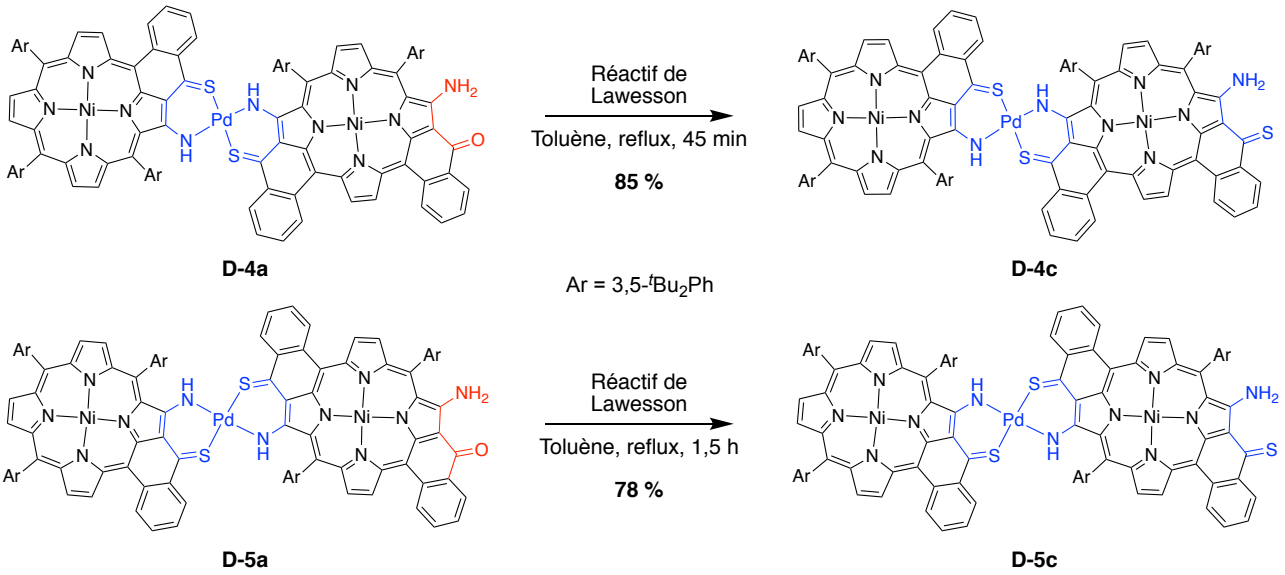


Schéma 12. *Thionation des dimères* ***D-4a*** *et* ***D-5a***

La bande de plus basse énergie a subi un déplacement bathochrome de 38 nm pour **D-5c** et 44 nm pour **D-4c** (Fig. 17 et 18). La thionation a abaissé l'énergie de l'écart HO-BV de 0,06 eV dans un cas

et de 0,08 eV dans l'autre. On pourra constater que les spectres électroniques de ces dimères, notamment **D-4a** et **D-4b** couvrent quasiment tout le spectre visible jusqu'à 850-900 nm.

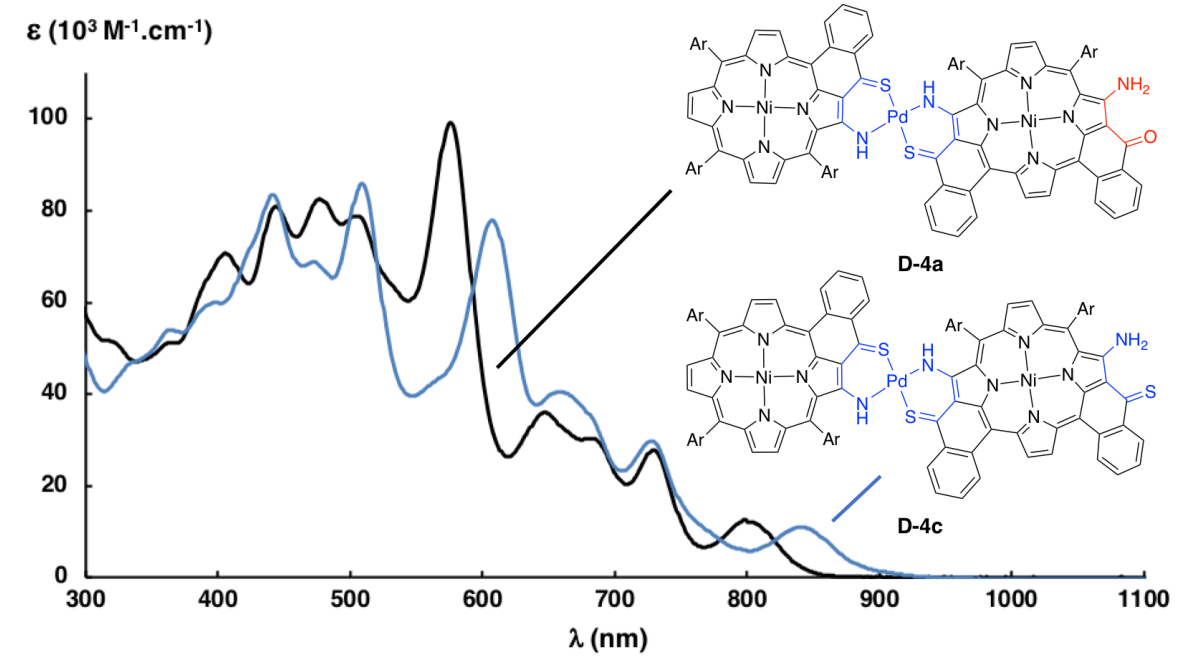


Figure 17**. Spectres électroniques de **D-4a** et **D-4c

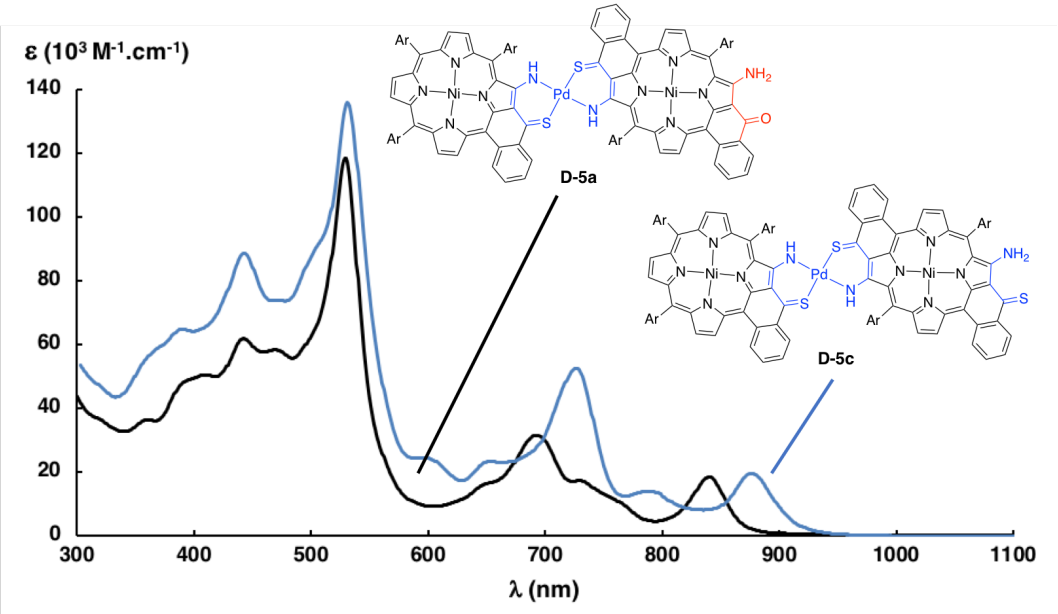


Figure 18.** Spectres électroniques de **D-5a** et **D-5c

IV. Synthèse et propriétés électroniques de trimères

Les trimères **T-1** et **T-2** ne possédant pas de sites externes sont synthétisés sélectivement en utilisant deux équivalents de monomère **M-1d** et un équivalent de monomère bis-chélate **M-2c** ou **M-3c**. Ces molécules, bien que peu solubles, sont isolées avec des rendements acceptables (Sch. 13).

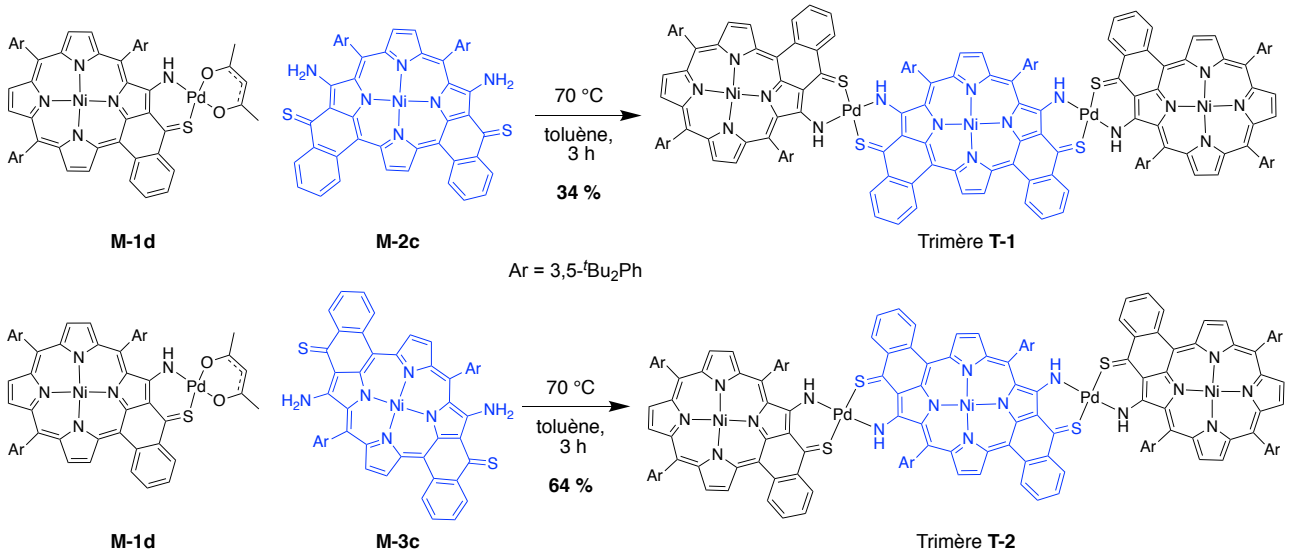


Schéma 13. *Synthèse des trimères **T-1** et **T-2***

La formation du trimère **T-1** provoque une augmentation significative des coefficients d'extinction molaire et un déplacement bathochrome de la bande ayant la plus faible énergie de 79 nm par rapport au dimère **D-4c** (Fig. 19). L'énergie de l'écart HO-BV passe de 1,47 eV (**D-4c**) à 1,35 eV (**T-1**) soit un abaissement de 0,12 eV.

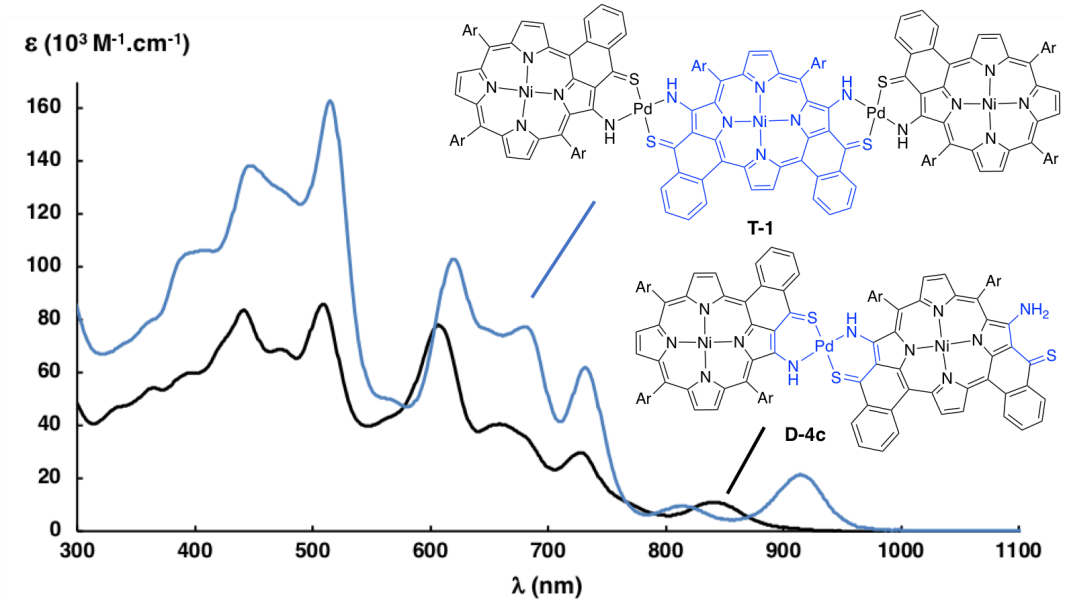


Figure 19. *Spectres électroniques de **T-1** et **D-4c***

Une autre voie de synthèse aurait pu être envisagée, celle-ci consistant à complexer le dimère possédant un site externe de coordination et le mettre en présence du monomère **M-1c**. Une solution diluée du dimère **D-4c** ou **D-5c** est ajoutée au goutte à goutte à une solution de Pd(II) en large excès à 60 °C afin de limiter la formation d'un éventuel tétramère. Les dimères **D-4d** et **D-5d** sont obtenus avec des rendements respectifs de 32 % et de 76 % (Sch. 14). La synthèse des trimères utilisant cette stratégie n'a pas été mise en œuvre par manque de temps. Par ailleurs, cette voie de synthèse est plus coûteuse que la précédente car le Pd(II) doit être ajouté en excès.

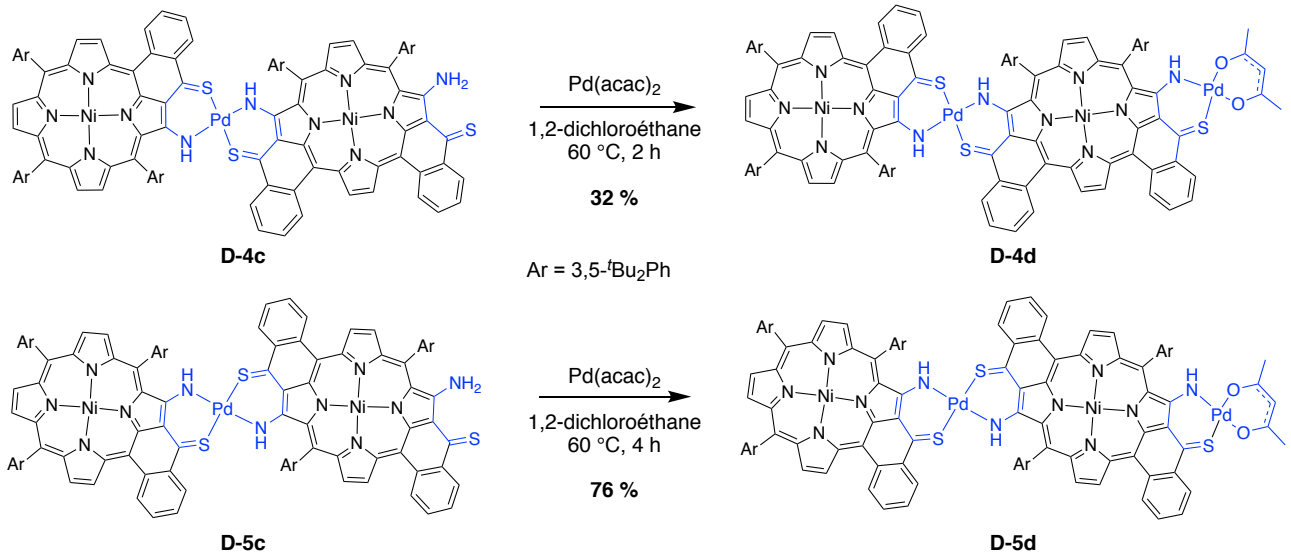


Schéma 14. *Synthèse des dimères complexés*

La complexation du site externe du dimère **D-5c** provoque une augmentation des coefficients d'extinction molaire, un déplacement vers l'infrarouge de la bande de plus basse énergie de 37 nm (Fig. 20). Cela conduit à une stabilisation de l'énergie de l'écart HO-BV de 0,06 eV. La formation du trimère **T-2** provoque un second déplacement bathochrome de la bande de plus basse énergie de 19 nm par rapport au dimère complexé **D-5d** soit de 56 nm par rapport du dimère **D-5c**. L'énergie de l'écart HO-BV du dimère **D-5c** étant de 1,41 eV et celle du trimère **T-1** étant de 1,33 eV, l'écart énergétique diminue de 0,08 eV. Cette dernière réaction provoque également une augmentation des coefficients d'extinction molaire.

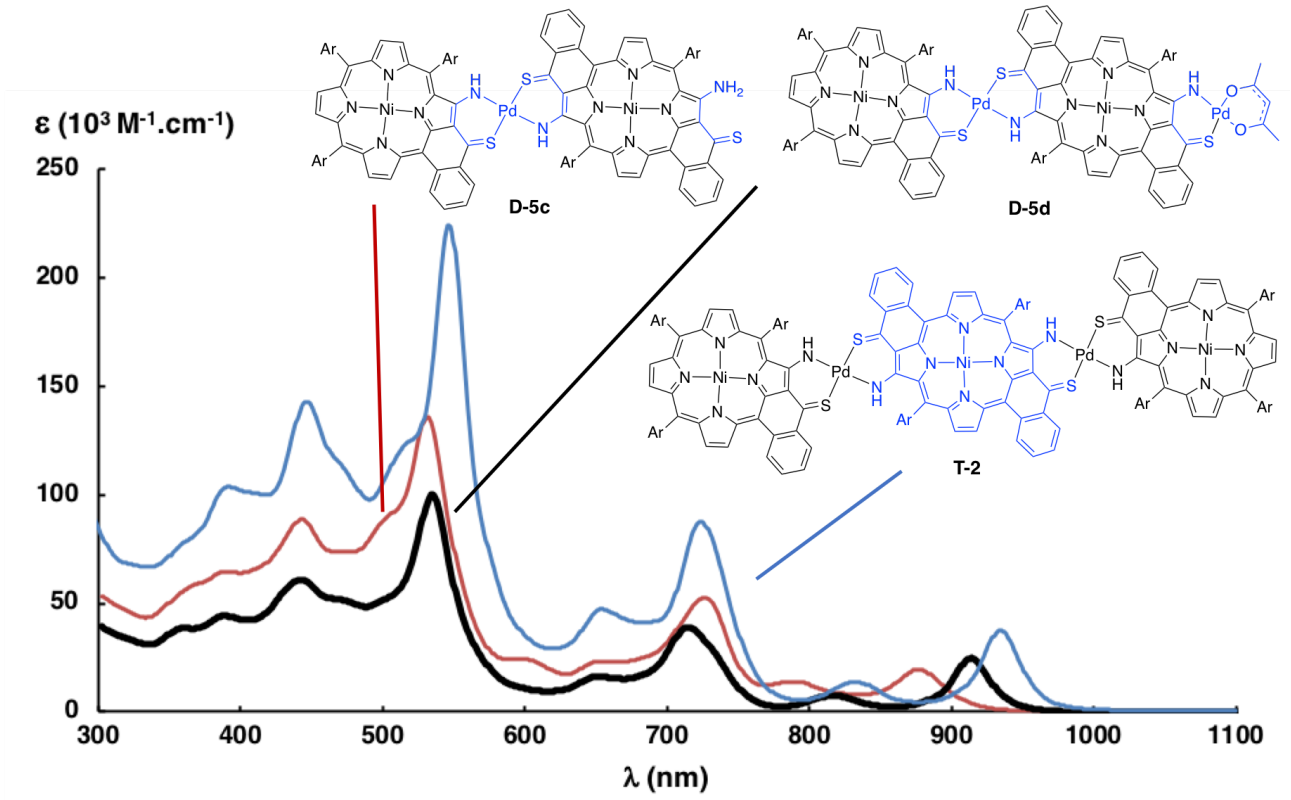


Figure 20. *Spectres électroniques de* ***T-2, D-5c*** *et* ***D-5d***

V. Vers la synthèse de tétramères et d'un hexamère

V.1. Tétramères

Plusieurs tentatives de synthèse et de purification des tétramères ont été effectuées. Les stratégies répertoriées en figure 21 mettent en jeux les dimères possédant un ou deux sites de coordination externes, complexés ou non au Pd(II), ainsi que le monomère possédant un site chélatant externe, également complexé ou non.

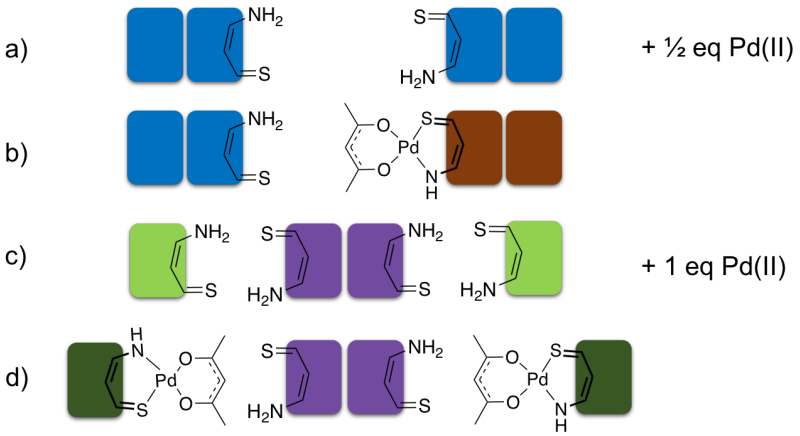


***Figure 21**. Stratégies de synthèse testées en vue de l'obtention d'un tétramère*

Les purifications et les caractérisations par RMN des produits obtenus dans les diverses réactions sont difficiles notamment en raison de la très faible solubilité des composés dans le dichlorométhane et le chloroforme. Afin de déterminer la composition des mélanges obtenus, des analyses en spectrométrie de masse MALDI ont été réalisées. Les spectres d'analyse de masse révèlent effectivement la présence des tétramères désirés mais aussi des trimères **T-1** ou **T-2** (Fig. 22 et23).

Ces trimères ne pouvant pas être issus de la fragmentation lors de l'analyse, on en déduit alors qu'ils sont formés au cours de la dernière étape de synthèse. Ceci implique nécessairement la rupture des liaisons de coordination du palladium(II) et la formation des monomères correspondants. À la suite de cette observation la stratégie de type a) a été reproduite et suivie par chromatographie sur couche mince de silice. Au cours de la réaction, l'intensité de la tache correspondant au dimère diminue avec l'apparition simultanée d'une tache attribuée au tétramère, d'une tache correspondant au monomère **M-1c** et de la tache du trimère. Il est quasiment impossible d'isoler les produits de ce mélange réactionnel.

Les réactions précédemment réalisées à 60 °C dans le toluène ou à reflux dans le dichlorométhane ont été répétées à température ambiante dans le dichlorométhane, afin d'étudier l'influence de la température sur la décomplexation. La formation des tétramères est accompagnée de celle des trimères, de la même façon que précédemment. Cette observation est d'autant plus surprenante que la stabilité du dimère **D-2** en milieu acide laissait présager le contraire.

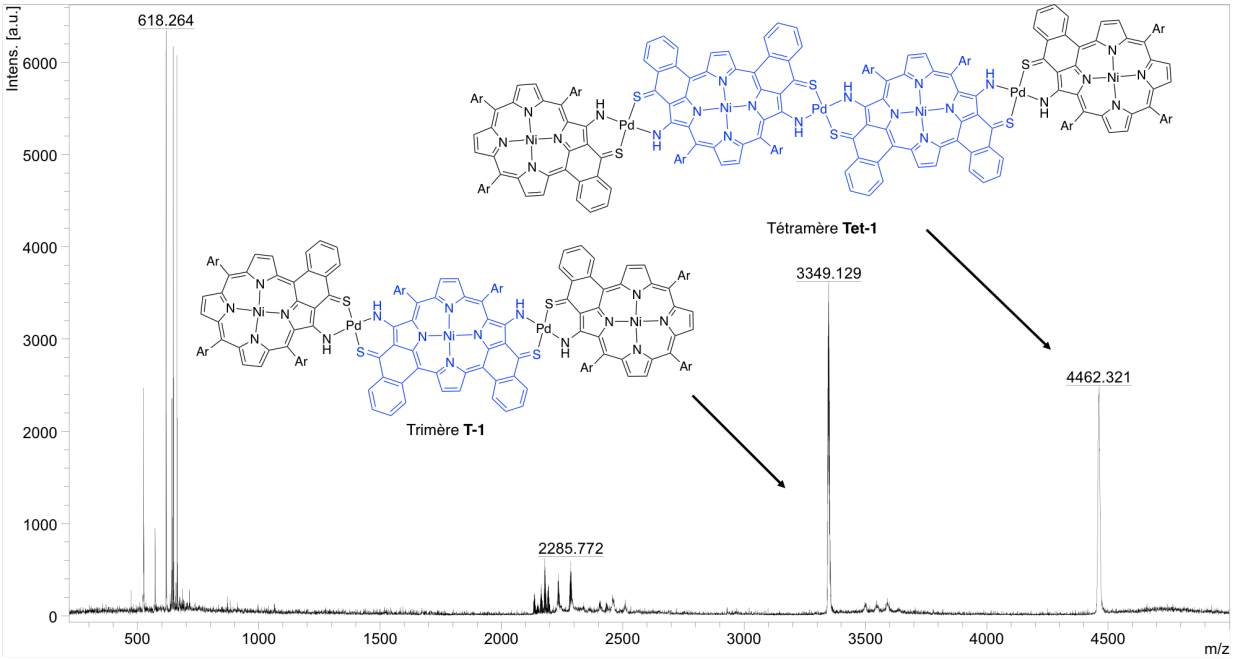


Figure 22**. Spectre de masse MALDI (dithranol) après consommation des produits de départ pour la synthèse du tetramère **Tet-1

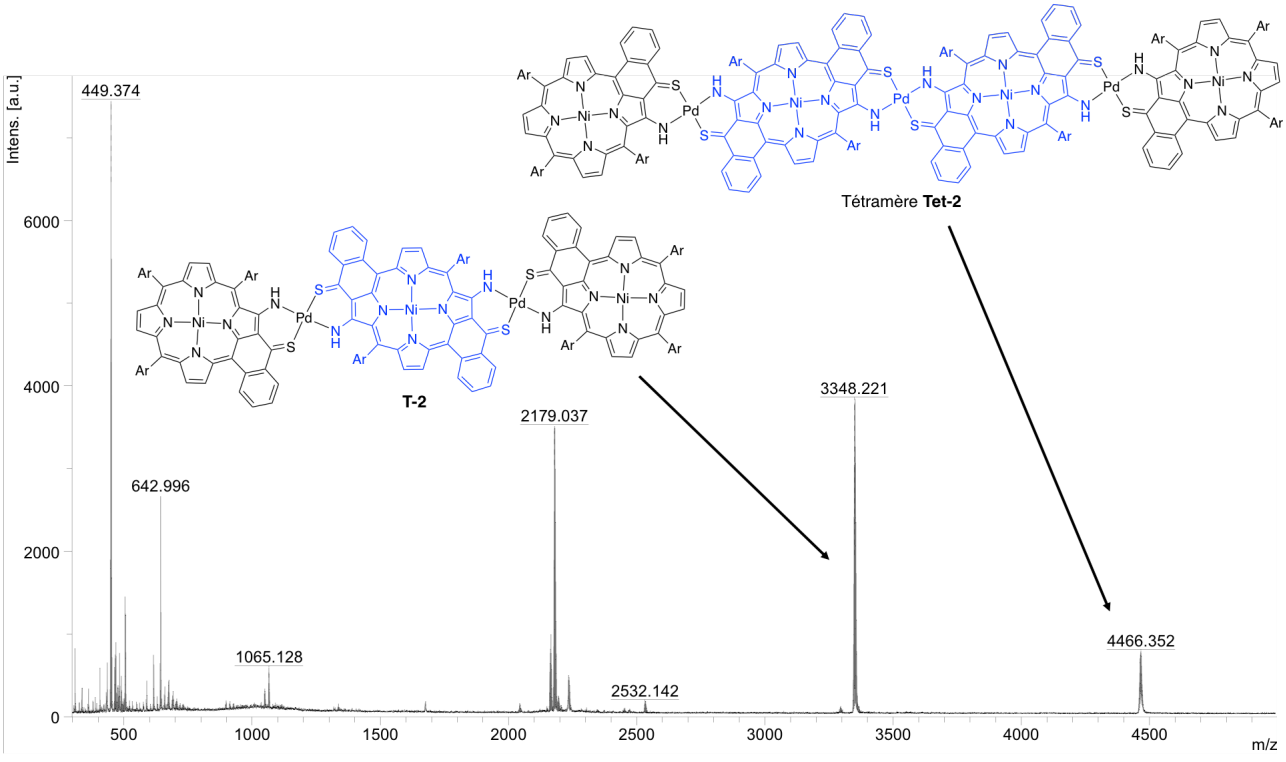


Figure 23.** Spectre de masse MALDI (dithranol) après consommation des produits de départ pour la synthèse du tétramère **Tet-2

V.2. Hexamère

Deux tentatives de synthèse de l'hexamère décrit en Schéma 15 ont été effectuées à partir des dimères **D-4d** et **D-1c** dans le toluène à 60 °C et dans le dichlorométhane à température ambiante. Après consommation des produits de départ suivie par chromatographie sur couche mince, le mélange est séché et une analyse par spectrométrie de masse MALDI est réalisée.

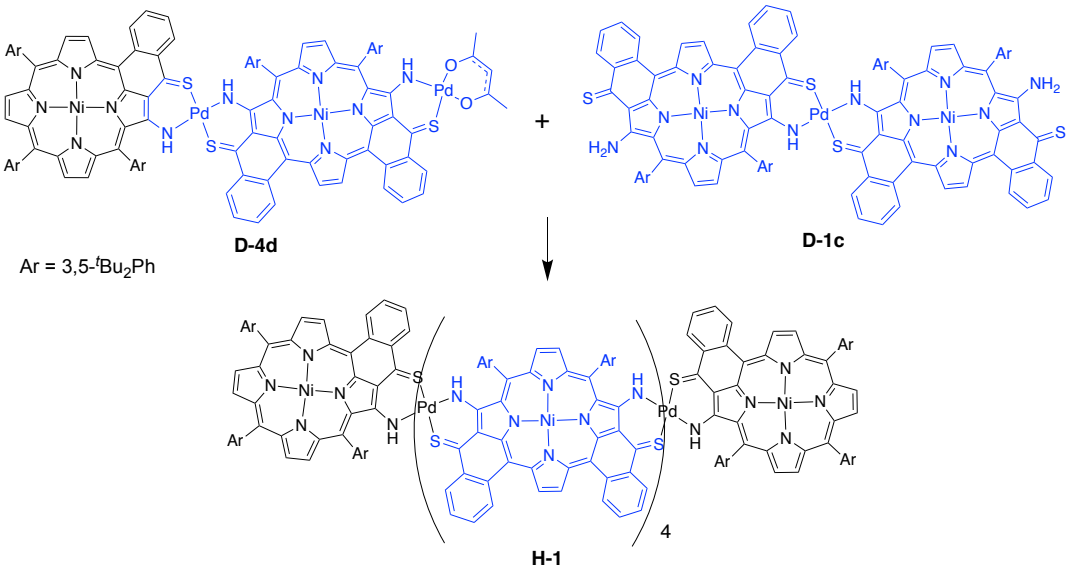


Schéma 15. *Schéma de synthèse de l'hexamère*

D'après le spectre de masse, l'hexamère **H-1** a été synthétisé accompagné du pentamère **P-1** qui ne peut pas être un fragment issu de l'analyse. De la même façon que pour la synthèse des tétramères, une décomplexation a eu lieu au cours de la réaction (Fig. 24).

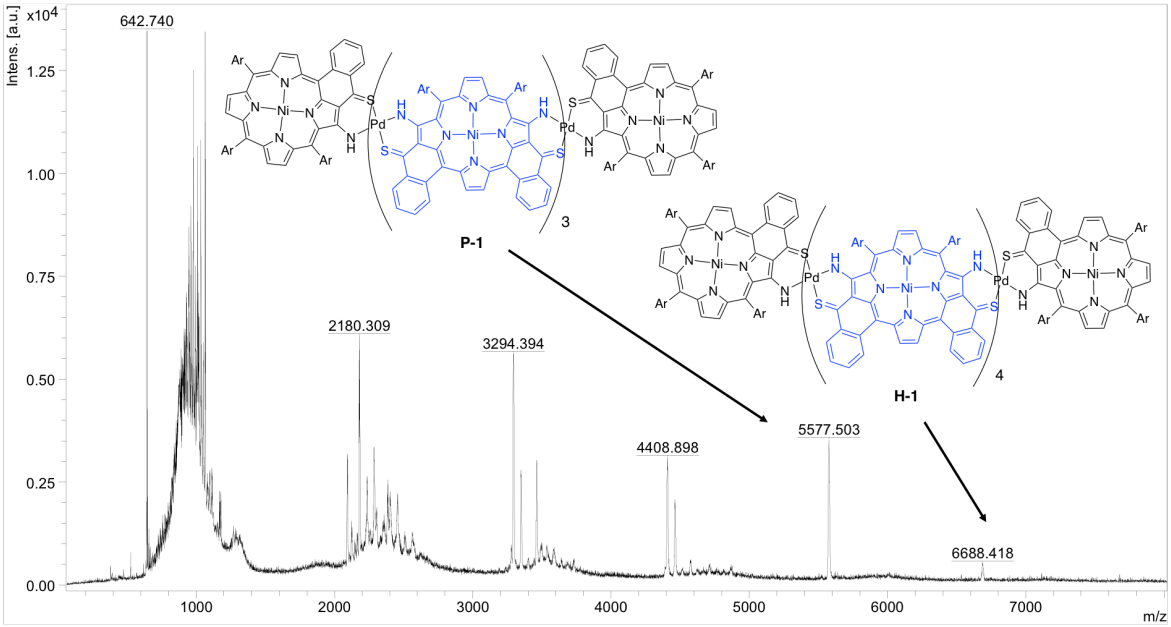


Figure 24. *Spectre de masse MALDI (dithranol) après consommation des produits de départ lors de la synthèse de l'hexamère* ***H-1***

VI. Caractérisations structurales

Bien que les composés soient peu solubles dans le chloroforme, l'analyse RMN à température ambiante permettra de confirmer la structure des molécules obtenues. L'ensemble des signaux des spectres à température ambiante ont pu être attribués. Cependant, la dynamique moléculaire, en particulier la rotation des aryles et des phényles cyclisés, gène la visualisation de l'ensemble des signaux. L'augmentation de la température lors de l'analyse RMN permettra de visualiser les protons des groupements *meso*-aryles. Une analyse RMN DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) permettra d'apprécier le changement de taille d'un composé à l'autre. Enfin, la configuration *trans* autour du Pd(II) connecteur confère un centre de symétrie aux dimères **D-1a**, **D-1b**, **D-2** et **D-3** facilitant l'interprétation des spectres RMN ^{1}H.

VI.1. Visualisation des protons sur les groupements *meso*-aryles

Dans de nombreux cas, nous remarquons l'absence des signaux des protons *ortho* des groupements 3,5-^{t}Bu$_2$Ph dû à la rotation des groupements aryles. Afin de visualiser tous les signaux, l'analyse a dû être effectuée à différentes températures ; jusqu'à 55 °C dans le chloroforme deutérié ou jusqu'à 120 °C dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutérié.

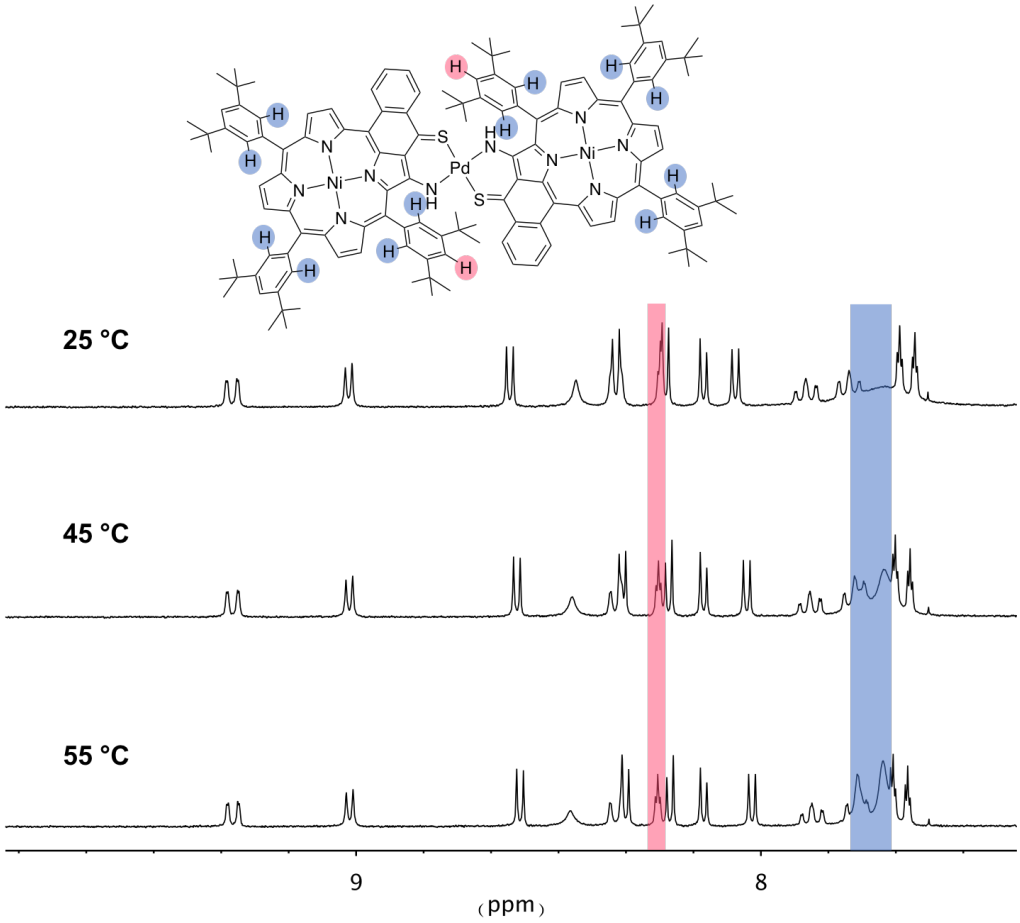


Figure 25. *Spectres RMN ^1H du dimère **D-2** à plusieurs températures dans $CDCl_3$*

A titre d'exemple, les spectres ^1H du dimère **D-2** à différentes températures sont présentés en figure 25. À 25 °C, un signal très large entre 7,57 ppm et 7,85 ppm est perceptible sous les signaux des phényles cyclisés et des protons *para* du 3,5-^{t}Bu$_2$Ph. Ce signal très large correspond aux protons *ortho* des groupements 3,5-^{t}Bu$_2$Ph et il s'affine en augmentant la température.

VI.2. Caractérisation par RMN ^1H des dimères D-4a, D-4c et D-4d et du trimère T-1

La figure 26 rassemble les spectres RMN ^1H des dimères **D-4a**, **D-4c** et **D-4d** ainsi que celui du trimère **T-1** et met en exergue les différences majeures permettant de caractériser chacune des molécules.

Les protons NH du groupe énaminocétone du dimère **D-4a** ne sont pas observables. Cette remarque est vraie pour presque toutes les molécules portant une extension énaminocétone **NO**. En effet, ces protons étant échangeables, leurs signaux sont extrêmement larges donc peu visibles lorsque la concentration de l'eau par rapport au composé est élevée. C'est souvent le cas pour nos molécules qui sont peu solubles.

Les protons NH des groupements énaminothiocétone **NS** complexant le Pd(II) entre deux porphyrines se situent entre 8,0 ppm et 8,5 ppm.

Le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre provoque un fort déblindage du doublet de doublet initialement situé à 8,51 ppm (en gris, dimère **D-4a**) et observé à 9,11 ppm pour le dimère **D-4c**. Le proton correspondant à ce signal est adjacent à la fonction thiocarbonyle et se situe sur le phényle cyclisé. Son environnement électronique est alors fortement impacté par ce changement. La seconde modification remarquable est l'apparition de deux doublets à 11,52 ppm et 5,82 ppm correspondant aux deux protons NH non équivalents du site énaminothiocétone externe (**D-4c**).

Les signaux du ligand acétylacétonate dans le dimère **D-4d** sont localisés à 5,40 ppm (CH), 2,10 ppm (CH_3) et 2,09 ppm (CH_3). Les doublets des deux protons NH de **D-4c** (en bleu) ont disparus et sont remplacés par un singulet large à 7,55 ppm correspondant au proton NH du site externe complexé par le palladium(II). Le doublet de doublet correspondant au proton porté par le phényle cyclisé et situé à proximité du site complexé (en gris) est déplacé de 0,06 ppm.

Le remplacement de l'acétylacétonate par une troisième porphyrine de type **M-1c** permet d'obtenir un trimère **T-1** possédant un axe de symétrie. Cette symétrie facilite l'interprétation du spectre RMN ^1H de la molécule. Malgré la complexité de la molécule, seulement 8 protons pyrroliques ou 8 signaux correspondant aux protons des phényles cyclisés sont attendus. Nous noterons également la présence de deux singulets larges à 8,03 ppm et 8,42 ppm pour les protons NH. Enfin les doublets précédemment attribués aux protons pyrroliques de la porphyrine centrale apparaissent comme des singulets pour des raisons de symétrie. Ces deux singulets se retrouvent à 9,24 ppm pour deux protons pyrroliques (en rose) et 7,94 ppm pour les deux autres (en jaune).

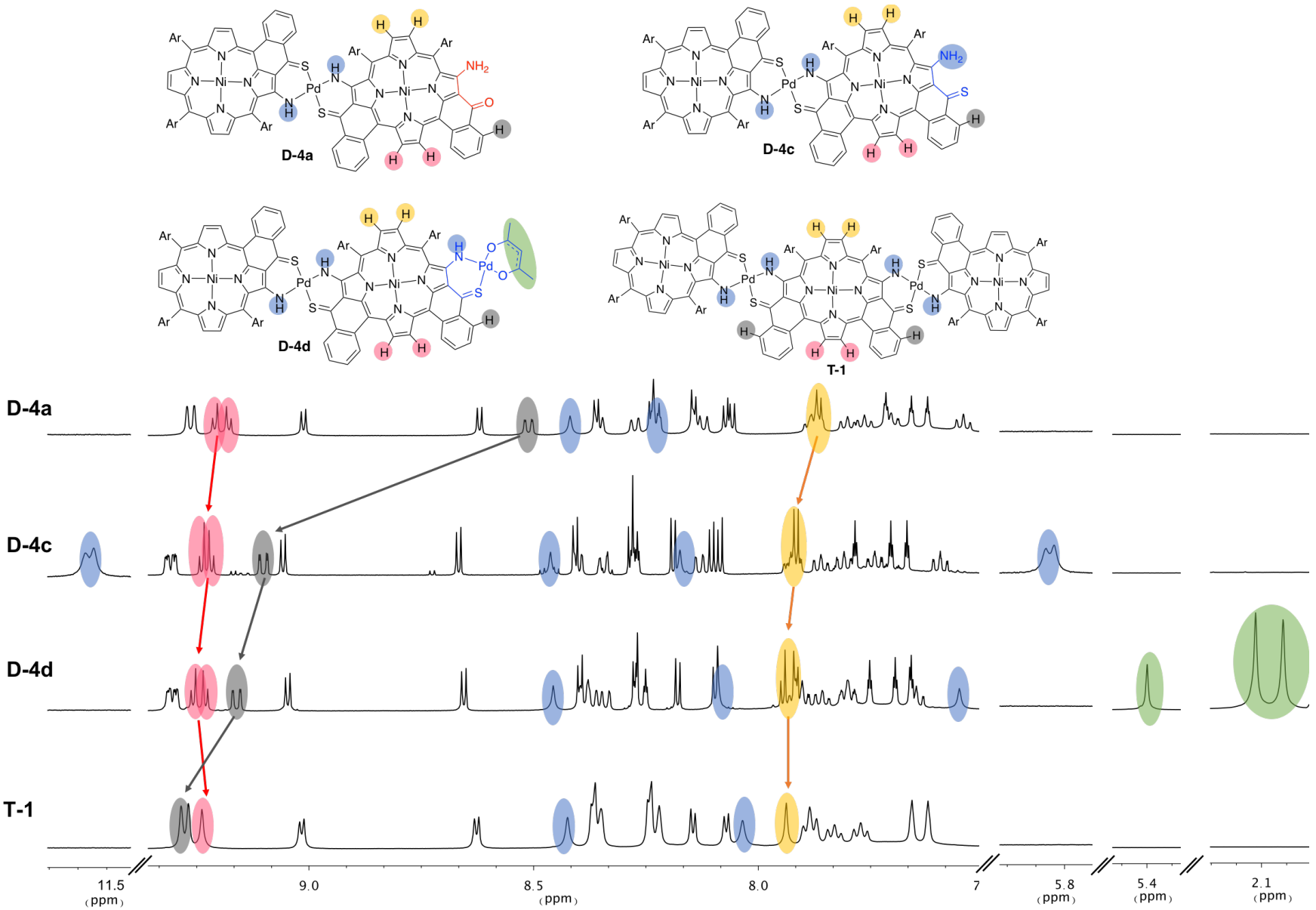


Figure 26. *Spectres RMN ^{1}H des dimères* ***D-4a, D-4c, D-4d*** *et du trimère* ***T-1*** *à 25 °C dans $CDCl_3$*

VI.3. Étude par spectroscopie RMN DOSY

L'analyse spectroscopique DOSY permet de déterminer le coefficient de diffusion de la molécule étudiée et d'en déduire le volume de celle-ci. Cette expérimentation a été conduite pour la *meso*-tétra(3,5-^{t}Bu$_2$Ph)porphyrine de Ni(II) (**A$_4$-Ni-3,5^{t}Bu$_2$Ph**), le dimère **D-2**, les trimères **T-1** et **T-2** et le mélange trimère/tétramère de type 5,15 issu des tentatives de synthèse du tétramère **Tet-2**. Un modèle sphérique a été appliqué pour le calcul des volumes.

Les volumes ont une évolution cohérente en fonction du nombre d'unités jusqu'au trimère (tableau 1). Ensuite, les volumes du trimère et du mélange sont très proches. Nous pouvons supposer que le produit majoritaire de la réaction lors de la tentative de synthèse du tétramère est le trimère correspond. Cette information n'avait pu être obtenue par le suivi par CCM et l'analyse de masse. A partir des structures par diffractions des rayons X obtenues pour les dimères **D-1b**, **D-3** et des monomères **M-1d**, **M-2b** et **M-2c** nous pouvons estimer le volume des molécules et les comparer à ceeux obtenus à partir de l'analyse RMN DOSY.

Tableau 1. *Coefficients de diffusion obtenus par analyse RMN DOSY et volumes calculés*

	A$_4$-Ni-3,5^{t}Bu$_2$Ph	**D-2**	**T-1**	**T-2**	**Mélange trimère/tétramère**
Coefficient de diffusion ($\mu m^2/s$)	524	394	298	318	320
Volume calculé (Å^3) (DOSY)	1931	4542	8167	8557	8477
Volume estimé (Å^3) (RX)	1575 15 x 15 x 7	3150 15 x 30 x 7	6750 15 x 45 x 10	6750 15 x 45 x 10	/

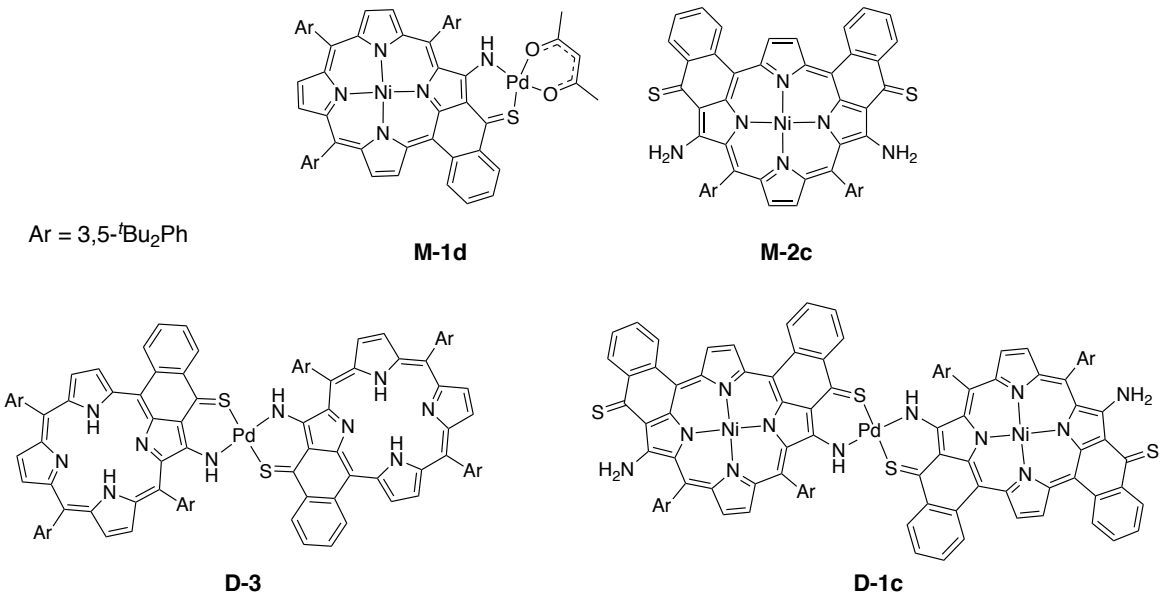


Figure 27. *Rappel* ***M-1d, M-2c, D-3*** *et* ***D-1b***

Tableau 2. *Longueurs, largeurs et hauteurs estimées à partir des structures RX*

Mesures	M-1d	M-2c	D-3	D-1b
a (Å)	17	11	30	28
b (Å)	15	15	15	15
c (Å)	7	8	7	10
Volume (Å^3)	1785	1320	3150	4200

Les volumes estimés du dimère **D-2** et du trimère **T-2** sont plus petits que ceux obtenus par RMN DOSY (tableau 2). Dans son état cristallin solide, le dimère **D-2** est relativement plat formant une structure plutôt cubique. Or, les calculs de volume par RMN DOSY sont basés sur un modèle sphérique pouvant expliquer cette différence. Une seconde hypothèse est que la forme de la molécule en solution peut être différente de celle à l'état solide. Les mouvements de vibration et de rotation des molécules sont difficiles à prendre en compte.

La molécule **D-1b** est produite à partir de deux équivalents du dérivé **M-2c**. On pourrait s'attendre à ce que le volume estimé du dimère soit deux fois supérieur à celui du monomère correspondant **M-2c**. Ici, le dimère possède un volume trois fois plus grand que le monomère. Ce résultat s'explique aisément par la forte torsion qui a lieu dans le dimère **D-1b** augmentant ainsi la hauteur c. Cette déformation peut être plus significative en solution expliquant la différence entre les volumes calculés à partir de l'analyse RMN DOSY et les volumes estimés à partir des structures par diffractions des rayons X. Les calculs étant basés sur un modèle sphérique, une grande marge d'erreur additionnelle est à prendre en compte.

VII. Conclusion

La stratégie de synthèse employée dans ce chapitre présente de nombreux avantages :

- La méthode permet d'isoler des assemblages ayant jusqu'à trois unités porphyriniques ;
- La différenciation des sites externes est aisée par l'utilisation du réactif de Lawesson. Les produits obtenus ayant des polarités extrêmement différentes, la séparation sur colonne chromatographique sur gel de silice est facile ;
- La différence de réactivité des sites chélatants permet la synthèse d'assemblages de manière sélective et avec de très bons rendements ;
- L'utilisation des groupes énaminothiocétones **NS** accroît les interactions électroniques entre les porphyrines par rapport aux groupes énaminocétones **NO**.
- Des groupements chélatants impliquant d'autres atomes tel que le sélénium peuvent être envisagés.

Cette méthode de construction présente toutefois des inconvénients :

- Les assemblages où les porphyrines sont liées par des groupes énaminocétone **NO** sont exclus ;
- La complexation du site externe du monomère **M-1c** doit être effectuée en présence d'un large excès de $Pd(acac)_2$. Cette réaction n'est pas sélective et conduit aussi à la formation du dimère **D-2** ;
- Les liaisons de coordination des dimères possédant un ou deux sites externes semblent réversibles.

Des études structurales et électroniques ont été réalisées sur les assemblages synthétisés. Ces études ont permis de confirmer les structures des molécules obtenues (RMN ^1H et rayons X) et d'entamer une discussion sur la différence de la géométrie en solution et sous forme solide (RMN DOSY et rayons X). Enfin, la spectroscopie électronique a révélé de fortes interactions entre les sous-unités porphyriniques des assemblages.

Finalement, la synthèse sélective, présentant de bons rendements, de divers assemblages dont les unités porphyriniques sont liées par des liaisons de coordination et qui présentent de fortes interactions entre les sous-unités a été réalisée dans ce chapitre.

VIII. Références bibliographiques

[1] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.

[2] A. Tsuda, A. Osuka, *Science,* **2001**, *293*, 79–82.

[3] S. Richeter, C. Jeandon, R. Ruppert, H. J. Callot, *Chem. Commun.* **2001**, 91–92.

[4] S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10241–10251.

[5] A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5039–5040.

[6] M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.* **1961**, *6*, 138–163.

[7] S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6168–6179.

[8] H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, P. D. Harvey, R. Ruppert, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10329–10336.

[9] H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, R. Ruppert, P. Harvey, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10484–10493.

[10] H. Dekkiche, Synthèse d'oligomères de porphyrines reliées par Liaison de coordination et études de leurs propriétés physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, **2017**.

[11] S. Richeter, Synthèse et étude de porphyrines possédant des sites chelatants externes : construction d'oligomères de porphyrines assemblées par des cations métalliques, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2003**.

[12] I. Thomsen, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Organic Syntheses,* **1984**, *62*, 158.

[13] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 2323–2330.

[14] Y. Matano, K. Matsumoto, H. Hayashi, Y. Nakao, T. Kumpulainen, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Shimizu, N. Kobayashi, D. Sakamaki, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1825–1839.

[15] K. Gao, N. Fukui, S. I. Jung, H. Yorimitsu, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13038–13042.

CHAPITRE 2 : Études à l'interface solide/liquide d'assemblages multi-porphyriniques par microscopie à effet tunnel

I. Introduction 74

I.1. Auto-assemblage à l'interface HOPG-liquide : principes et contrôles 74

I.1.a. Les différentes interfaces 74

I.1.b. Adsorption à l'interface solide-liquide 76

I.1.c. Physisorption : thermodynamique et cinétique à l'interface solide-liquide 78

I.1.d. Physisorption : effets du solvant sur l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide 79

I.1.e. Physisorption : effets de la concentration sur l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide 80

I.1.f. HOPG : particularités, avantages et inconvénients 81

I.2. Microscopie de balayage à effet tunnel 81

II. Étude de l'auto-assemblage de porphyrines hautement symétriques à l'interface HOPG-solvant 83

II.1. Conception et synthèse 83

II.2. Contrôle de l'organisation à l'interface : comparaison des réseaux 3D et 2D 87

II.2.a. État de l'art de l'auto-assemblage des *meso*-tétra(alkoxyaryl)porphyrines à l'interface HOPG-phényloctane 87

II.2.b. Interface HOPG-phényloctane 88

II.2.c. Interface HOPG-acide octanoïque 90

III. Étude de l'auto-assemblage de molécules possédant plusieurs unités porphyriniques à l'interface HOPG-solvant 94

III.1. Conception, synthèse et propriétés électroniques 94

III.1.a. Dimère ne possédant aucun site de coordination externe 94

III.1.b. Dimères possédant un site de coordination externe 96

III.1.c. Trimère 97

III.2. Étude des organisations à l'interface par STM 100

IV. Conclusion 101

V. Références bibliographiques 102

I. Introduction

L'auto-assemblage moléculaire sur des surfaces est largement utilisé pour produire, par exemple, des nano composites électroniques.[1] À une interface liquide-liquide, liquide-gaz, solide-liquide ou solide-gaz, un réseau de molécules en deux dimensions peut être formé. Un réseau cristallin 2D est défini par la répétition, en deux dimensions, et à intervalle régulier, d'un motif. Les constantes de réseau sont définies par les dimensions *a* (largeur), *b* (longueur) et γ (angle) espaçant les motifs les uns des autres. L'assemblage obtenu peut être dû à des interactions faibles de type van der Waals, des liaisons hydrogène, des liaisons ioniques, des liaisons de coordination ou à la formation de liaisons covalentes.[2] Une ou plusieurs de ces interactions ou liaisons cités précédemment sont utilisées pour former un réseau à une interface. Nous ferons une liste non exhaustive d'interfaces usuellement utilisées ainsi que des techniques de caractérisation qui leur sont associées avant d'étudier les spécificités de l'interface solide-liquide et du microscope à effet tunnel (STM). Les phénomènes décrits précédemment serviront de fondation pour l'étude de l'auto-assemblage de molécules comportant une ou plusieurs porphyrines à l'interface Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)-liquide préalablement synthétisées en solution. Une comparaison des réseaux 2D et 3D sera réalisée.

I.1. Auto-assemblage à l'interface HOPG-liquide : principes et contrôles

I.1.a. Les différentes interfaces

Deux grandes stratégies peuvent être employées pour la construction d'un réseau en deux dimensions nommées « top-down » et « bottom-up ».[3] Le méthode « top-down » permet d'obtenir un composite en deux dimensions à partir d'un édifice initial en trois dimensions. La seconde stratégie consiste à créer le réseau à partir d'une ou plusieurs molécules monomériques. L'utilisation d'interfaces est contenue dans la stratégie « bottom-up ». Ci-après, une liste non exhaustive d'interfaces.[4][5]

a) Liquide-liquide :

Deux solvants non miscibles contenant le ou les précurseurs (en solution) sont mis en contact. À l'interface de ces deux phases liquides se forment des monocouches. Cette stratégie est utilisable pour des assemblages insolubles dans les deux phases et dont les précurseurs sont solubles.

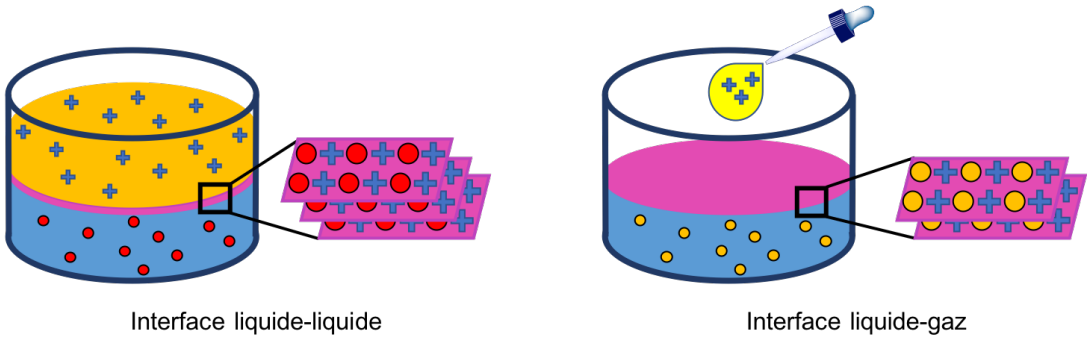


Figure 1. *Interface liquide-liquide et liquide-gaz*

b) Liquide-gaz :

Un ou plusieurs précurseurs dissous dans un solvant très volatil sont placés à la surface d'une phase liquide contenant les éventuels autres précurseurs. La monocouche est formée par évaporation du solvant déposé à la surface.

c) Liquide-gaz ; adaptation balance de Langmuir-Blodgett :

La méthode précédente peut être adaptée en utilisant une balance de Langmuir-Blodgett afin d'obtenir des couches denses. Le principe est le suivant : une fois l'évaporation complète du solvant volatil placé à la surface, l'aire de la surface liquide-gaz est diminuée.

d) Solide-gaz ; Dépôt chimique en phase vapeur (CVD : « Chemical Vapour Deposition » en anglais) :

Le support solide est placé dans un compartiment sous vide et les précurseurs sont vaporisés, en continu, sur ce support. Les couches formées à l'interface solide-gaz présentant peu de défauts possèdent généralement des domaines peu étendus (< 100 nm). Il est important de noter que le support peut aussi être un réactif ou une source de précurseur (exemple : surface Au (111)). Cette méthode, largement utilisée pour la fabrication de composites électroniques de petites tailles, peut être utilisée uniquement avec des précurseurs et des assemblages peu sensibles à la température.

e) Solide-liquide :

Les précurseurs en solution sont déposés à la surface du support. La ou les couches formées à l'interface solide-liquide présentent généralement peu de défauts et les domaines sont plus étendus que ceux formés par CVD. Cette technique permet d'étudier des assemblages peu stables à haute température.

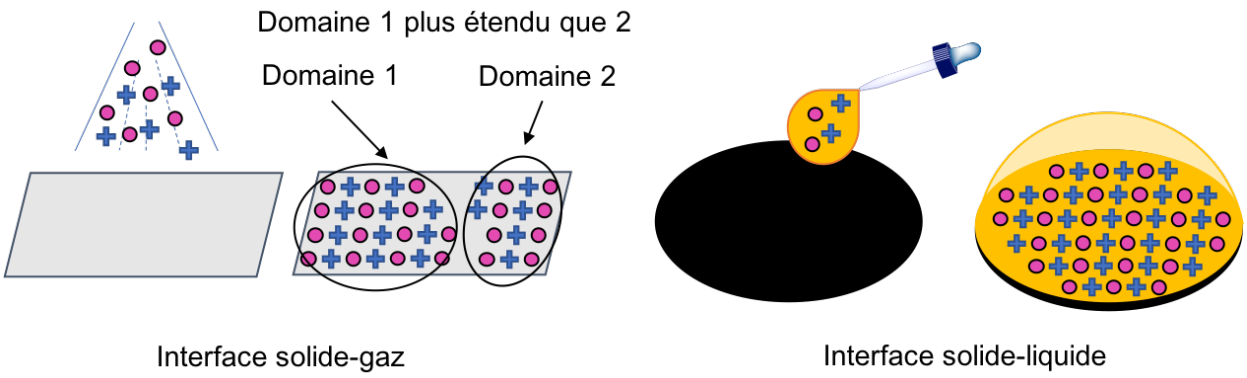


***Figure 2**. Interface solide-gaz et solide-liquide*

I.1.b. Adsorption à l'interface solide-liquide

L'interface solide-liquide étant utilisée dans ce chapitre, nous allons détailler les grands principes de cette technique. L'adsorption chimique et l'adsorption physique sont les deux principales interactions des molécules sur le support solide.

a) Orientation des molécules par rapport à la surface

Les molécules peuvent être orientées parallèlement à la surface en optimisant l'aire de contact avec le support. Cet arrangement est nommé « face-on » (Fig. 3). L'orientation « edge-on » favorise les interactions intermoléculaires faciales par rapport à l'interaction support-molécule. Dans cette dernière disposition, les molécules présentent généralement leur côté le plus long vers la surface.

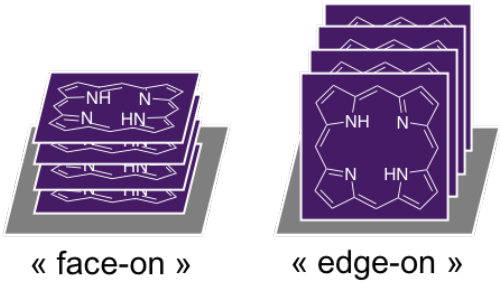


***Figure 3.** Disposition « face-on » et « edge-on »*

b) L'adsorption chimique aussi appelée la chimisorption est la formation de liaisons fortes entre le support et les molécules.[6][7]

En général la formation d'assemblage par chimisorption nécessite des supports réactifs tels que les surfaces métalliques, les surfaces d'oxyde métallique, de silicium et d'oxyde de silice.[8][9] Les liaisons formées peuvent être covalentes ou ioniques. À la surface du support, est formée une monocouche usuellement stable thermodynamiquement. Les molécules ainsi chimisorbées sont souvent perpendiculaires au support.[10][11] L'organisation 2D formée dépend, d'une part de l'adsorption chimique, et d'autre part des éventuelles interactions faibles présentes dans le système.[12][13][14] Afin de réagir avec le substrat, dans le cas de formation d'assemblage à l'interface solide-liquide, les molécules se déplacent vers la surface par diffusion et convection. Ainsi, la densité et la taille des domaines sont fonctions des conditions employées ; température, concentration, pression, etc. La cinétique de réaction de chimisorption est également dépendante des conditions énoncées précédemment. Par exemple, à faible concentration et à basse température, un arrangement lent sera favorisé créant des domaines étendus avec peu de défauts. En augmentant la concentration et la température, des domaines moins étendus

présentant généralement plus de défauts seront observés. Les réactions seront aussi plus rapides et l'achèvement de la formation du réseau nécessitera moins de temps.

c) La physisorption ou l'adsorption physique est la création d'interactions faibles entre les molécules et la surface.[15]

Les interactions peuvent être de type van der Waals, électrostatiques π-π, dipôle-dipôle ou liaisons hydrogène.[16] La physisorption à l'interface solide-liquide permet d'étudier les réseaux de molécules formés par auto-assemblage. L'utilisation d'une surface plane telle que HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) est préférée afin d'obtenir des assemblages présentant peu de défauts. Les chaines lipophiles longues, présentes sur certaines molécules, s'alignent de manière quasiment parallèle avec le support.[17] Cette utilisation de chaines carbonées permettant la physisorption des molécules sur la surface est très largement utilisée avec les surfaces HOPG. Les molécules aromatiques possédant de nombreux électrons π et présentant une relative planéité s'adsorbent également aisément sur une surface plane également riche en électrons telle que HOPG.[18][19][20] Les liaisons hydrogène et les liaisons de coordination sont généralement plus fortes et présentent l'avantage majeur d'être directionnelles. Ainsi, l'ajout et le positionnement de fonctions permettant les liaisons hydrogène influencent drastiquement l'arrangement des molécules à l'interface.[21][22][23] La combinaison de différents types d'interaction est fréquente en particulier lors d'assemblages multi-composants.[24] Adisoejoso *et al* ont étudié l'auto-assemblage à l'interface HOPG-1-acide octanoïque de mélanges comportant jusqu'à quatre composés.[25] Dans cet exemple, les liaisons hydrogène, les interactions π-π et les interactions de van der Waals ont été utilisées pour construire les réseaux cristallins 2D. Le motif du réseau est fonction du nombre de composés mis en jeu.

La figure 4 représente partiellement l'assemblage des quatre molécules à l'interface. Le composé bisDBA-C_{12} seul forme un réseau compact où toutes les chaines alkyles sont disposées parallèlement. En présence de l'acide isophtalique (en rouge), le bisDBA-C_{12} (en noir) se positionne comme décrit dans la figure 4. L'acide isophtalique se dispose en hexagone par liaisons hydrogène. La taille de la cavité formée sied au coronène (en vert). Quatre des chaines alkyles des bisDBA-C_{12} se positionnent autour des hexagones formés par les acides. Les deux autres se placent de façon à optimiser les interactions de van der Waals formant une cavité de taille idéale pour le triphénylène (en bleu).

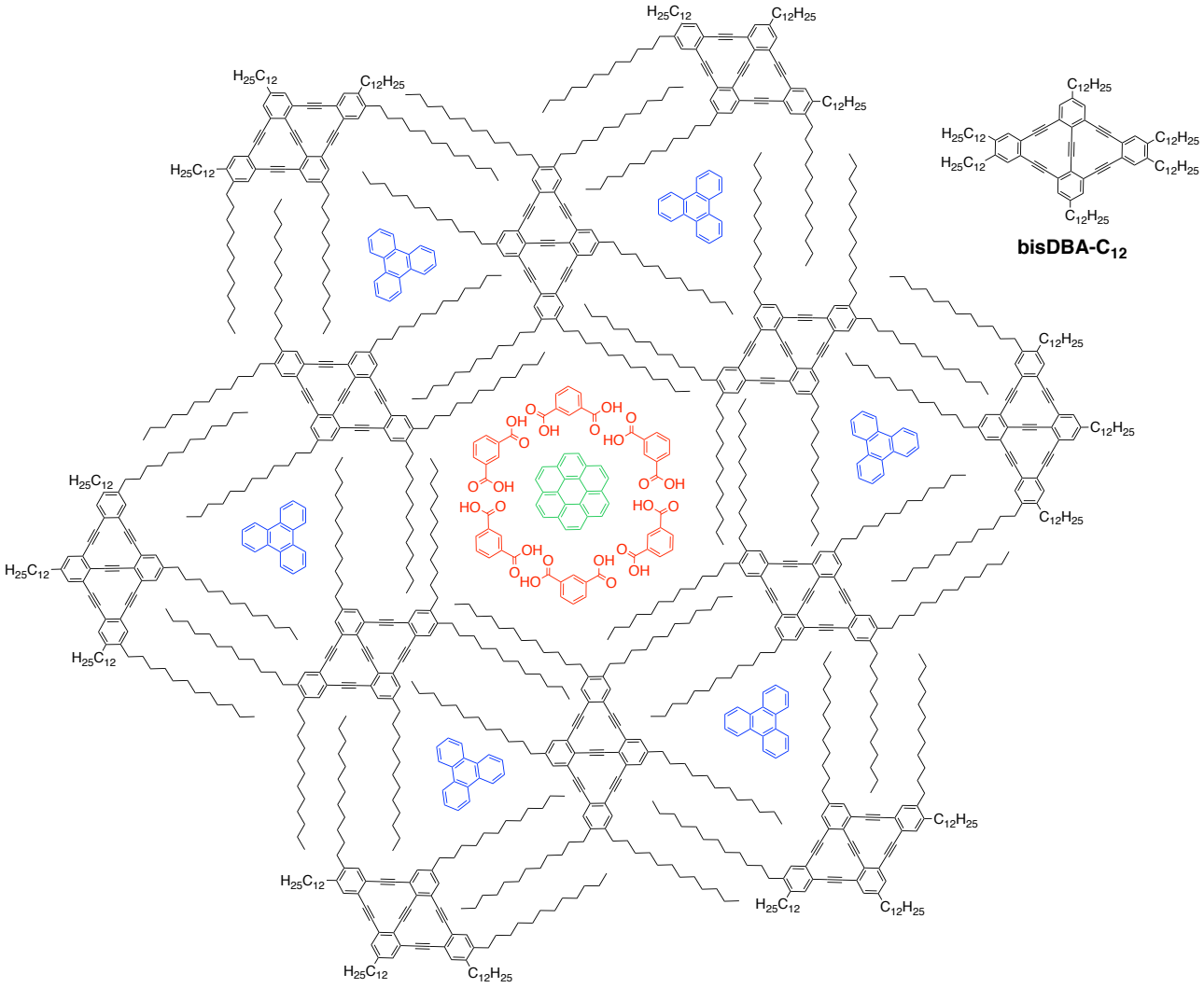


Figure 4. *Représentation partielle de l'assemblage du mélange acide isophtalique (rouge), bisDBA-C_{12} (noir), coronène (vert) et triphénylène (bleu) à l'interface HOPG-1-acide octanoïque*[25]

I.1.c. Physisorption : thermodynamique et cinétique à l'interface solide-liquide[26][27]

À l'image de la croissance cristalline 3D où le nucléon sert de support à la prolongation du réseau, la croissance du réseau 2D sera soutenue par la surface utilisée. Les molécules, apportées sous forme de soluté au système, se déplacent par diffusion et convection vers l'interface pour alimenter l'assemblage en construction. À la différence de la chimisorption qui immobilise les molécules sur le substrat, la physisorption présente des forces d'interaction beaucoup plus faibles. Ainsi, les molécules s'adsorbent pour participer à l'arrangement et se désorbent pour se retrouver en solution. Ce processus dynamique d'adsorption et de désorption est continu, de manière homogène dans le système. C'est un équilibre qui possède une constante variable selon le système. Elle est dépendante notamment des molécules, du solvant, du support, de la température ainsi que de la pression.[28][29] Aussi, plus la molécule aura de l'affinité avec la surface, par exemple avec la présence de nombreuses chaines alkyles pour une surface HOPG, plus

l'adsorption sera favorisée et les molécules seront moins mobiles. Cette dynamique d'adsorption et de désorption permet un réarrangement et les éventuelles erreurs commises dans le réseau sont réparées. La création de domaines étendus présentant peu de défauts sera alors favorisée par ce dynamisme. En contrepartie, les assemblages formés à l'interface sont parfois peu stables entrainant des difficultés de visualisation. Les appareillages usuellement utilisés pour la visualisation des assemblages à l'interface solide-liquide sont les microscopes à sonde locale tels que le microscope à force atomique et le microscope à effet de tunnel. Ces techniques peuvent perturber ou détruire l'organisation formée lorsque l'équilibre est trop rapide. Les molécules doivent être confectionnées avec minutie afin d'obtenir une constante d'affinité avec le support ni trop forte ni trop faible si l'on souhaite créer un réseau sans défauts avec des domaines étendus et suffisamment stables pour être visualisés. Une affinité trop forte avec le support fixerait les molécules sur la surface créant de nombreux domaines avec beaucoup de défauts. À l'opposé, une affinité trop faible engendrerait soit, aucune adsorption à la surface soit, la création d'assemblages instables aux passages de la pointe STM.

I.1.d. Physisorption : effets du solvant sur l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide

Un choix judicieux de solvant peut permettre de contrôler l'assemblage formé à l'interface solide-liquide. Les critères pratiques de sélection du solvant sont la non réactivité chimique de ce dernier avec les molécules et le support, la faible tension de surface et la solubilité des molécules. Par exemple, l'adsorption (ou non) du solvant sur la surface, sa polarité et sa viscosité peuvent déterminer l'organisation à l'interface.[30][31][32] La viscosité du solvant affecte la mobilité des molécules en solution et par conséquent la dynamique d'adsorption et de désorption à l'interface. La co-adsorption du solvant avec la molécule sur le support, dépendante de l'affinité du solvant avec la surface, affecte drastiquement l'assemblage obtenu.[33] À titre d'exemple, Gatti *et al* ont étudié l'influence du solvant sur l'auto-assemblage du 2,4,6-tris(4-bromophényl)-1,3,5-triazine (TBPT) à l'interface HOPG-solvant. Un réseau rectangulaire, d'une aire d'environ 3.5 nm^2, composé de TBPT, est formé à l'interface HOPG-phényloctane.[34] À l'interface HOPG-acide heptanoïque, le solvant est co-adsorbé avec le TBPT formant un réseau en forme de losange d'une aire d'environ 6.3 nm^2 (Fig. 5).

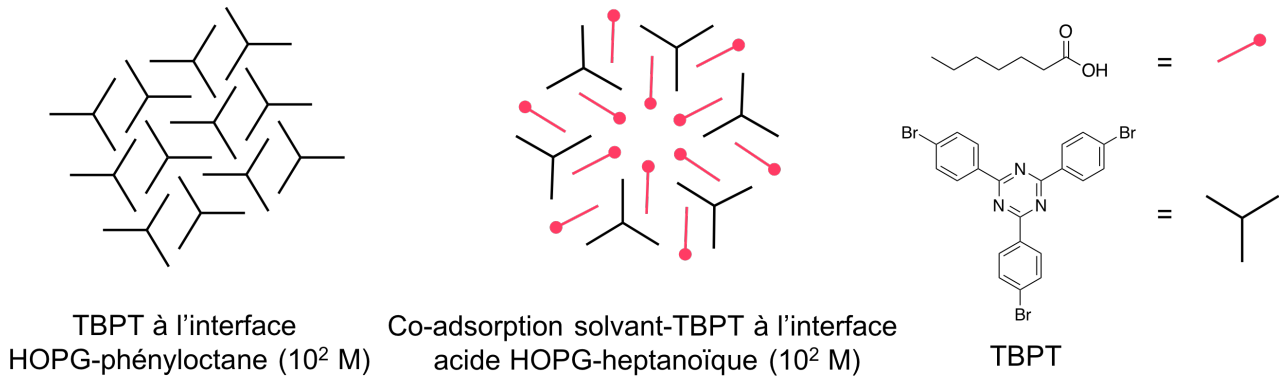


Figure 5. *Exemple d'effet du solvant sur l'organisation à l'interface HOPG- solvant*[34]

En fonction des molécules étudiées, la polarité du solvant influence l'auto-organisation des composés à l'interface. Cet effet est particulièrement observé lors de l'étude de molécules possédant un groupement permettant de faire des liaisons hydrogène tels que les acides carboxyliques ou les alcools. Ainsi, l'organisation peut être contrôlée par le solvant car les liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle sont sensibles à la polarité de l'environnement. À noter que la polarité du solvant influence également l'affinité HOPG-molécules.[35][36]

I.1.e. Physisorption : effets de la concentration sur l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide

La phase liquide joue le rôle de réservoir à molécules lors de l'étude de l'assemblage de composés à l'interface solide-liquide. La concentration des molécules en solution influence l'étendue des domaines formés à l'interface.[37] Un plus grand nombre de nucléons est formé initialement à l'interface pour des concentrations plus élevées. La vitesse de la phase de propagation étant homogène, les domaines sont moins étendus à haute concentration. La concentration permet également de diversifier le réseau de l'auto-assemblage. Il a été démontré que plus la concentration est élevée plus le réseau est dense.[38] Un réseau peu compact est alors privilégié à faible concentration. Les constantes de réseau généralement notées *a*, *b* et γ sont alors grandes.[39] Dans certains cas, ce phénomène s'explique par la compétition entre plusieurs interactions intermoléculaires, chacune étant prédominante à une plage de concentration donnée. À noter que les plages de concentration varient en fonction des molécules étudiées.

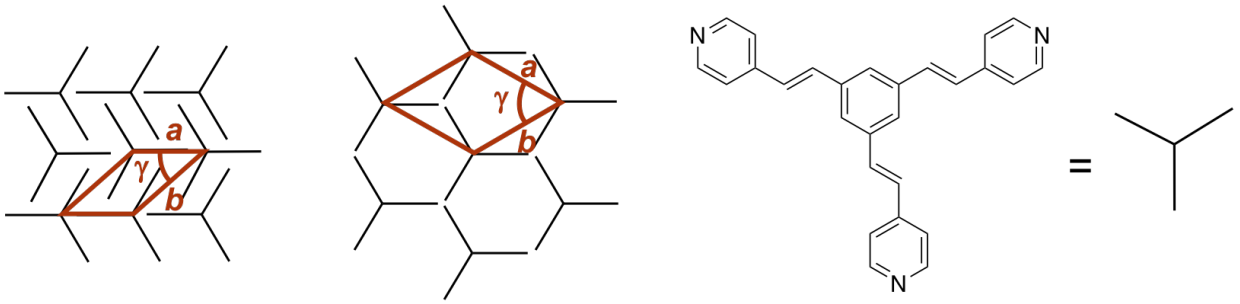


Figure 6. *Effet de la concentration sur l'organisation à l'interface HOPG-phényloctane*[40]

À titre d'exemple, El Garah *et al* ont étudié la forme des réseaux en fonction de la concentration pour la molécule 1,3,5-tris((E)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzène, à l'interface HOPG-phényloctane.[40] En travaillant à des concentrations comprises entre 50 - 150 μM, un réseau poreux et peu dense est obtenu alors que pour des concentrations d'environ 200 et 300 μM le réseau est compact (Fig. 6).

I.1.f. HOPG : particularités, avantages et inconvénients

Les surfaces d'or (Au (111)) et de graphite (HOPG) sont les supports les plus fréquemment utilisés pour des études d'auto-assemblage à l'interface solide-liquide. Ces surfaces sont conductrices ou semi-conductrices, ce qui permet de faire des analyses avec des microscopes à effet tunnel (STM). Le support Au (111) permet, d'une part, des interactions métalliques de type métal-métal ou métal-ligand avec les composés et présente, d'autre part, une réactivité avec certains groupements.[41] La constante de réseau de ce support Au (111) est de 0,288 nm ce qui est plus élevé que celle du support HOPG (0,246 nm). Ainsi, les alcanes ont une affinité moins forte avec la surface Au (111) qu'avec la surface HOPG.[42]

Le support HOPG possédant un système aromatique extrêmement étendu, les interactions avec des systèmes conjugués sont favorisées. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons une surface de HOPG, apolaire, d'une haute pureté, hautement orientée, peu réactive et dont la constante de réseau est adaptée pour l'utilisation de chaines lipophiles. Cette surface étant très plane, elle favorise la formation de domaines d'assemblages étendus présentant peu de défauts. De plus, d'un point de vue pratique, cette surface est facile à utiliser et à nettoyer.

I.2. Microscopie de balayage à effet tunnel[43]

Le microscope à effet tunnel, ou « Scanning Tunneling Microscope » (STM) en anglais, mis au point par Binnig et Rohrer en 1981,[44] a fait l'objet du prix Nobel de physique en 1986. Cet appareil permet d'une part, de manipuler des objets de taille nanométrique (atomes, molécules) par déplacements latéraux ou transferts verticaux,[45][46] et d'autre part, d'obtenir des informations sur l'arrangement spatial et sur la structure électronique des molécules.[47] La pointe conductrice peut également être utilisée pour induire des réactions.[48] La STM est notamment utilisée dans des domaines variés tels que l'étude des surfaces, la biochimie et la chimie supramoléculaire. C'est une méthode de choix pour l'étude de la physisorption des molécules à l'interface solide-liquide.

La STM consiste à parcourir de long en large une surface (semi)conductrice à l'aide d'une pointe conductrice de taille nanométrique. La pointe est placée très proche de la surface (quelques nanomètres) sans entrer en contact avec celle-ci. Un système piézoélectrique est utilisé afin de contrôler l'approche de la pointe vers la surface. En physique classique, la distance entre les objets conducteurs représente une barrière infranchissable pour les électrons. C'est pourquoi cette technique repose sur la physique quantique. En effet, l'électron étant un objet quantique, il y a une probabilité non nulle qu'il passe de la surface à la pointe et inversement. C'est ce que l'on appelle l'effet tunnel. L'application d'une tension entre la pointe et la surface induit la création d'un courant entre les deux systèmes conducteurs. La présence, entre la pointe et la surface, de molécules possédant une forte densité électronique modifie la valeur de ce courant. Il est alors possible de détecter les molécules adsorbées sur la surface. Deux modes peuvent ensuite être exploités :

- La distance entre la pointe et la surface est fixée et la fluctuation du courant est enregistrée,
- La courant est maintenu constant et la variation de la distance entre les deux objets conducteurs est mesurée. Ce second mode est le plus fréquemment utilisé.

En utilisant le second mode, la pointe scanne la surface ligne par ligne en ajustant la distance à l'aide du système piézoélectrique afin d'obtenir une image.

En résumé, cette technique nécessite :

- Une pointe conductrice de taille nanométrique généralement constituée d'un mélange de platine et iridium ou de tungstène,
- Une surface (semi)conductrice par exemple HOPG servant de support pour les molécules,
- Un système piézoélectrique contrôlant l'approche de la pointe vers la surface et la distance entre les deux objets conducteurs ,
- Un système numérique permettant le scan de la surface et traduisant les données recueillies et images.

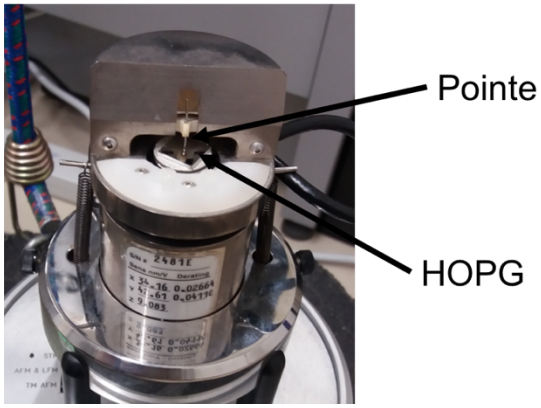


Figure 7. *Appareil STM*

Les parties lumineuses/claires des images STM représentent les zones de fortes densités électroniques, ce qui est le cas des systèmes aromatiques.

Dans ce chapitre, la synthèse de porphyrines conçues pour s'auto-assembler à l'interface HOPG-solvant sera décrite. Une étude de l'organisation des molécules à l'interface sera réalisée par STM. Puis, dans un premier temps, nous comparerons les cristaux 2D et 3D obtenus pour des porphyrines hautement symétriques et nous étudierons l'effet de solvant sur les réseaux 2D. Et dans un second temps, nous discuterons de l'organisation, à l'interface, de molécules possédant plusieurs unités porphyriniques.

II. Étude de l'auto-assemblage de porphyrines hautement symétriques à l'interface HOPG-solvant

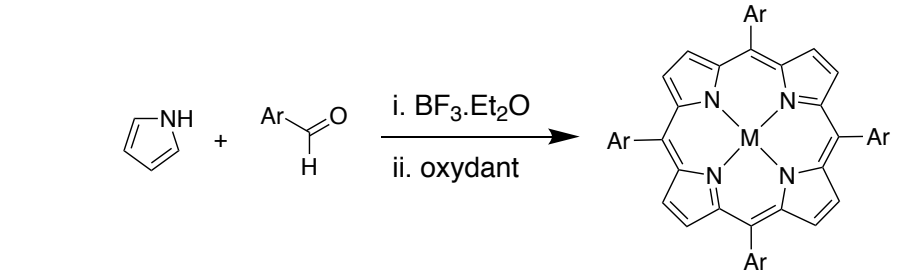
II.1. Conception et synthèse

À l'interface solide-liquide, les porphyrines peuvent principalement s'auto-assembler en deux types d'arrangements : « face-on » et « edge-on » (cf. I.1.b).

L'organisation « edge-on », particulièrement intéressante pour le transport de charge, peut notamment être obtenue par chimisorption en choisissant judicieusement les substituants et la surface.[49] Par exemple, l'utilisation de fonctions comportant des atomes de soufre favorise cet arrangement avec une surface Au (111). Pour une surface de HOPG, les interactions de type π-π stacking inter-porphyrines contribuent largement à obtenir un arrangement de type « edge-on ».[50][51] Les interactions entre les centres métalliques des porphyrines ou les liaisons de coordination entre un ligand et les cations métalliques internes favorisent également cette organisation.[52]

La taille des chaines lipophiles en position *meso* permet également de contrôler l'arrangement.[53] L'organisation « face-on » est prédominante pour les chaines alkyles longues alors que des chaines courtes permet un auto-assemblage « edge-on ».[54]-[58] Cette organisation « face-on » est observée pour les porphyrines portant des groupements éthylènes en position β.[59] La possibilité de liaisons hydrogène entre les porphyrines favorise aussi l'arrangement de type « face-on ».[55][60][61][62]

Afin de favoriser un arrangement « face-on » les positions *meso* des porphyrines étudiées dans cette partie portent des chaines alkyles ou alkoxys composées d'au moins 12 atomes de carbone.



Ar = $-OC_{12}H_{25}$ M = H_2 **M-4a** M = Ni **M-4b**

Ar = $-C_{12}H_{25}$ M = H_2 **M-6a** M = Ni **M-6b**

Ar = $-OC_{18}H_{37}$ M = H_2 **M-5a** M = Ni **M-5b**

Ar = $-C_{18}H_{37}$ M = H_2 **M-7a** M = Ni **M-7b**

Schéma 1. *Synthèse des porphyrines **M-4**, **M-5**, **M-6** et **M-7***

Huit 5,10,15,20-tétrakis(aryl)-porphyrines ont été synthétisées par condensation d'un benzaldéhyde substitué avec du pyrrole (Sch. 1).[63][64] Le 4-(dodécyl**oxy**)benzaldéhyde et le 4-(octadécyl**oxy**)benzaldéhyde ont été synthétisés en suivant une procédure similaire à celle décrite par Gray et Jones.[65]

Le 4-dodécylbenzaldéhyde et le 4-octadécylbenzaldéhyde sont obtenus par réduction du nitrile correspondant à l'aide de l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H).[66] La synthèse du 4-dodécylbenzonitrile et du 4-octadécylbenzonitrile est réalisée par réaction du bromure de dodécyl magnésium ou du bromure d'octadécyl magnésium sur le 4-chlorobenzonitrile en présence d'acétylacétonate de Fer(III) (Sch. 2).[67]

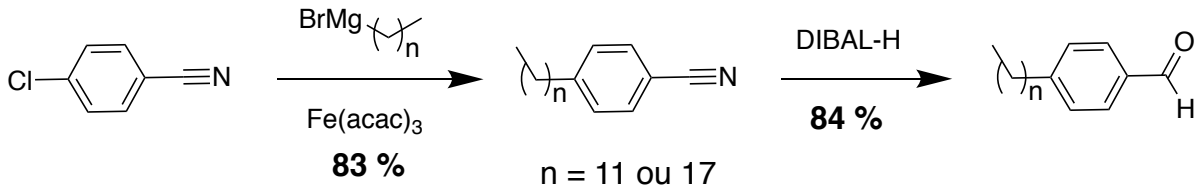


Schéma 2. *Synthèse du dodécylbenzaldéhyde et de l'octadécylbenzaldéhyde*

Des monocristaux de grandes tailles ont été obtenus pour les porphyrines **M-4a**, **M-4b**, **M-5a** et **M-5b** (Fig 8). La diffusion liquide-liquide (chloroforme-méthanol) a permis d'obtenir des monocristaux de **M-4b** et la diffusion liquide-vapeur (chlorobenzène-méthanol) a été employée pour les autres molécules. Les structures 3D de ces molécules ont été obtenues par diffraction des rayons X.

Pour les métalloporphyrines **M-4b** et **M-5b**, la géométrie du cation métallique est plan-carré avec des distances Ni-N d'environ 1,96 Å. Pour chaque molécule, les quatre chaines et le noyau porphyriniques sont approximativement dans un même plan. Deux des chaines opposées sont totalement dépliées dans l'axe C_5-Ni-C_{15} où C_5 et C_{15} sont les atomes de carbone en position 5 et 15. Les deux autres chaines sont repliées dans des directions opposées dessinant une courbure (Fig. 9). Cette organisation des porphyrines où deux des chaines lipophiles effectuent une courbure sera nommée **type C** (type courbé).

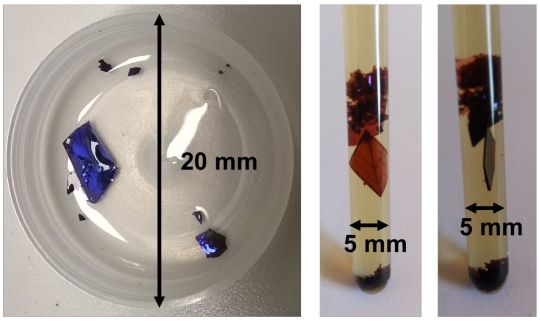


Figure 8. *Photographies des monocristaux des porphyrines **M-4a** et **M-4b***

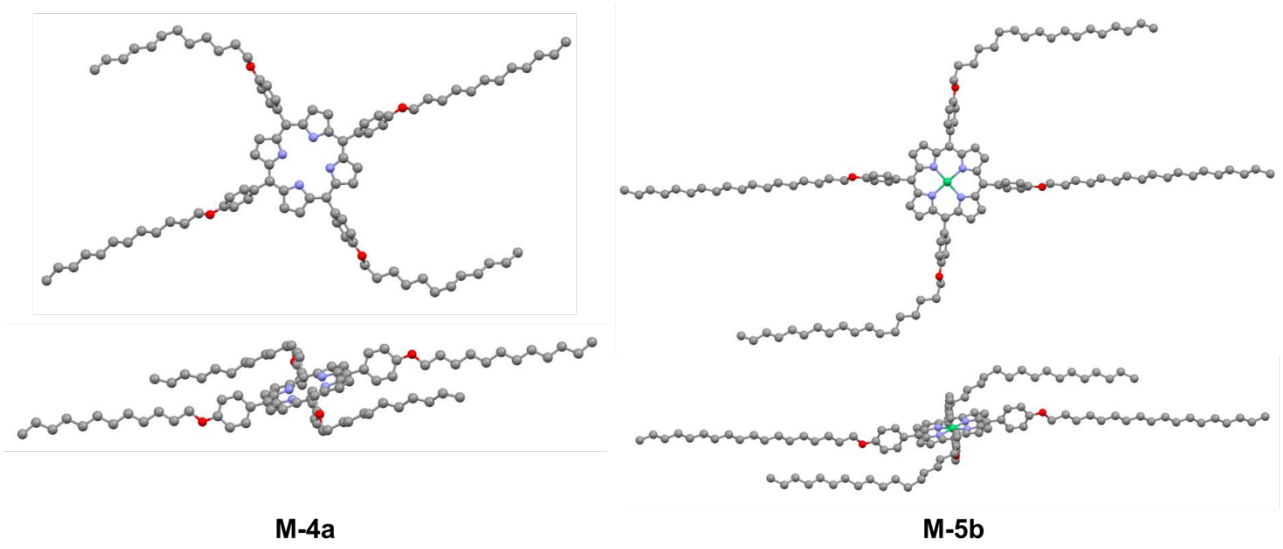


***Figure 9**. Structures par diffraction des rayons X des molécules **M-4a** et **M-5b**, deux vues quasi-perpendiculaires*

Des liaisons intermoléculaires de faible intensité de type CH-π aromatiques sont observées entre un des atomes d'hydrogène du groupe CH_3 de la chaine alkoxy et l'atome de carbone positionné en *para* du groupe *meso*-phényle (Fig. 10). Des liaisons de van der Waals intermoléculaires sont présentes entre les chaines carbonées (Fig. 10). Les porphyrines sont organisées sur un plan de manière à intercaler leurs chaines alkoxys pour former une couche. Des cavités sont formées dû à la courbure des deux chaines (Fig. 11). Ces cavités sont comblées par une molécule de solvant (chlorobenzène ou chloroforme) (Fig. 10).

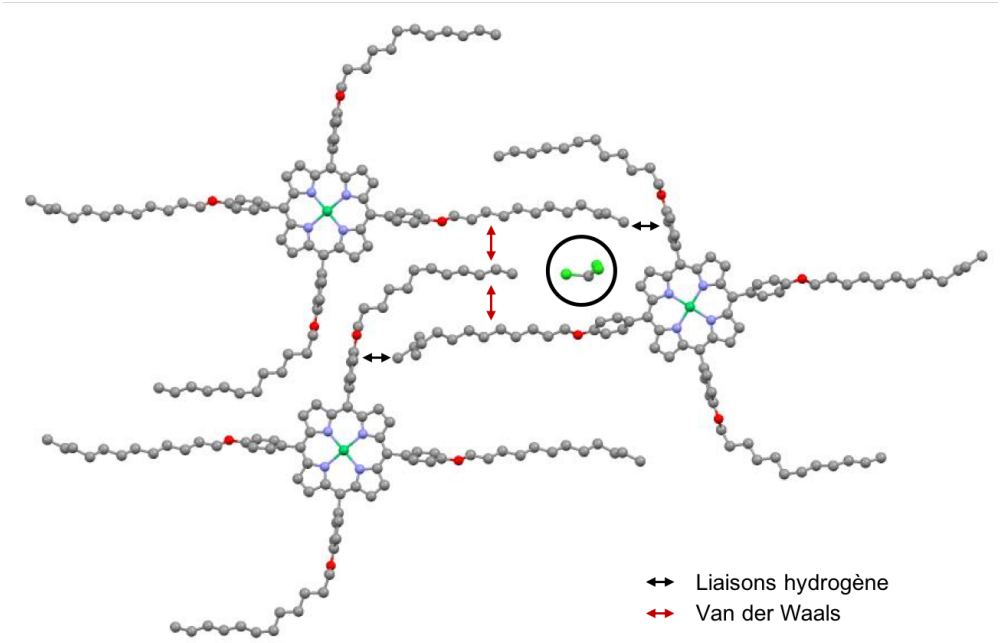


Figure 10.** Interactions intermoléculaires et cavité comblée par une molécule de solvant, ici chloroforme pour **M-4b

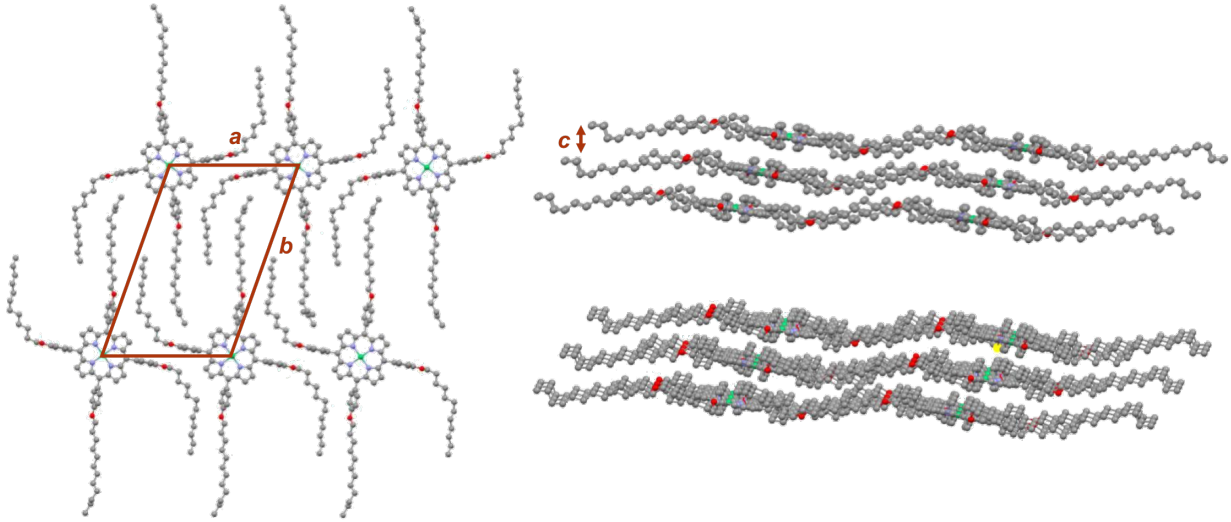


Figure 11. *Couche formée par interactions faibles (gauche), visualisation de plusieurs couches (droite), porphyrine* ***M-4b***

Des attractions électrostatiques provoquent des interactions intermoléculaires de type CH-π entre les phényles et le corps porphyrinique de la molécule de dessus. Les molécules s'organisent alors en couches décalées les unes par rapport aux autres (Fig. 12).

Les constantes de réseau 3D des molécules **M-4a**, **M-4b**, **M-5a** et **M-5b** sont répertoriées dans le tableau 1. Les constantes sont similaires pour les molécules **M-4a** et **M-4b** car le cation métallique n'influence pas l'arrangement dans ce cas-ci. La même observation peut être faite pour les molécules **M-5a** et **M-5b**. La valeur *b* de **M-5a** et **M-5b** est supérieure à celle de **M-4a** et **M-4b** car le nombre d'atomes de carbones des chaines alkoxys est différents. La distance entre les porphyrines (valeur *a*) situées sur la même ligne est constante car la courbure des chaines s'effectue toujours sur les 6 premiers atomes de carbone des chaines alkoxys. L'espacement (valeur *c*) entre les couches est identique.

Tableau 1. *Constantes de réseau 3D de* ***M-4a***, ***M-4b***, ***M-5a*** *et* ***M-5b***

	***a* (nm)**	***b* (nm)**	***c* (nm)**	**α (deg)**	**β (deg)**	**γ (deg)**	**V (nm³)**
M-4a	1,90	2,43	1,00	90,0	91,0	90,0	4,621
M-4b	1,88	2,30	1,03	90,0	90,1	90,0	4,467
M-5a	1,99	2,97	0,97	90,0	98,6	90,0	5,698
M-5b	1,89	3,10	0,99	90,0	98,9	90,0	5,743

L'étude de ces structures nous ont été d'une grande utilité pour la suite d'autant plus que très peu de structures par diffractions des rayons X sont répertoriées pour de telles molécules. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir des monocristaux suffisamment stables et de tailles raisonnables.

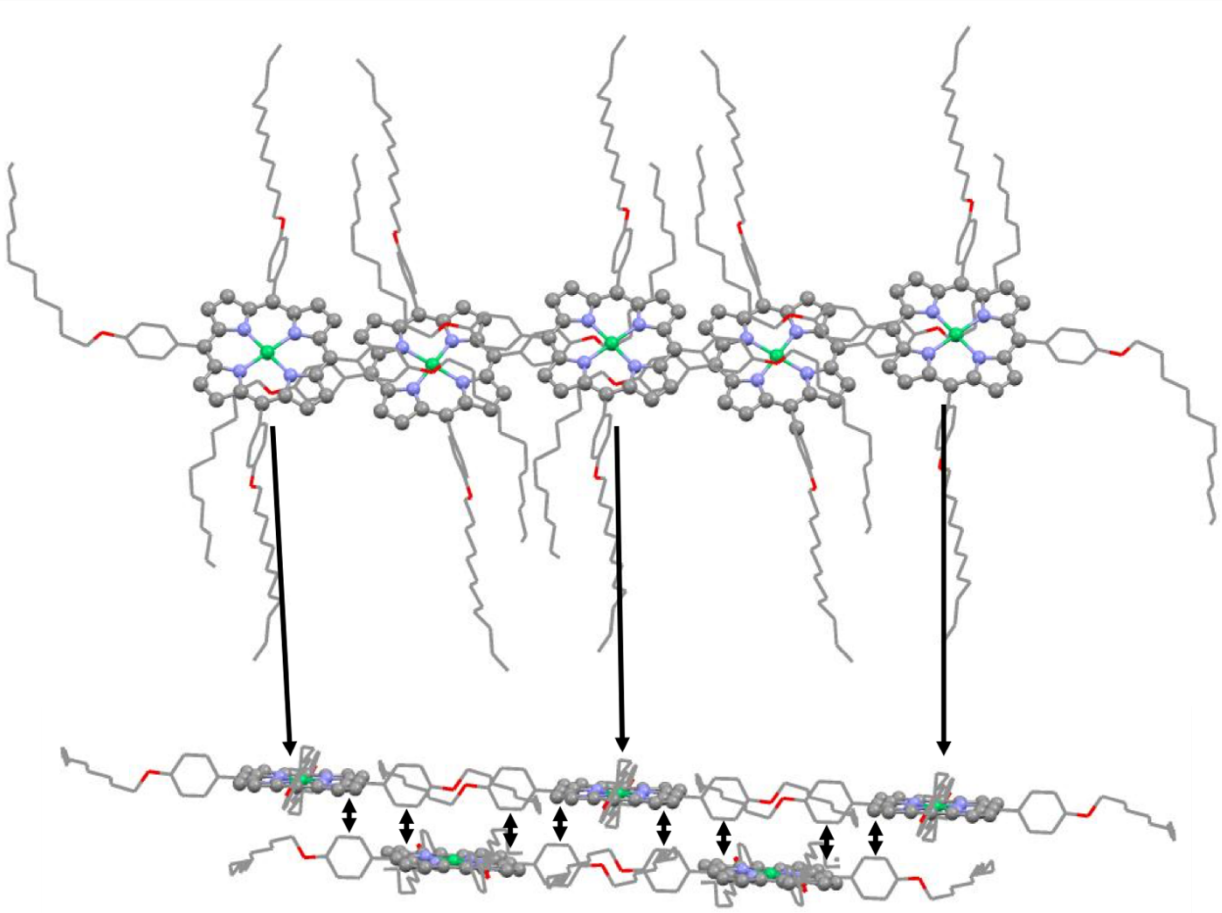


Figure 12. *Interaction entre le corps porphyrinique et le phényle de* ***M-4b****, couches décalées, deux vues orthogonales*

II.2. Contrôle de l'organisation à l'interface : comparaison des réseaux 3D et 2D

Les porphyrines **M-4a**, **M-4b**, **M-5a**, **M-5b**, **M-6b**, **M-7a** et **M-7b** ont été déposées sur une surface de HOPG. Les assemblages formés à l'interface HOPG-solvant ont été visualisés par STM. Ces études ont été réalisées lors de mes déplacements à Tsukuba (Japon) dans les laboratoires de l'Institut National « Advanced Industrial Science and Technology » (AIST) sous la tutelle de Y. Kikkawa et avec le soutien de M. Nagasaki.

II.2.a. État de l'art de l'auto-assemblage des *meso*-tétra(alkoxyaryl)porphyrines à l'interface HOPG-phényloctane

Plusieurs porphyrines portant des groupements *para*-alkoxyphényles en position *meso*, similaires aux molécules **M-4a** et **M-5a** ont été analysées par STM à l'interface HOPG-phényloctane, notamment par les équipes de Shimizu et Bai.[56][68][69][70] Des images STM ont été obtenues pour

des chaines comportant entre 14 et 20 atomes de carbone. Le même arrangement a été observé pour chacun des composés. Les porphyrines sont organisées « face-on » par rapport au support HOPG. Elles sont positionnées côte à côte pour former des lignes. Les chaines lipophiles sont parallèles entre elles. D'une ligne à l'autre, les molécules sont décalées les unes par rapport aux autres, permettant aux chaines carbonées de s'intercaler (Fig. 13). Cette disposition favorise les interactions de type π-stacking entre le corps porphyrinique et la surface, les interactions faibles entre les chaines alkoxys et les interactions entre le support et les chaines. Un tel arrangement, où les chaines alkyles sont strictement parallèles et que l'on nommera **type P** (type parallèle), est attendue pour nos porphyrines à l'interface HOPG-phényloctane. Il est intéressant de noter que cette organisation 2D est complètement différente de celle en 3D.

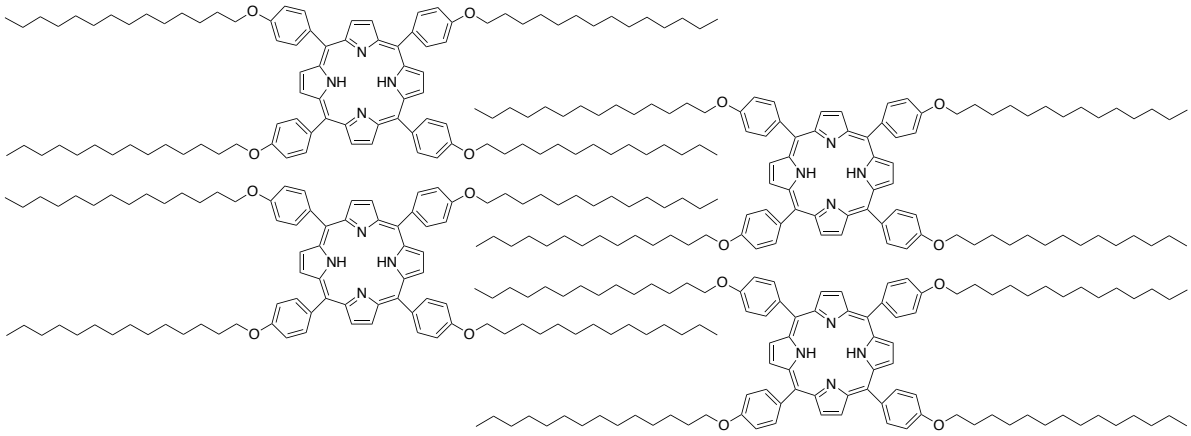


Figure 13. Organisation des molécules de type *meso*-tétra(alkoxyaryl)porphyrines à l'interface HOPG-phényloctane[56][68][69][70]

II.2.b. Interface HOPG-phényloctane

Les premières études de nos porphyrines ont été conduites à l'interface HOPG-phényloctane avec des concentrations inférieures à 1 mM. Toutes les molécules **M-4a**, **M-4b**, **M-5a**, **M-5b**, **M-6b**, **M-7a** et **M-7b** s'organisent de la même manière et de façon identique à celles de la littérature, c'est à dire en **type P** (cf. II.2a).

Quelques images STM ont été reportées en figure 14. Les corps porphyriniques des molécules, que l'on observe nettement en jaune sur les images, s'adsorbent sur la surface de HOPG et se positionnent les uns à côté des autres. Les chaines alkoxys, situées entre les lignes parallèles formées par les corps porphyriniques, s'intercalent parallèlement entre elles et interagissent les unes avec les autres. Ainsi, les porphyrines sont décalées d'une ligne à l'autre. En fonction de la longueur des chaines alkoxys, l'espacement entre les lignes porphyriniques est différent.

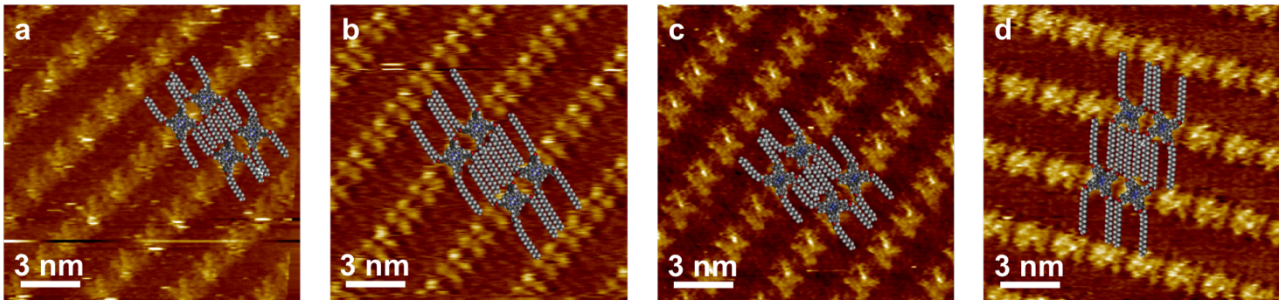


Figure 14. *Images STM of a)* ***M-4b*** *(I = 1,0 pA, V = -718 mV) b)* ***M-5b*** *(I = 2,0 pA, V = -600 mV) c)* ***M-4a*** *(I = 1,3 pA, V = -877 mV) d)* ***M-5a*** *(I = 2,0 pA, V = -904mV) à l'interface HOPG-phényloctane, concentration < 1mM, avec modélisations.*

Ce réseau cristallin 2D (**type P**) présente deux différences majeures avec le réseau 3D (**type C**) obtenu à l'état solide :

- Les chaines alkoxys ne présentent pas de courbure (2D) ,
- Il n'y a pas de solvant inséré dans l'espace (2D).

Nous verrons par la suite que ces deux résultats peuvent être liés.

Cependant, Plamont *et al* ainsi que Chin et *al* ont obtenu un arrangement cristallin 2D très proche de celui que nous avons obtenu dans les cristaux 3D de nos molécules.[58][71] Cette organisation de **type C** est retrouvée dans le cas des 5,10,15,20-tétrakis(alkyl)-porphyrine. Les chaines alkyles en position *meso* comportent entre 13 et 16 atomes de carbones. L'absence des groupements phényles entre la porphyrine et les chaines carbonées est la principale différence structurale avec les nôtres. Leurs *meso*-tétra(alkyl)porphyrines s'adsorbent « face-on » sur le support HOPG. Comme précédemment, les molécules se positionnent côte à côte formant des lignes parallèles de molécules. En revanche, deux des chaines carbonées se situent dans la prolongation de l'axe C_5-NH-NH-C_{10}, et les deux autres chaines alkyles effectuent une courbure chacune dans une direction opposée, de façon très similaire à l'arrangement 3D de **M-4a**, par exemple. Ainsi l'organisation à l'interface HOPG-phényloctane de *meso*-tétra(alkyl)porphyrines (**type C**) et *meso*-tétra(alkylphényl)porphyrines (**type P**) est très différente. Il est alors évident que le groupement phényle joue en rôle essentiel lors de l'adsorption. Pour diminuer l'encombrement stérique entre le noyau porphyrinique et le groupement phényle ce dernier se place naturellement perpendiculairement à la porphyrine. Ceci n'est pas gênant dans un cristal 3D mais introduit des contraintes, une fois la molécule adsorbée sur une surface.

À nouveau, nous pouvons discuter des constantes de réseau 2D. Les constantes des molécules **M-4a** et **M-4b** sont proches (tableau 2). La même observation peut être faite pour les molécules **M-5a** et **M-5b**. Une fois de plus, le cation métallique influence peu l'arrangement. La valeur *a* et l'angle γ entre les deux vecteurs est similaires pour les 4 molécules. En revanche, la valeur *b, distance entre deux lignes,* est nettement plus élevée pour **M-5a** et **M-5b** que pour **M-4a** et **M-4b**, résultant de la différence du nombre d'atomes de carbones des chaines.

Tableau 2. *Constantes de réseau à l'interface phényloctane-HOPG de* ***M-4a, M-4b, M-5a*** *et* ***M-5b***

	a **(nm)**	***b*** **(nm)**	**γ (deg)**	***A*** **(nm²)**
M-4a	1,82 ± 0,04	3,06 ± 0,12	77 ± 2	5,23 ± 0,55
M-4b	1,87 ± 0,14	2,96 ± 0,15	78 ± 5	5,42 ± 0,61
M-5a	1,89 ± 0,10	3,60 ± 0,16	85 ± 3	6,84± 0,50
M-5b	1,90 ± 0,10	3,60 ± 0,23	82 ± 4	6,74 ± 0,60

Puisqu'à l'état cristallin 3D, les molécules se situent dans un plan, nous pouvons comparer les constantes des réseaux 3D (tableau 1, cf. II.1) et 2D. Nous remarquons que les valeurs *a*, distance entre deux porphyrines, sont identiques. Cela signifie que l'espacement est identique entre les porphyrines situées sur la même ligne. Ainsi, l'arrangement des chaines n'influence pas cette distance. En revanche, la valeur *b*, distance entre deux lignes, est affectée d'une dimension à l'autre. Ce phénomène peut être attribué à la différence de positionnement des chaines alkoxys et à la présence de molécules de solvant co-cristallisées dans le réseau cristallin 3D.

Les arrangements 2D et 3D présentent quelques similitudes, bien que deux différences majeures soient observées (présence d'une courbure des chaines lipophiles et co-adsorption du solvant). Dans la prochaine partie, nous décrirons l'obtention d'une organisation 2D de **type C**, similaire à l'organisation 3D (**type C**). Plusieurs conditions expérimentales peuvent être modulées afin de contrôler l'organisation à l'interface solide-liquide : température, pression, concentration, support, solvant, etc. Il semblerait que le solvant joue un rôle lors de l'auto-assemblage de nos molécules. Nous avons alors fait varier ce paramètre.

II.2.c. Interface HOPG-acide octanoïque

Si la présence de solvant joue un rôle dans les caractéristiques 3D de la maille cristalline, il est envisageable de choisir un solvant qui jouerait un rôle similaire dans un arrangement 2D. Le groupe de Wang a étudié l'auto-assemblage de la 5,10,15,20-tétrakis(4-tétradécylphényl)-porphyrine à l'interface HOPG-tétradécane.[72] Une organisation bidimensionnelle est observée. De la même manière que dans nos cristaux 3D, la porphyrine et le solvant ont co-cristallisés et les porphyrines sont orientées « face-on » par rapport à la surface et disposées côte à côte formant des lignes parallèles (**type P**).

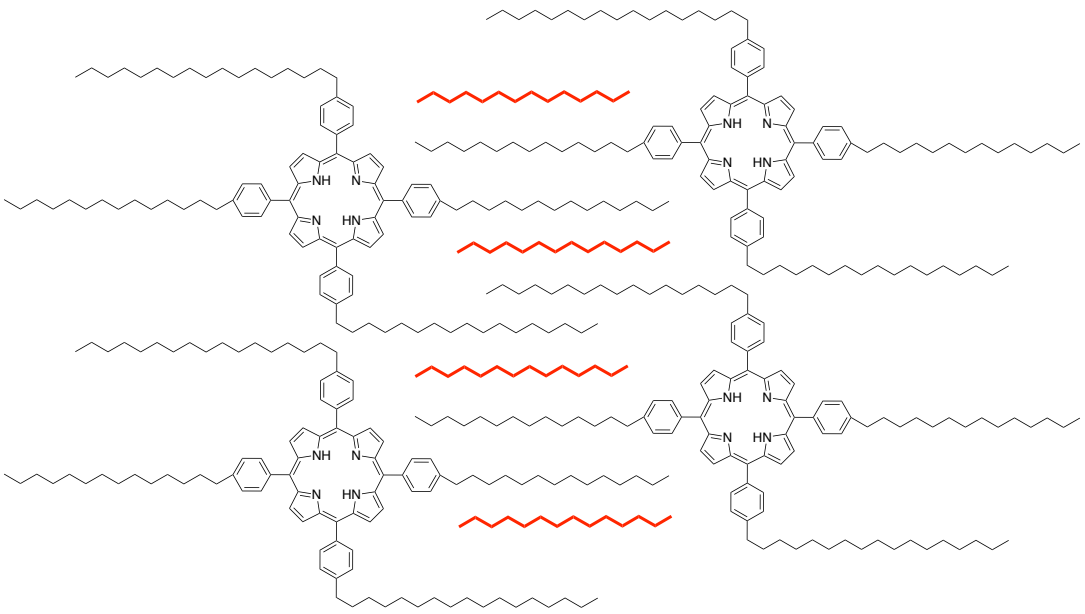


Figure 15. *Co-adsorption du tétradécane et d'une porphyrine à l'interface HOPG-tétradécane*[72]

La différence majeure avec les assemblages formés à l'interface HOPG-phényloctane (Fig. 14, cf. II.2b) est le positionnement des chaines lipophiles. Alors que les quatre chaines ne présentaient aucune courbure dans la partie précédente (**type P**), deux des chaines alkyles effectuent un repliement en sens opposées pour se positionner parallèlement aux autres chaines alignées dans l'axe C_5-NH-NH-C_{10} (**type C**). Cette forme, très similaire à celle de nos porphyrines à l'état cristallin 3D, est probablement dûe à la présence du tétradécane dans le réseau cristallin 2D (Fig. 15).

Dans le but de contrôler le positionnement des chaines lipophiles de nos porphyrines à l'interface HOPG-solvant, nous avons étudié l'effet du solvant sur l'auto-assemblage. La molécule **M-7a** (0,05 mM) et l'octadécane (5 mM, solide à 20°C) ont été solubilisés dans l'acide octanoïque. Un traitement de recuit (« annealing » en anglais) a été réalisé à 60 °C pendant 60 min après avoir déposé la solution sur la surface. L'octadécane possédant le même nombre d'atomes de carbone que les chaines alkyles de **M-7a**, une co-adsorption de l'octadécane avec la porphyrine, entre les chaines alkyles de **M-7a** est attendue. Les images STM révèlent une co-cristallisation partielle de l'octadécane et de **M-7a** (Fig. 16, a et b). Afin d'obtenir des domaines plus grands de cette organisation, le système a de nouveau été recuit à 60 °C pendant 20 min. Les images c et d de la figure 16 révèle de grands domaines de co-cristallisation des deux molécules. Ainsi, cette organisation de **type C** est probablement thermodynamiquement favorisée par rapport au **type P**, en présence de l'octadécane.

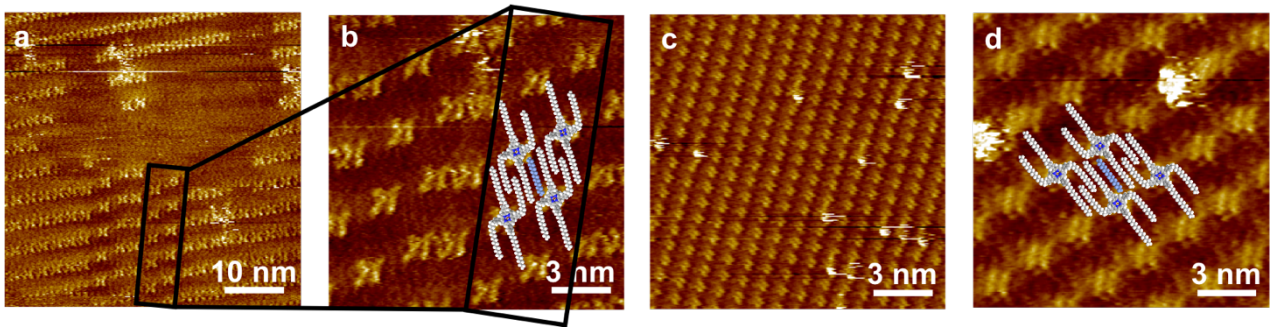
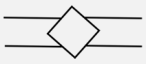
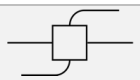
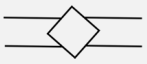
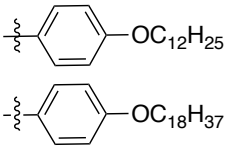
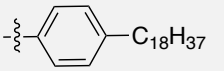
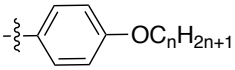
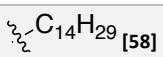
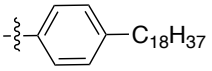
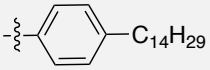


Figure 16. *Images STM et modélisations de l'auto-assemblage de* ***M-7a*** *(blanc) et de l'octadécane (bleu) à l'interface HOPG-acide octanoïque. Co-adsorption partielle (a et b, I = 1,3 pA, V = -230 mV), co-adsorption en grands domaines (c, I = 1,0 pA, V = -72,5 mV et d, I = 1,3 pA, V = -110 mV).*

Les constantes de réseau de **M-7a** et de l'octadécane à l'interface HOPG-acide octanoïque sont : *a* = 2,34 ±0,26 nm, *b* = 3,15 ± 0,16 nm, γ = 82 ±3 °. **M-5a** étant la molécule la plus proche structuralement de **M-7a**, nous sommes en mesure de comparer les valeurs de constantes de réseau de **M-7a** à l'interface HOPG-acide octanoïque et celles de **M-5a** à l'interface HOPG-phényloctane ainsi qu'en 3D (Tableaux 1 et 2). La valeur *a*, distance entre deux porphyrines, pourtant similaire pour **M-5a** en 2D (1,99 nm) et en 3D (1,89 nm), est plus élevée pour **M-7a** (2,34 nm). Cette différence ne peut être uniquement dû à la présence du solvant dans la maille 2D de **M-7a** puisque l'espacement entre deux porphyrines est identique pour **M-5a** en 2D (sans co-adsorption de solvant) et en 3D (co-adsorption du solvant). Nous pouvons alors ajouter, à l'effet de la co-adsorption du solvant, la contribution de la périodicité de la maille de HOPG contraignant les molécules à s'adsorber en suivant le motif de la surface HOPG. Ainsi, les interactions entre les molécules et le support HOPG pourrait déterminer l'espacement *a* entre les porphyrines lorsque celles-ci sont co-adsorbées avec le solvant. La valeur *b* de **M-7a** (**type C**), distance entre deux lignes, est plus proche de celle de **M-5a** en 3D (**type C**) que de **M-5a** en 2D (**type P**). Cela s'explique aisément par la différence de positionnement des chaines lipophiles dû à la présence, ou non, de solvant co-cristallisé dans le réseau. Cette étude permet de démontrer que l'organisation des porphyrines peut être contrôlée par le solvant par co-cristallisation de celui-ci dans la maille.

Tableau 3. *Récapitulatif des organisations des porphyrines*

R =	2D (HOPG-solvant)		3D	
	(type C)	 (type P)	 (type C)	 (type P)
 **M-4a** **M-5a**	X	✓	✓	X
 **M-7a**	X	✓	/	
 14 ≤ n ≤ 20 **[56][68][69][70]**	X	✓	✓	X
 **[58]**	✓	X	✓	X
 **M-7a** + octadécane	✓	X	/	
 + tétradécane**[72]**	✓	X	/	

En conclusion de cette partie, de nombreuses structures par diffraction des rayons X ont été obtenues pour des porphyrines substituées en positions *meso* par des groupements *para*-alkyl- ou *para*-alkoxy- phényles comportant plus de douze atomes de carbone. L'auto-assemblage à l'interface HOPG-solvant de ces molécules a ensuite été étudié par STM. Deux types d'organisation à l'interface ont été mis en évidence, pouvant être contrôlés en faisant varier le solvant et la température. Les structures cristallines en 2D et 3D ont ensuite été comparées. Il a été démontré que, pour des molécules de structures semblables, les chaines des porphyrines se positionnent de la même manière en 2D et en 3D lorsqu'il y a co-cristallisation du solvant. Dans ce cas, bien que le support influence l'espacement entre chaque porphyrine, les distances entre les lignes sont similaires en 2D et en 3D.

III. Étude de l'auto-assemblage de molécules possédant plusieurs unités porphyriniques à l'interface HOPG-solvant[73]

III.1. Conception, synthèse et propriétés électroniques

Afin d'étudier l'auto-assemblage de molécules composées de plusieurs porphyrines, il est nécessaire d'introduire, sur les porphyrines, des chaines lipophiles comportant de nombreux atomes de carbone. La synthèse du 4-(dodécyl**oxy**)benzaldéhyde étant plus facile et efficace que celle du 4-(dodécyl)benzaldéhyde, des groupements *para*-(dodécyl**oxy**)phényles seront placés en position *meso* des porphyrines. Une stratégie similaire à celle employée dans le chapitre 1 sera mise en œuvre dans cette partie. Le format de numération du chapitre précédent sera utilisé.

III.1.a. Dimère ne possédant aucun site de coordination externe

La condensation statistique du 4-(dodécyloxy)benzaldéhyde et du 2-carbométhoxybenzaldéhyde avec le pyrrole permet d'obtenir, parmi de nombreux autres produits, une porphyrine base libre comportant une fonction ester. Après métallation du site interne par du Ni(II), la fonction ester est hydrolysée. La cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts permet d'ajouter une extension est coplanaire avec le corps porphyrinique. Le site externe énaminocétone est créé après amination avec le réactif de Katritzky.[74] Enfin, la molécule **M-8c** est obtenue par remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre grâce au réactif de Lawesson (Sch. 3).[75]

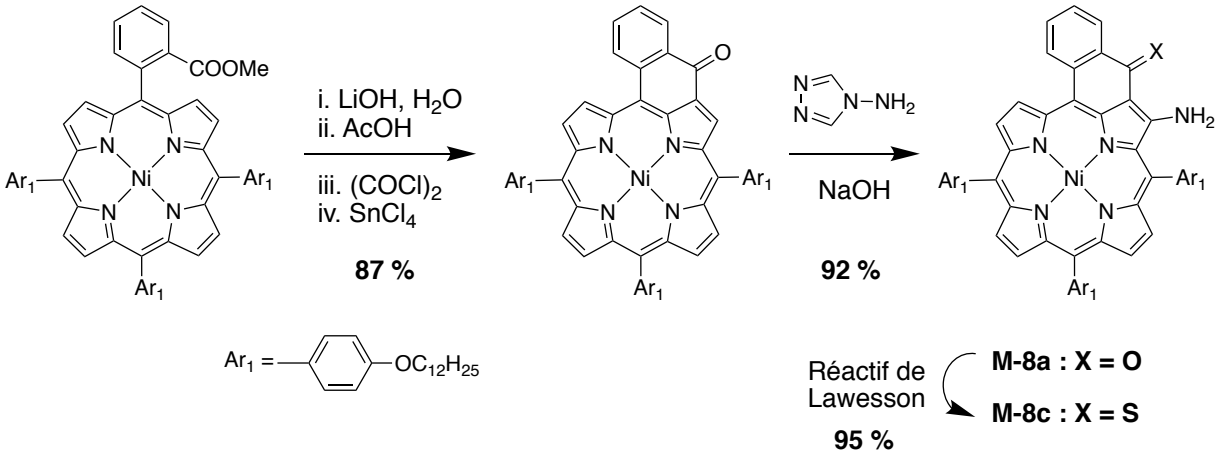


Schéma 3. *Synthèse du monomère* ***M-8c***

Afin de synthétiser le dimère **D-7** ne comportant aucun site de coordination externe, le monomère **M-8c** est placé en réaction avec de l'acétylacétonate de palladium(II). Il a été surprenant d'observer la présence de deux produits de polarité similaire **D-6** et **D-7** correspondant respectivement aux composés avec un géométrie de coordination plan-carré *cis* et *trans* autour de Pd(II) connecteur (Sch. 4). Contrairement aux groupements 3,5-^{t}Bu$_2$Ph, l'effet stérique du groupement Ar_1 n'est pas suffisant pour éviter la formation du composé *cis*. La configuration *cis*

n'avait été observée que pour les dimères préparés à partir de porphyrines comportant un site externe énamino(thio)aldéhyde.[76]

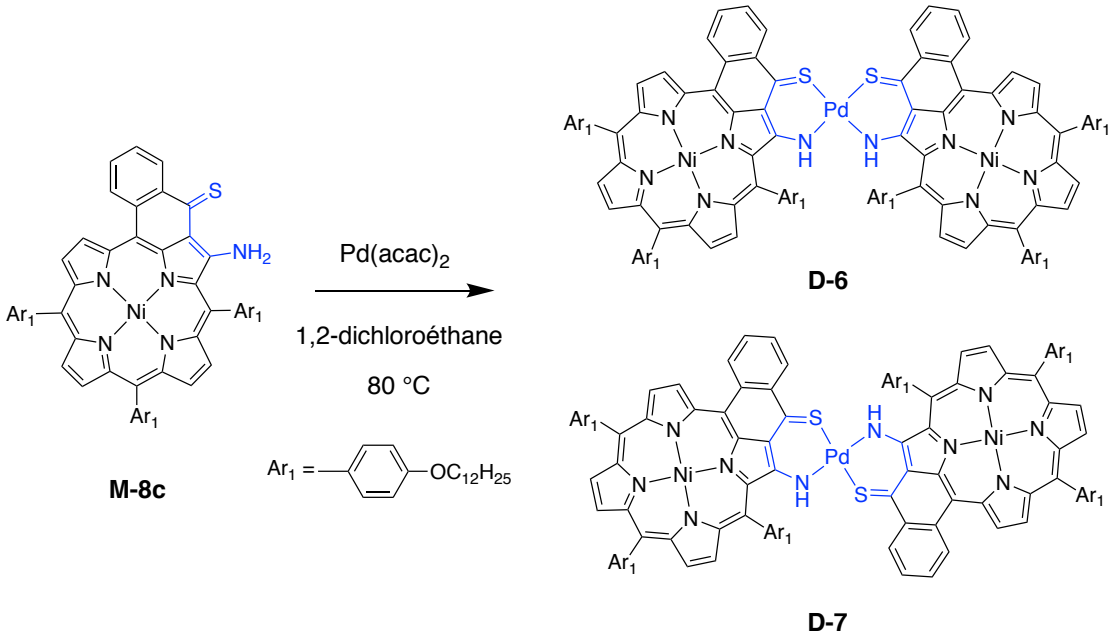


Schéma 4**. Synthèse de **D-6** et **D-7

Bien que les molécules **D-6** et **D-7** n'aient pas pu être séparées, l'analyse par spectroscopie RMN ^{1}H a permis de confirmer la présence des deux composés dans le mélange. La molécule *cis* **D-6** étant chirale, les protons CH_2 de la chaine alkoxy sont ainsi diastéréotopes. En effet, Les deux groupements alkoxyphényles proches des NH de la molécule **D-6** se chevauchent. Chaque phényle peut se situer soit au-dessus soit au-dessous du second créant, ainsi deux énantiomères (Fig. 17). Certains des protons CH_2 de la chaine alkoxy sont observables à 0,44 ppm, 0,15 ppm, 1,02 ppm, 0,70 ppm, 3,15 ppm et 3,00 ppm (Fig. 18). En chauffant le mélange à reflux trois heures, le ratio *cis*/*trans* a évolué en faveur du composé *trans* **D-7**. Après une nuit de reflux la conversion en composé **D-7** est totale.

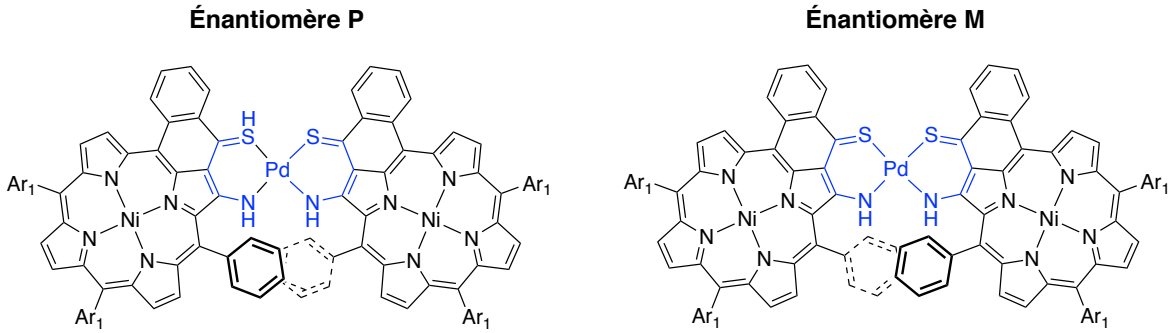


***Figure 17.** Les deux formes énantiomères de **D-6**, les alkoxys des aryles responsables de la chiralité ont été omis pour plus de clarté*

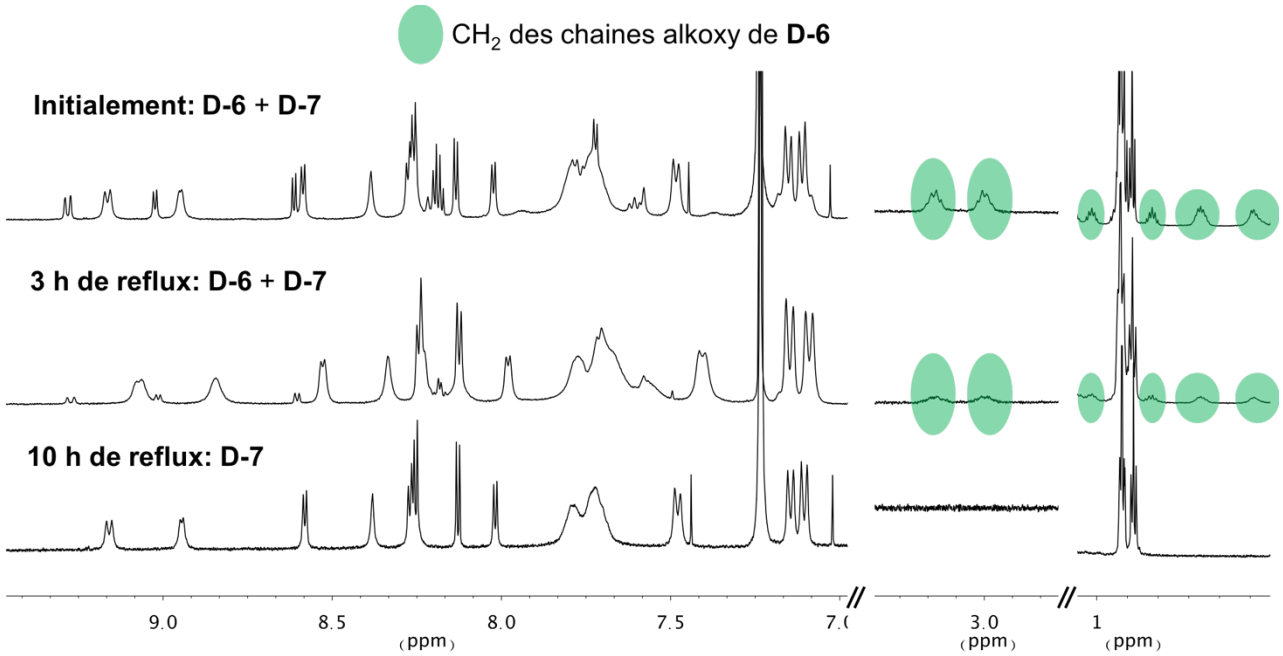


Figure 18. *RMN de* ***D-6*** *et* ***D-7*** *en fonction du temps de reflux*

Le spectre électronique de **D-7**, très proche de celui de **D-2** (cf. I.2, chapitre 1), met en évidence des interactions électroniques entre les deux unités porphyriniques.

III.1.b. Dimères possédant un site de coordination externe

Le monomère **M-2b**, disponible au laboratoire, dont les deux sites externes sont différenciés, a été utilisé pour la synthèse du composé **D-8c**. La réaction du monomère **M-8c**, avec le composé **M-2b** et l'acétylacétonate de palladium(II) permet d'obtenir, après purification par colonne chromatographique sur gel de silice, le produit **D-8a** désiré avec un rendement de 45 %, le dimère **D-1a** et le mélange d'isomères **D-6** et **D-7** (Sch. 5). L'isomère *cis* du composé **D-8a** n'a pas été observé.

Le spectre électronique de **D-8a** est très similaire à celui de **D-4a** (cf. I.2, chapitre 1). Les mêmes conclusions peuvent en être tirées, à savoir qu'il y a des interactions électroniques entre les deux porphyrines. En effet, le spectre de **D-8a** n'est pas superposable à la combinaison des deux spectres des deux monomères **M-8c** et **M-2b** et un effet bathochrome est observé sur la bande de plus faible énergie.

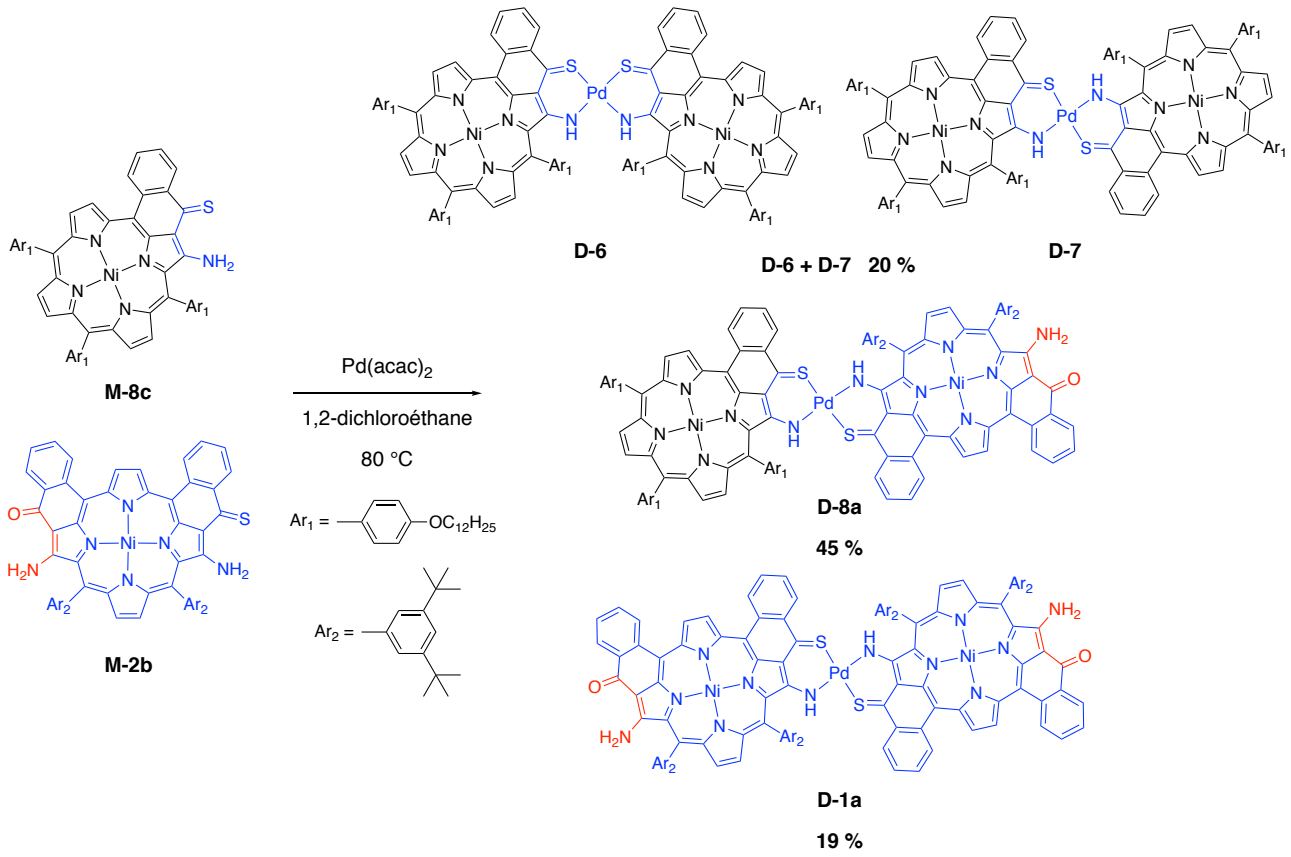


Schéma 5. *Synthèse de* ***D-8a***

Le composé **D-8c** est obtenu par remplacement de l'atome d'oxygène par du soufre en utilisant le réactif de Lawesson. Ce remplacement d'atome provoque, ici encore, un déplacement bathochrome de la bande de plus faible énergie sur le spectre électronique de **D-8c**. Ce composé comportant trois chaines alkoxys sera déposé sur une surface de HOPG et l'interaction éventuelle des molécules avec la surface sera observée par STM dans la partie suivante (cf. III-2).

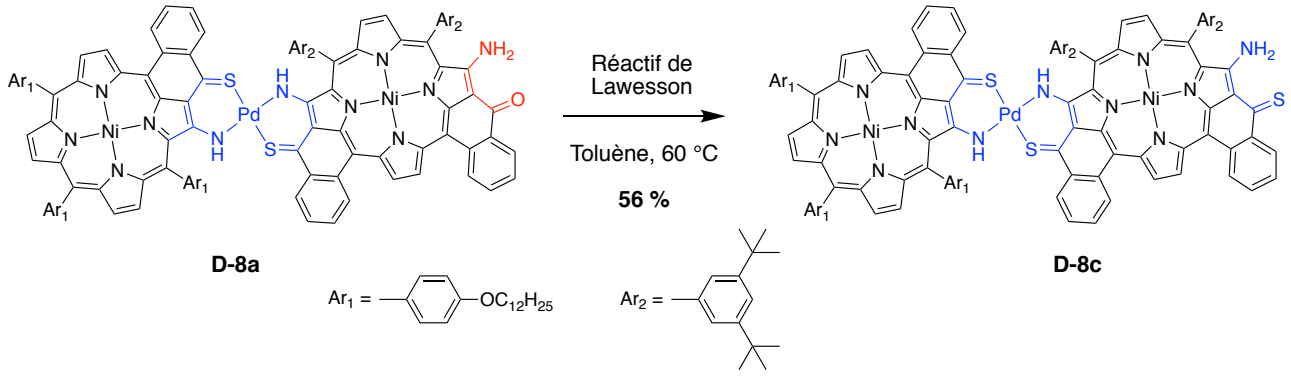


Schéma 6. *Synthèse de* ***D-8c***

III.1.c. Trimère

La synthèse proposée en figure 19 abouti à la formation d'un dimère et d'un trimère ne possédant pas de site de coordination externe et d'oligomère comportant un nombre variable d'unité

porphyrinique. Cette stratégie ne permet donc pas de contrôler la taille des assemblages formés. Une autre méthode doit être utilisée par obtenir plus sélectivement le trimère. Le monomère possédant un unique site de coordination sera alors complexé avant d'être mis en réaction avec le monomère possédant deux sites de coordination externes. Cette dernière stratégie permet d'éviter la formation des oligomères et de limiter celle du dimère.

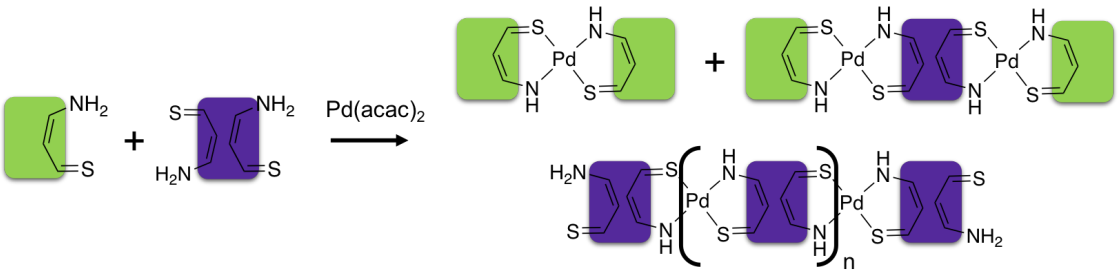


Figure 19. *Stratégie non sélective de synthèse d'un trimère*

Ainsi, le monomère **M-8d** dont le site externe est complexé, a été obtenu en ajoutant goutte à goutte une solution diluée de **M-8c** dans une solution d'acétylacétonate de palladium(II) en large excès. Au contraire du monomère **M-1c** portant des groupements 3,5-^{t}Bu$_2$Ph qui a été isolé avec un bon rendement de 90 %, le composé **M-8d** a été obtenu avec un rendement modéré de 40% (Sch. 7). Les sous-produits de cette réaction sont les isomères **D-6** et **D-7** (rendement **D-6** + **D-7** ~ 50 %).

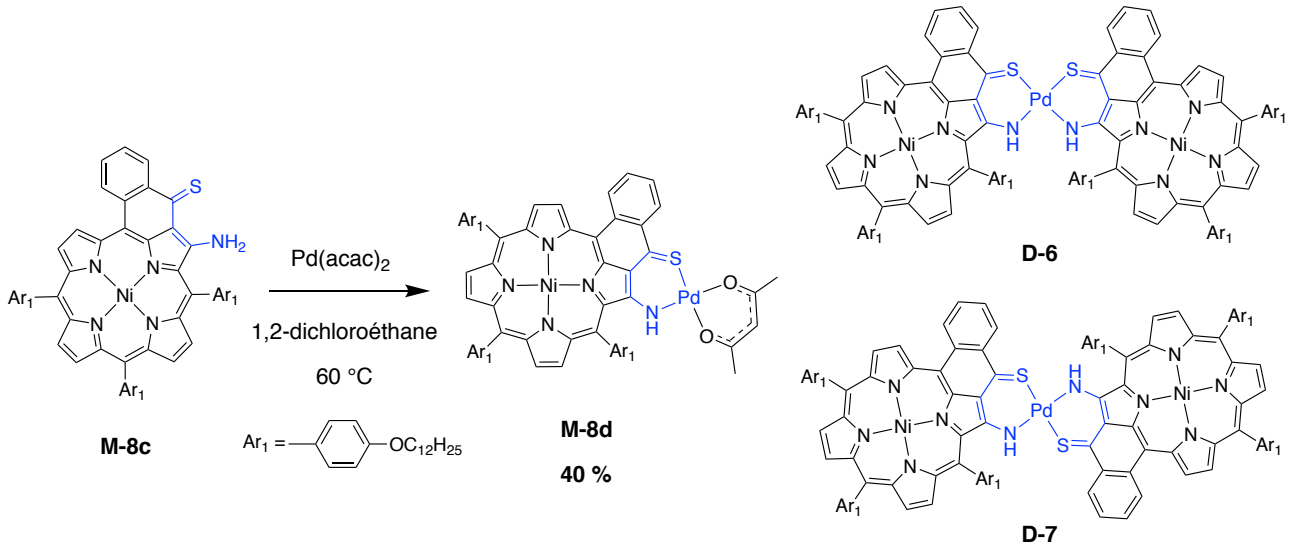


Schéma 7*. Synthèse de* ***M-8d***

Le composé **T-3** a été obtenu à partir des monomères **M-8d** et **M-2c**. Le comportement à l'interface HOPG-phényloctane de cette molécule possédant six chaines alkoxys sera étudié par STM dans la partie suivante (cf. III.2).

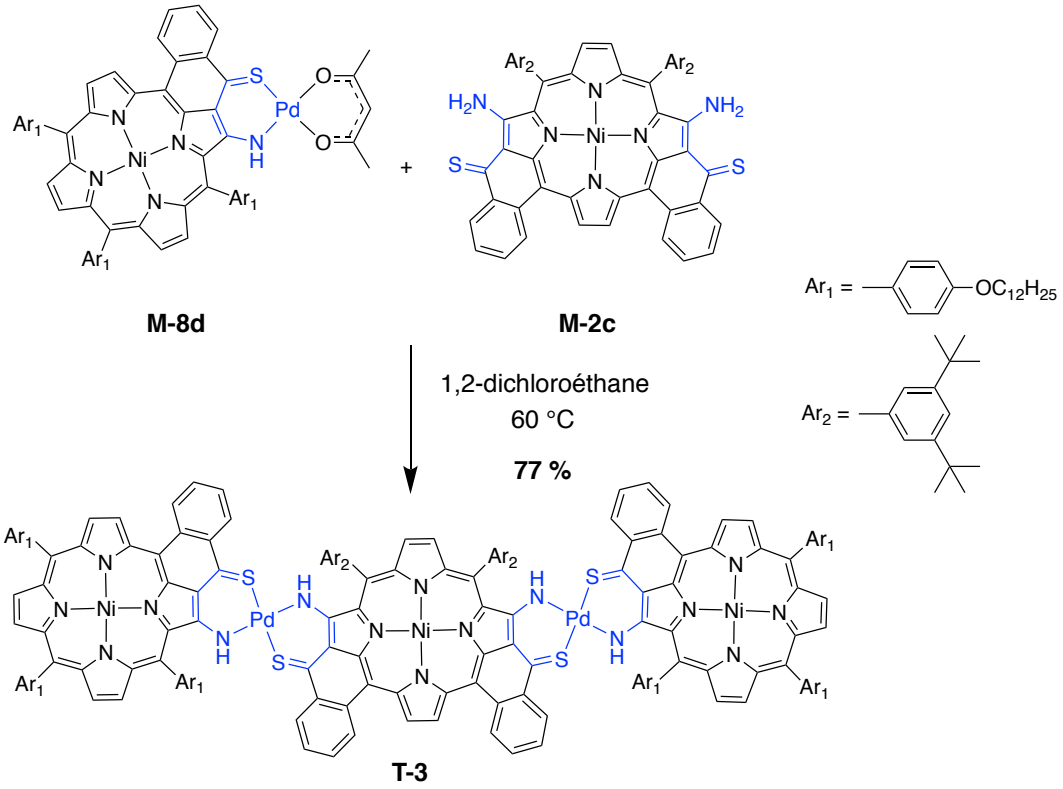


Schéma 8**. Synthèse de **T-3

Afin d'enrichir la caractérisation structurale des composés **D-7**, **D-8c** et **T-3** et de montrer qu'ils ne sont pas des mélanges d'oligomères, des analyses en spectroscopie RMN DOSY ont été réalisées. Contrairement aux résultats du chapitre précédent, les volumes obtenus avec le modèle sphérique et basé sur le coefficient de diffusion obtenus par RMN DOSY sont en cohérence avec les volumes estimés à partir des structures par diffraction des rayons X obtenues pour **M-4a**, **M-4b** et **M-2b** et **M-2c**. Nous remarquons également une croissance logique des volumes en fonction du nombre d'unités porphyrines (Tableau 4).

***Tableau 4.** Volumes estimés à partir des structures par diffraction des rayons X et volumes calculés à partir des coefficients de diffusion obtenus par analyse en spectroscopie RMN DOSY*

	M-8d	**D-7**	**D-8c**	**T-3**
Longueur estimée *a* (Å)	26	54	36	70
Largeur estimée *b* (Å)	30	30	30	30
Hauteur estimée *c* (Å)	7	7	8	9
Volume estimé (Å^3)	5500	11300	8600	18900
Coefficient de diffusion µm^2/s	384	296	336	253
Volume calculé par DOSY (Å^3)	4900	10700	7300	17000

III.2. Étude des organisations à l'interface par STM

Les molécules **D-7**, **D-8c** et **T-3** ont été préparées dans le but d'étudier leur capacité d'auto-assemblage à l'interface HOPG-phényloctane. Aucune image résolue n'a pu être obtenue pour le composé **T-3**. Cependant, les molécules **D-7** et **D-8c** ont formées des domaines étendus bien ordonnés (Fig. 20).

Le dimère **D-7** s'adsorbe de manière « face-on » à la surface. Les molécules sont positionnées côte à côte formant des rangées parallèles. L'espacement entre les rangées est dû à l'adsorption des chaines alkoxys sur le support. Seules quatre des six chaines interagissent avec le graphite, les deux autres se situent probablement dans la phase liquide. Les chaines carbonées s'intercalent afin de maximiser l'occupation de la surface.

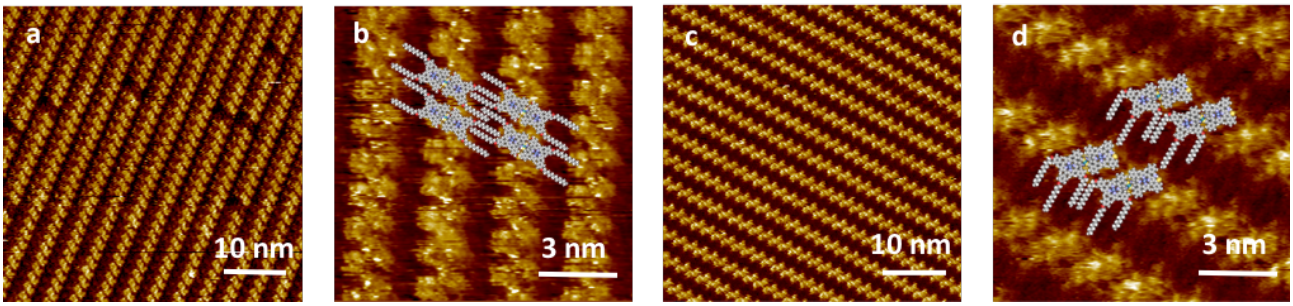


Figure 20. *Images STM et modélisations de **D-7** (a et b) et **D-8c** (c et d) à l'interface HOPG-phényloctane. a) I = 1,1 pA, V = -1027 mV (b) I = 1,5 pA, V = -1000 mV (c) I = 1,0 pA, V = -1088 mV (d) I = 1,0 pA, V = -992 mV*

Les molécules **D-8c** sont également adsorbées de façon « face-on » sur le support et positionnées côte à côte en formant des lignes. Le composé **D-8c** possédant un site de coordination externe, nous nous attendions à la formation de paires de molécules liées par liaisons hydrogène à l'interface, comme proposé en figure 21. Le résultat est tout autre puisque les molécules sont disposées « tête-à-queue » d'une rangée à l'autre. Nous supposons que l'encombrement des groupements 3,5-$^{t}Bu_2Ph$ gène la formation de liaisons hydrogène entre les molécules à l'interface. Dans cette hypothèse, la molécule présenterait un angle d'inclinaison par rapport à la surface. Le côté où les trois chaines alkoxys sont adsorbées à la surface étant le plus proche du support et le côté portant le site externe étant le plus éloigné.

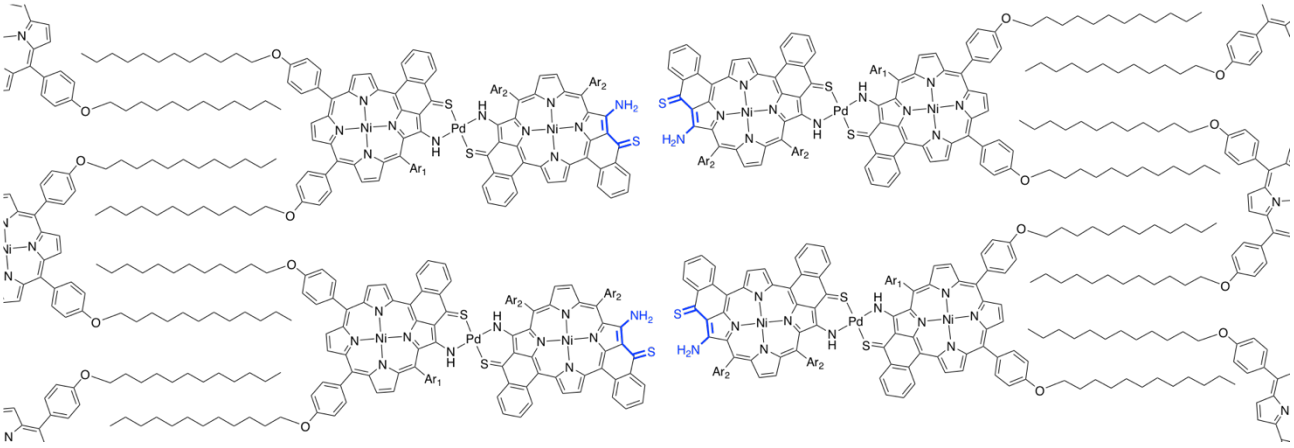


Figure 21. *Exemple formation de paires du composé* ***D-8c***

Les constantes de réseau des molécules **D-7** et **D-8c** à l'interface HOPG-phényloctane sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5. *Constantes de réseau de* ***D-7*** *et* ***D-8c*** *à l'interface HOPG-phényloctane*

	a **(nm)**	***b*** **(nm)**	γ **(deg)**
D-7	1,79 ± 0.22	3,65 ± 0.20	83 ± 3
D-8c	1,85 ± 0.18	3,72 ± 0.18	84 ± 5

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les grands principes de la physisorption à l'interface solide-liquide (thermodynamique, effet de solvant et effet de concentration), les particularités de la surface HOPG et le fonctionnement de la STM. Nous avons ensuite étudié l'adsorption de porphyrines hautement symétriques à l'interface HOPG-solvant. La contribution du solvant dans l'organisation des porphyrines a été explorée afin de contrôler le motif de l'auto-assemblage des molécules à l'interface. Les organisations 2D et 3D ont été comparées, révélant l'importance, pour l'organisation, de l'insertion du solvant dans la maille. Dans la dernière partie, nous avons démontré la possibilité de former des assemblages supramoléculaires, à l'interface HOPG-solvant, de porphyrines comportant des sites de coordination externes. Ces résultats préliminaires ont servi de base pour les études décrites dans le chapitre suivant. Le prochain chapitre décrit l'étude, par STM, à l'interface HOPG-solvant, la réaction de dimérisation, après ajout d'un cation métallique, de porphyrines comportant un site de coordination externe.

V. Références bibliographiques

[1] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature*, **2005**, *437*, 671–679.

[2] L. Yang, N. R. Champness, in *Monographs in Supramolecular Chemistry* (Ed.: R. Banerjee), Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2017**, pp. 1–36.

[3] B. P. Isaacoff, K. A. Brown, *Nano Letters*, **2017**, *17*, 6508–6510.

[4] R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5781–5801.

[5] L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Materials Horizons*, **2017**, *4*, 570–583.

[6] D. B. Amabilino, in *Supramolecular Chemistry at Surfaces*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2016**, 252–302.

[7] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.

[8] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271–1308.

[9] D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, *0*, 23–34.

[10] A. Friggeri, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3595–3602.

[11] T. Glatzel, L. Zimmerli, S. Kawai, E. Meyer, L.-A. Fendt, F. Diederich, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 34–39.

[12] N. Katsonis, J. Vicario, T. Kudernac, J. Visser, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15537–15541.

[13] B. Cirera, L. Đorđević, R. Otero, J. M. Gallego, D. Bonifazi, R. Miranda, D. Ecija, *Chem.Commun.* **2016**, *52*, 11227–11230.

[14] A. Della Pia, M. Riello, D. Stassen, T. S. Jones, D. Bonifazi, A. De Vita, G. Costantini, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 19004–19013.

[15] D. B. Amabilino, in *Supramolecular Chemistry at Surfaces*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2016**, pp. 168–251.

[16] K. S. Mali, J. Adisoejoso, E. Ghijsens, I. De Cat, S. De Feyter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1309–1320.

[17] S. Le Liepvre, P. Du, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Charra, *ACS Photonics*, **2016**, *3*, 2291–2296.

[18] A. Six, A. Bocheux, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Nanotechnology*, **2017**, *28*, 025602.

[19] Z.Mu, L. Shu, H. Fuchs, M. Mayor, L. Chi, *Langmuir*, **2011**, *27*, 1359–1363.

[20] M. B. Avinash, T. Govindaraju, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 414–426.

[21] M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 13652–13655.

[22] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.

[23] M. El Garah, A. Santana Bonilla, A. Ciesielski, A. Gualandi, L. Mengozzi, A. Fiorani, M. I

urlo, M. Marcaccio, R. Gutierrez, S. Rapino, et al., *Nanoscale*, **2016**, *8*, 13678–13686.

[24] A. Ciesielski, G. Schaeffer, A. Petitjean, J.-M. Lehn, P. Samorì, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2039–2043.

[25] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7353–7357.

[26] R. Gutzler, L. Cardenas, F. Rosei, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2290–2300.

[27] U. Mazur, K. W. Hipps, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4737–4749.

[28] K. S. Mali, S. De Feyter, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2013**, *371*, 20120304.

[29] A. Bhattarai, K. Marchbanks-Owens, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 18140–18150.

[30] Y. Yang, C. Wang, *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* **2009**, *14*, 135–147.

[31] S. Furukawa, S. De Feyter, in *Templates in Chemistry III* (Eds.: P. Broekmann, K.-H. Dötz, C.A. Schalley), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 121–122.

[32] J. Liu, X. Zhang, H.-J. Yan, D. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, L.-J. Wan, *Langmuir*, **2010**, *26*, 8195–8200.

[33] K. S. Mali, K. Lava, K. Binnemans, S. De Feyter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14447–14458.

[34] R. Gatti, J. M. MacLeod, J. A. Lipton-Duffin, A. G. Moiseev, D. F. Perepichka, F. Rosei, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 25505–25516.

[35] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, G. W. Flynn, *Langmuir*, **2005**, *21*, 4984–4988.

[36] L. Kampschulte, M. Lackinger, A.-K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittel, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 10829–10836.

[37] S. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2964–2968.

[38] A. Ciesielski, P. J. Szabelski, W. Rżysko, A. Cadeddu, T. R. Cook, P. J. Stang, P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6942–6950.

[39] L. Cai, Q. Sun, M. Bao, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 3727–3732.

[40] M. El Garah, T. R. Cook, H. Sepehrpour, A. Ciesielski, P. J. Stang, P. Samorì, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2017**, DOI 10.1016/j.colsurfb.2017.11.065.

[41] F. Hanke, J. Björk, *Phy.Rev. B*, **2013**, *87*, 235422-1–235422-5.

[42] H.-M. Zhang, J.-W. Yan, Z.-X. Xie, B.-W. Mao, X. Xu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4006–4013.

[43] M. Stöhr, in *Supramolecular Chemistry - Scanning Tunneling Microscopy (STM)* (Eds.: P.A. Gale, J.W. Steed), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2012**, pp. 659–668.

[44] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.

[45] G. Meyer, B. Neu, K. H. Rieder, *Europhysics News*, **1995**, *26*, 7.

[46] G. Meyer, L. Bartels, K.-H. Rieder, *Superlattices Microstruct.* **1999**, *25*, 463–471.

[47] J. Repp, G. Meyer, *Appl.Phys. A*, **2006**, *85*, 399–406.

[48] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.

[49] J. F. Cabrita, A. S. Viana, A. Mourato, F.-P. Montforts, L. M. Abrantes, *Catal. Today*, **2012**, *187*, 70–76.

[50] Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, J. G. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 140–145.

[51] M. Li, H. Xu, Y. Yang, L. Zhao, Z. Shen, Q. Zeng, C. Wang, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1764–1766.

[52] J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2070–2073.

[53] J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, T. Hagiwara, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 570–571.

[54] D. den Boer, T. Habets, M. J. J. Coenen, M. van der Maas, T. P. J. Peters, M. J. Crossley, T. Khoury, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, S. Speller, J. A. A. W. Elemans, *Langmuir*, **2011**, *27*, 2644–2651.

[55] J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10400–10405.

[56] T. Ikeda, M. Asakawa, K. Miyake, T. Shimizu, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1418–1419.

[57] X.-H. Liu, J.-Y. Yue, Y.-P. Mo, Y. Yao, C. Zeng, T. Chen, H.-J. Yan, Z.-H. Wang, D. Wang, L.-J. Wan, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 15753–15757.

[58] R. Plamont, Y. Kikkawa, M. Takahashi, M. Kanesato, M. Giorgi, A. Chan Kam Shun, C. Roussel, T. S. Balaban, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11293–11300.

[59] A. Jahanbekam, B. Chilukuri, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 25364–25376.

[60] M. El Garah, A. Dianat, A. Cadeddu, R. Gutierrez, M. Cecchini, T. R. Cook, A. Ciesielski, P. J. Stang, G. Cuniberti, P. Samorì, *Small*, **2016**, *12*, 343–350.

[61] J. Hou, H. Dai, Z. Zhang, J. Li, X. Li, K. Deng, Q. Zeng, *Langmuir*, **2017**, *33*, 400–406.

[62] S. V. Bhosale, M. A. Bissett, C. Forsyth, S. J. Langford, S. M. Neville, J. G. Shapter, L. Weeks, C. P. Woodward, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2943–2946.

[63] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tet. Lett.* **1986**, *27*, 4969–4970.

[64] J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300–311.

[65] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1467.

[66] N. M. Yoon, Y. S. Gyoung, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2443–2450.

[67] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612.

[68] S. B. Lei, J. Wang, Y. H. Dong, C. Wang, L. J. Wan, C. L. Bai, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 767–771.

[69] H. Wang, C. Wang, Q. Zeng, S. Xu, S. Yin, B. Xu, C. Bai, *Surf. Interface Anal.* **2001**, *32*, 266–270.

[70] X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, C. Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5550–5556.

[71] Y. Chin, D. Panduwinata, M. Sintic, T. Jing Sum, N. S. Hush, M. J. Crossley, J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *2*, 62–66.

[72] Y. Shen, K. Deng, M. Li, X. Zhang, G. Zhou, K. Müllen, Q. Zeng, C. Wang, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5526–5531.

[73] M.-A. Carvalho, H. Dekkiche, L. Karmazin, F. Sanchez, B. Vincent, M. Kanesato, Y. Kikkawa, R. Ruppert, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15081–15090.

[74] A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5039–5040.

[75] I. Thomsen, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 158.

[76] S. Richeter, C. Jeandon, R. Ruppert, H. J. Callot, *Chem. Commun.* **2001**, 91–92.

Chapitre 3 : Étude de l'auto-assemblage de monomères de porphyrines possédant un site de coordination externe et de dimères de porphyrines liées par du nickel(II)

I. Introduction 108

II. Auto-assemblage de monomères possédant un site de coordination externe à l'interface HOPG-solvant 109

II.1. Conception et synthèse 109

II.2. Variation de la longueur des chaines carbonées 111

II.2.a. Description des assemblages à l'interface HOPG-solvant 111

II.2.b. Alternance périodique de luminosité différente : chiralité 2D ? 115

II.2.c. Deux modes d'organisation différents : discussion 120

II.2.d. Perspectives 122

II.3. Variation des concentrations 122

III. Assemblage de dimères de porphyrines liés par du nickel(II) ne possédant aucun site de coordination externe 125

III.1. Assemblage des dimères à l'interface HOPG-phényloctane 126

III.1.a. Cas de **M-8a** et **M-9a** : 12 atomes de carbone sur les chaines lipophiles 126

III.1.b. Cas de **M-10a** et **M-11a** : 18 atomes de carbone sur les chaines lipophiles 127

III.2. Chiralité 2D 128

III.3. Superposition de couches 129

III.4. Étude de la compétition entre dimères et monomères **M-11a** 132

IV. Conclusion 133

V. Références bibliographiques 134

I. Introduction

L'auto-assemblage en solution a largement été étudié en biologie et en chimie.[1]-[4] Ces travaux ont contribué à la compréhension et au contrôle des interactions supramoléculaires. Cela a débouché sur de nombreuses applications telles que l'élaboration de systèmes nanométriques pour la biologie, la biochimie, la catalyse ou les matériaux polymériques.[5]-[10] Ces interactions peuvent également être utilisées comme « template » lors de la construction de liaisons mécaniques afin de synthétiser des rotaxanes, des caténanes, des nœuds, etc.[11][12] Ainsi, les études d'auto-assemblage en solution par interactions faibles (liaisons hydrogène, π-π stacking, interactions électrostatiques,…) ont permis de comprendre, contrôler et utiliser la chimie supramoléculaire pour l'élaboration de systèmes complexes.

Selon le même raisonnement, l'auto-assemblage à l'interface solide-liquide est étudié afin de comprendre et contrôler les interactions ayant lieu entre les molécules ainsi qu'entre le support et les molécules. Ces résultats sont exploités pour l'élaboration de nouveaux composants électroniques et magnétiques.[13][14] Les études d'auto-assemblage à l'interface solide-liquide s'effectuent généralement avec des composés comportant des systèmes π-conjugués, car ces molécules possèdent des propriétés électroniques et/ou magnétiques intéressantes (cf. chap. introduction et chap. 1).[15][16] C'est pourquoi nous nous intéressons aux interactions ayant lieu à l'interface solide-liquide pour des porphyrines possédant un site de coordination externe. Nous étudierons l'influence des différentes interactions lors de l'assemblage : liaisons hydrogène, de van der Waals et liaisons de coordination.

Pour rappel (chapitre 2), un échange entre les molécules en solution et celles adsorbées sur le support a lieu à l'interface solide-liquide. Le solvant joue en effet le rôle de réservoir à molécules. Si l'adsorption est plus rapide que la diffusion, le système est limité par la barrière de diffusion et ne peut atteindre la structure d'équilibre. Les molécules sont alors contraintes d'adopter l'organisation cinétique. Si l'adsorption possède une vitesse inférieure ou égale à celle de la diffusion, alors le système peut atteindre l'équilibre dynamique. Les molécules adoptent alors l'organisation thermodynamique.[17]

Plusieurs facteurs influencent l'arrangement structural des molécules à l'interface solide-liquide dont :

- le solvant,
- la concentration de la solution,
- le support,
- la température,
- la nature, la forme et la taille des groupements composant les molécules.

II. Auto-assemblage de monomères possédant un site de coordination externe à l'interface HOPG-solvant

II.1. Conception et synthèse

Des porphyrines comportant un site de coordination externe et des chaines lipophiles ont été synthétisées afin d'étudier leur éventuel assemblage à l'interface HOPG-solvant. D'une part, l'adsorption des molécules sur la surface sera favorisée par la grande affinité des chaines avec la surface HOPG[18] et, d'autre part, le site de coordination externe sera utilisé pour assembler les porphyrines à l'aide de cations métalliques. Les molécules **M-8**, **M-9**, **M-10** et **M-11** (**a** et **c**) ont été synthétisées. Après avoir obtenu de manière statistique la porphyrine base libre possédant un groupement ester (cf. chap. 1), le chromophore est métallé, puis l'ester est hydrolysé pour obtenir le composé possédant une fonction carboxylate. La cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts conduit à la formation de la cétone. L'énaminocétone **NO** est ensuite formée par ajout du réactif de Katritzky (Sch. 1).[19] Les monomères **M-8a**, **M-9a**, **M-10a** et **M-11a** sont ainsi obtenus. Enfin, le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre est effectué à l'aide du réactif de Lawesson.[20]

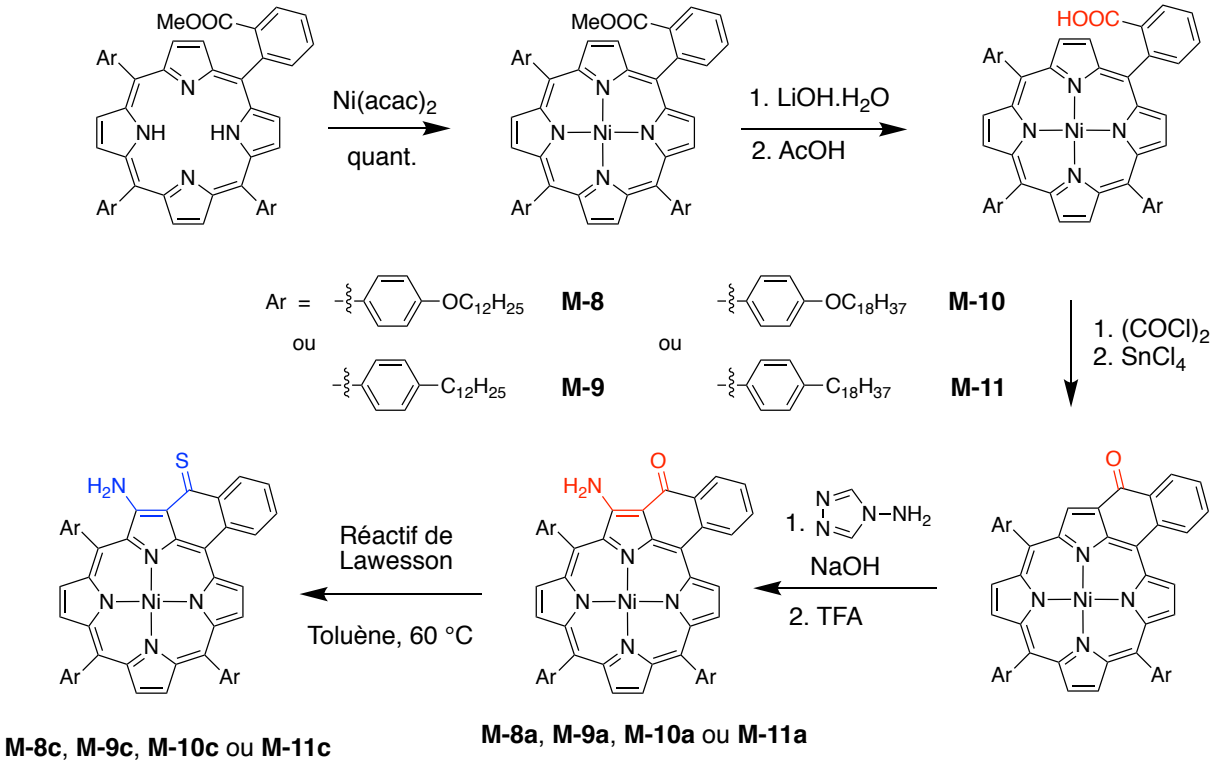
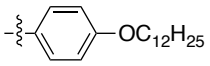
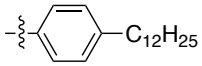
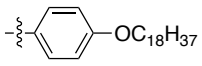
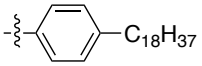


Schéma 1. *Synthèse des monomères* ***M-8, M-9, M-10*** *et* ***M-11 (a*** *et* ***c)***

Les rendements des étapes de synthèse de **M-8**, **M-10** et **M-11** sont similaires, indiquant que les chaines lipophiles sont spectatrices (Tableau 1). Les faibles quantités utilisées pour la synthèse de **M-9c** (<50 mg) expliquent les faibles rendements obtenus.

Tableau 1. *Rendements de réactions pour les monomères* ***M-8, M-9, M-10*** *et* ***M-11*** *(**a*** *et* ***c**)*

Rendements des réactions	**M-8** 	**M-9** 	**M-10** 	**M-11** 
Cyclisation	87 %	52 %	94 %	91 %
Amination	92 %	78 %	85 %	86 %
Thionation	95 %	50 %	92 %	89 %

Les structures des composés ont été confirmées par spectroscopie RMN (^{1}H, ^{13}C, DEPT et COSY), spectrométrie de masse ou analyse élémentaire.

Les spectres électroniques des porphyrines énaminocétones sont similaires et présentent les caractéristiques suivantes (Fig. 1):

- la bande située à environ 460 nm est large par comparaison avec la bande de Soret de la *meso*-tétraphénylporphyrine de nickel(II),
- la bande de plus faible énergie se situe à environ 650 nm, ce qui est fortement déplacé vers l'infrarouge par rapport à la valeur de 550 nm mesurée de la *meso*-tétraphénylporphyrine de nickel(II).

Ces particularités s'expliquent par la présence de l'extension coplanaire au cœur porphyrinique, la déformation du noyau de la porphyrine provoquée par la coordination du Ni(II) et par la répulsion stérique entre l'aromatique cyclisé et le pyrrole voisin (Fig.1).

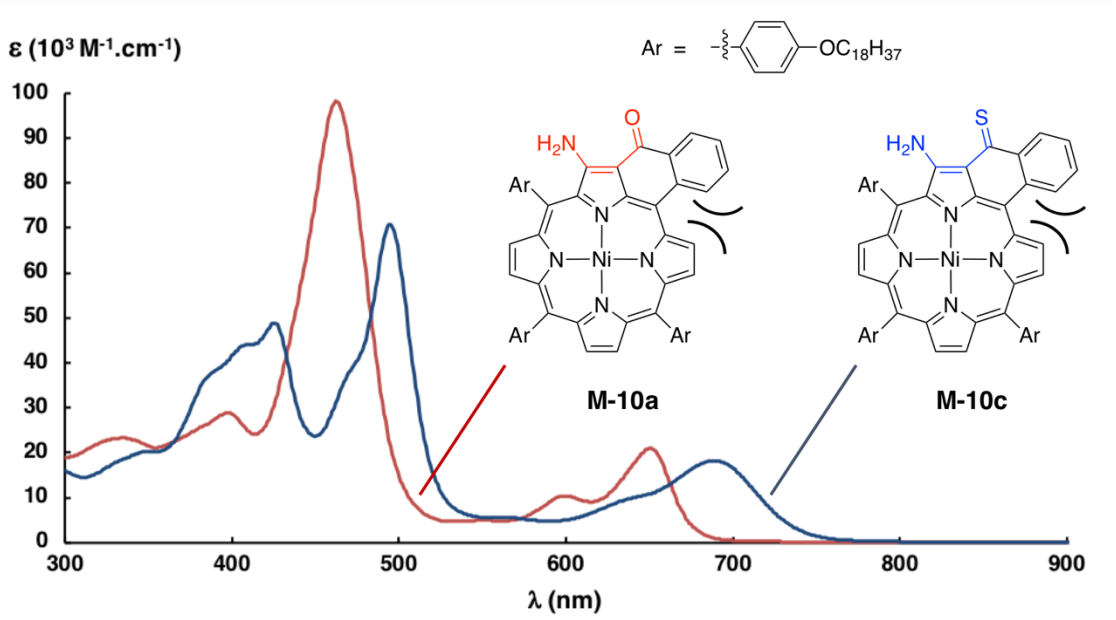


Figure 1*. Spectres électroniques de* ***M-10a*** *et* ***M-10c***

Le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre provoque un déplacement bathochrome de la bande de plus faible énergie située à environ 688 nm ainsi qu'une multiplication des bandes entre 350 nm et 550 nm. Les spectres électroniques des porphyrines **M-8c**, **M-9c**, **M-10c** et **M-11c** sont quasiment identiques.

II.2. Variation de la longueur des chaines carbonées

II.2.a. Description des assemblages à l'interface HOPG-solvant

II.2.a.i. Vue d'ensemble

Les porphyrines **M-8** à **M-11** possèdent trois chaines carbonées comportant 12 ou 18 atomes de carbone ainsi qu'un site de coordination externe énamino(thio)cétone (**NO** ou **NS**). On observe généralement des liaisons hydrogène intra- et inter- moléculaires entre les hétéroatomes (N, O ou S) et les protons de la fonction énamine (Fig. 2).

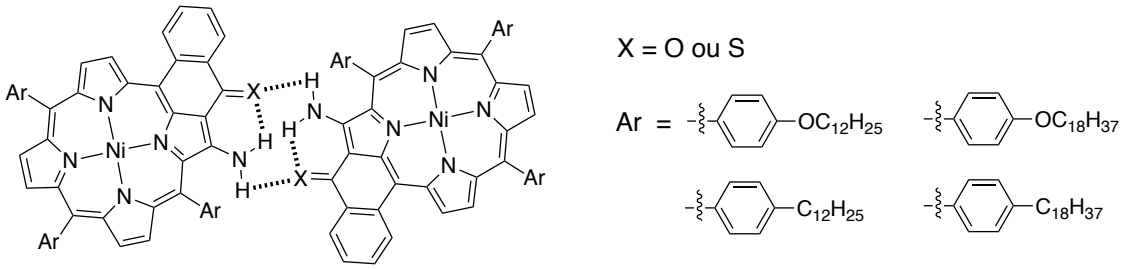


Figure 2. *Liaisons hydrogène inter- et intra- moléculaires*

La présence des trois chaines lipophiles et du corps aromatique favorise la disposition « face-on » des porphyrines sur la surface de HOPG.[18][21]

Une goutte de solution de monomère (concentration inférieure à 1 mM) dans le 1-phényloctane a été déposée à la surface de HOPG. L'éventuelle organisation a été visualisée par STM à Tsukuba (Japon) dans les laboratoires de l'Institut National « Advanced Industrial Science and Technology » (AIST) sous la tutelle du Dr Y. Kikkawa et avec le soutien de M. Nagasaki.

Des images STM ont été obtenues pour les monomères **NO M-8a**, **M-10a** et **M-11a** ainsi que pour les monomères **NS M-8c** et **M-11c**. Toutes les molécules sont positionnées « face-on » par rapport au support. Les porphyrines **M-8a** et **M-8c** présentent cependant un assemblage différent de celui de **M-10a**, **M-11a** et **M-11c** (Fig. 3). **M-8a** et **M-8c** forment des paires de monomères alors que les autres n'en forment pas.

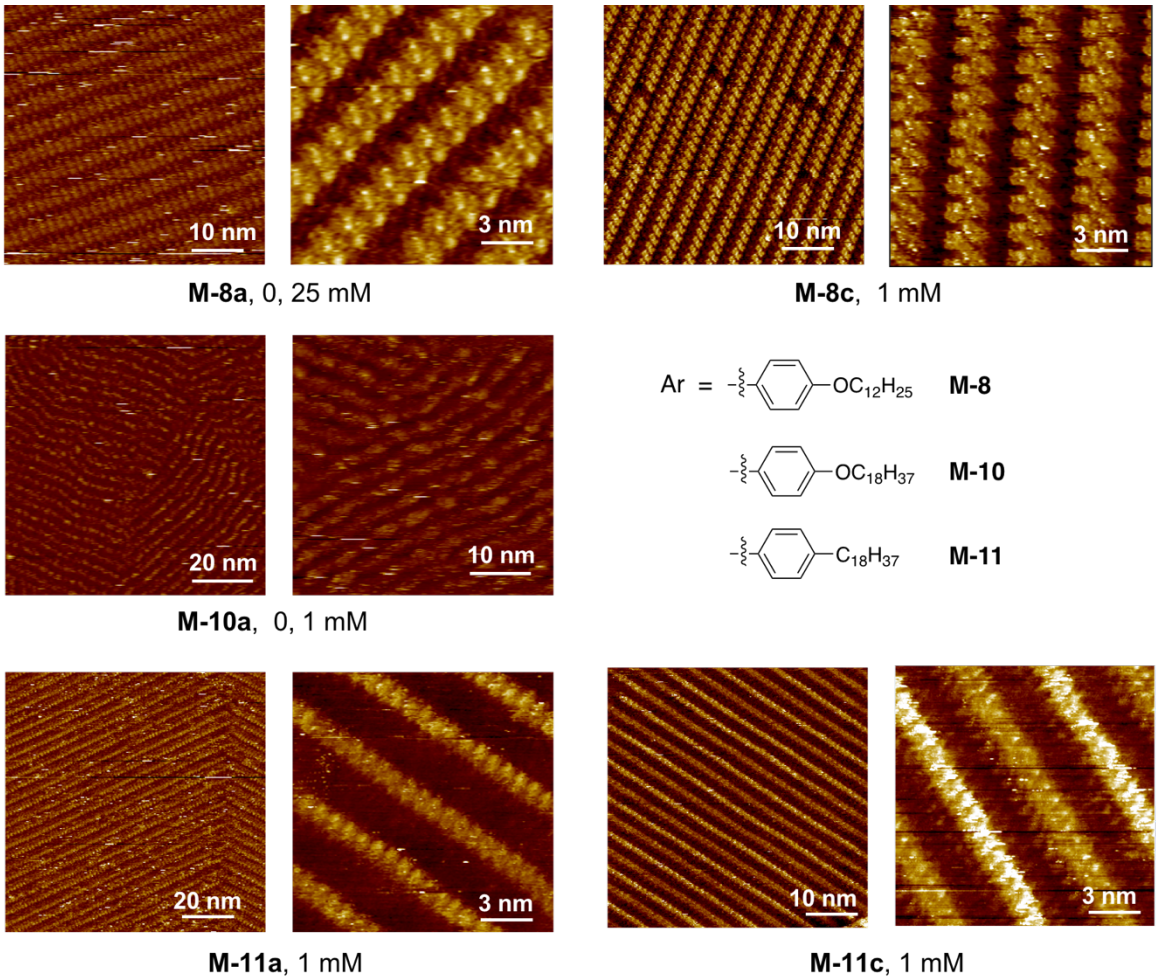


Figure 3. *Images STM de* ***M-8a, M-8c, M-10a, M-10b, M-11a*** *et* ***M-11c*** *à l'interface HOPG-phényloctane (conditions en tableau 2)*

Tableau 2*. Conditions d'utilisation de l'appareil STM pour l'obtention des images de la figure 3*

Molécule et échelle	**M-8a 10nm**	**M-8a 3 nm**	**M-8c 10 nm**	**M-8c 3 nm**	**M-10a 20 nm**	**M-10a 10 nm**	**M-11a 20 nm**	**M-11a 3 nm**	**M-11c 10 nm**	**M-11c 3 nm**
I (pA)	1,8	1,8	2,0	1,0	5,0	5,0	1,3	1,3	1,0	1,1
V (mV)	-909	-909	-1118	-1210	-1000	-1000	-950	-950	-292	-321

II.2.a.ii. Cas de ***M-8a*** *et* ***M-9a*** *: 12 atomes de carbones sur les chaines lipophiles*

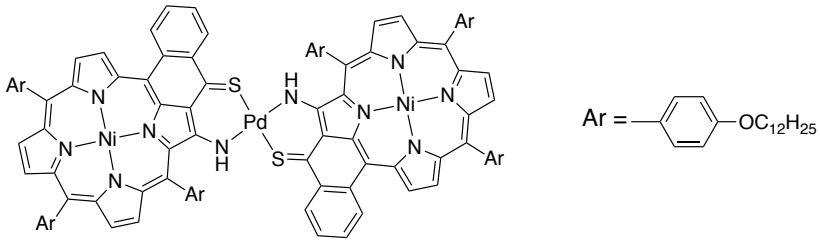
Aucune image n'a été obtenue pour **M-9a**. Ce résultat peut être attribué au faible nombre d'atomes de carbone composant les chaines alkyles linéaires de **M-9a**. Ainsi, l'interaction entre la molécule et le support est insuffisante pour :

- soit permettre aux molécules de s'adsorber à la surface,

- soit permettre une adsorption suffisamment stable et résistante aux scans de la pointe STM.

Au vu de ces résultats, et par manque de temps, la molécule **M-9b** n'a pas été déposée sur la surface de HOPG.

Des paires de monomères **M-8a** et **M-8c** sont formées par liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces paires se positionnent côte à côte, formant ainsi les lignes. Deux des chaines alkoxys des monomères sont adsorbées à la surface en s'intercalant entre les deux chaines des porphyrines de la ligne voisine (Fig. 5). Des interactions de van der Waals intermoléculaires entre les chaines alkoxys ainsi qu'entre la surface HOPG et les chaines sont présentes et diminuent l'énergie libre du système. Les deux dernières chaines alkoxys ne sont pas adsorbées et sont orientées vers le haut dans la solution. Les réseaux formés par **M-8a** et **M-8c** sont très similaires à celui formé par le dimère **D-7** où les porphyrines sont liées par du Pd(II) (Fig. 4 et 5).



D-7

Figure 4. *Molécule **D-7***

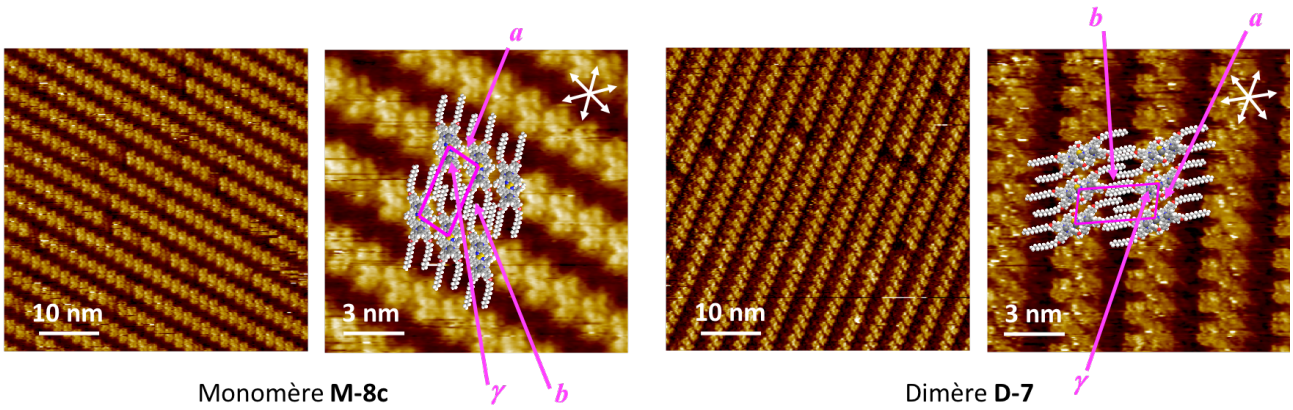


Figure 5. *Images STM de **M-8b** et **D-7** à l'interface HOPG-phényloctane (conditions en tableau 2)*

Le tableau 3 rassemblant les constantes de réseau de **M-8a**, **M-8c** et **D-7** permet de comparer les valeurs. Nous observons peu d'écart entre les trois réseaux.

Tableau 3. *Constantes de réseaux de* ***M-8a, M-8c*** *et* ***D-7***

	M-8a (0,25 mM)	**M-8c (1mM)**	**D-7 (1 mM)**
***a* (nm)**	1,72 ± 0,08	1,73 ± 0,13	1,79 ± 0,22
***b* (nm)**	3,81 ± 0,34	3,57 ± 0,16	3,65 ± 0,20
γ (°)	84 ± 5	81 ± 4	84 ± 3

Nous noterons que le remplacement de l'atome d'oxygène du site de coordination externe par un atome de soufre n'influence quasiment pas l'organisation des molécules à l'interface.

Les molécules **M-8a** et **M-9a**, comportant toutes deux 12 atomes de carbone de leurs chaines lipophiles, ne présentent pas les mêmes résultats. Au contraire de **M-9a**, des images STM de l'organisation de **M-8a** ont été obtenues. Ainsi, l'ajout d'un atome d'oxygène au début de la chaine carbonée influence la force d'interaction molécule-HOPG. La meilleure adsorption de **M-8a** par rapport à **M-9a** peut s'expliquer par :

- le nombre d'atomes plus élevé constituant les chaines de **M-8a** favorisant les interactions molécules-substrat,
- une éventuelle interaction entre l'atome d'oxygène et le support (moins probable),
- l'atome d'oxygène modifie l'électronégativité des atomes voisins et peut provoquer une différence d'interaction pour **M-8a** par rapport à **M-9a** dû à une différence de longueur et d'angle des liaisons.

II.2.a.iii. Cas de ***M-10a*** *et* ***M-11a/c*** *: 18 atomes de carbone sur les chaines lipophiles*

Dans le cas de **M-10a**, **M-11a** et **M-11c**, aucune paire n'est formée et l'organisation est très similaire pour les trois porphyrines. Nous noterons toutefois que la résolution des images obtenue pour **M-10a** est très faible. Dans la suite nous ne discuterons pas du cas de **M-10a**. Pour les monomères **M-11a** et **M-11c**, la résolution est suffisante pour observer que les molécules sont adsorbées côte à côte formant des lignes. Les sites externes de situent du même côté dans une ligne. Les molécules sont adsorbées tête à queue d'une ligne à l'autre. Les chaines lipophiles se positionnent entre chaque ligne ; deux d'un côté et une de l'autre (Fig. 6).

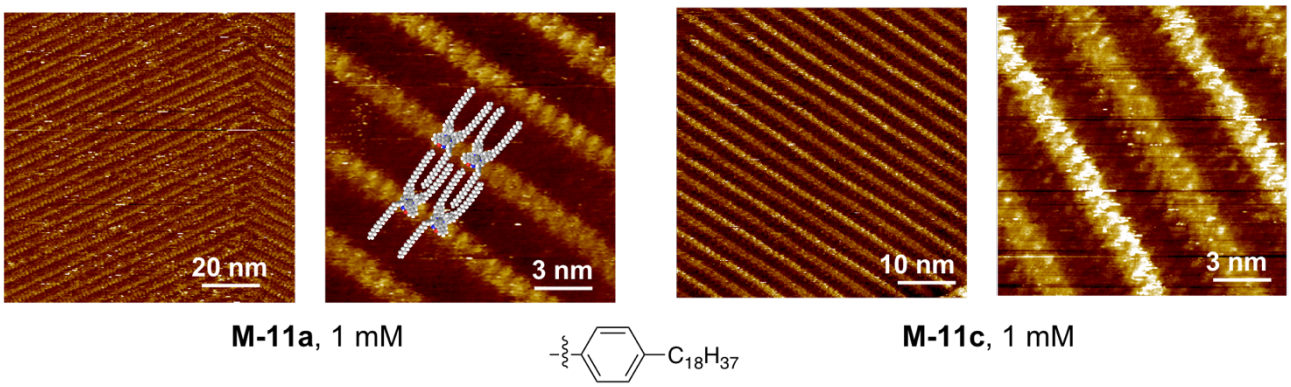


Figure 6. *Images STM de* ***M-11a*** *et* ***M-11c*** *à l'interface HOPG-phényloctane avec modélisation de l'assemblage pour* ***M-11a*** *(conditions en tableau 2)*

Nous remarquons que les constantes de réseaux des molécules **M-11a** et **M-11c** sont similaires démontrant, comme pour **M-8**, que le remplacement de l'atome d'oxygène du site de coordination externe par un atome de soufre influence peu l'assemblage (Tableau 4). La valeur *a* du réseau, représentant, selon le modèle de la figure 6, la distance entre les centres métalliques de deux porphyrines, est comprise entre 1,10 nm et 1,16 nm. Or, la distance minimale entre les deux centres métalliques, estimée à partir de la structure des porphyrines, est de 1,7 nm. Cette valeur est largement supérieure à celle de la valeur *a* du réseau. Les monomères ne peuvent donc pas être positionnés à plat sur la surface, de manière coplanaire, comme représentés dans la modélisation en figure 6. La déformation du cœur porphyrinique observée dans les précédentes structures par diffractions des rayons X (cf. chapitre 1), ne suffit pas à expliquer cette différence de valeur. Nous suggérons que les porphyrines sont inclinées par rapport à la surface, avec un angle d'environ 48°. Cette inclinaison conduit à une diminution de la distance Ni-Ni entre deux porphyrines adjacentes. Ainsi la disposition des molécules **M-11** est à mi-chemin entre « face-on » et « edge-on ».

Tableau 4. *Constantes de réseaux de* ***M-11a*** *et* ***M-11c***

	a **(nm)**	***b*** **(nm)**	**γ (°)**
M-11a (1 mM)	1,16 ± 0,10	3,4 ± 0,18	83 ± 5
M-11c (1mM)	1,10 ± 0,09	3,56 ± 0,32	81 ± 2

II.2.b. Alternance périodique de luminosité différente : chiralité 2D ?

Deux intensités lumineuses différentes se répétant une ligne sur deux sont observées sur les images en figure 6. Ce phénomène est particulièrement visible pour le monomère **M-11c**. Ce résultat n'est pas un fait isolé puisqu'il est présent sur chacune des images STM de **M-11a** et **M-11c** (Fig. 7).

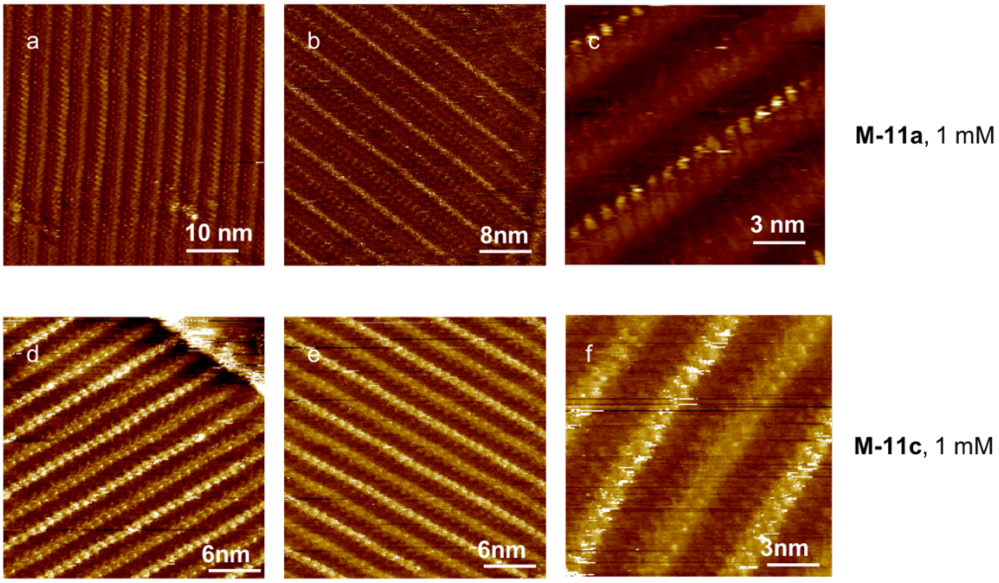


Figure 7. *Mise en évidence de deux intensités lumineuses différentes se répétant une ligne sur deux pour* ***M-11a*** *et* ***M-11c*** *à l'interface HOPG-phényloctane*

Ce phénomène peut être dû au positionnement oblique des porphyrines par rapport à la surface, dans des sens opposés d'une ligne à l'autre (Fig. 8). Il peut également être attribué à une chiralité 2D des monomères.

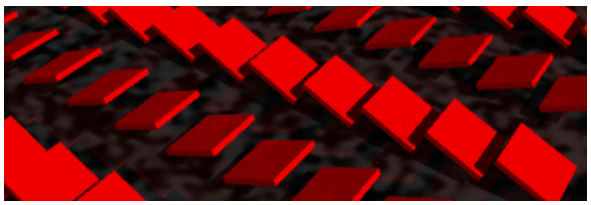


Figure 8. *Positionnement oblique par rapport au support avec des orientations opposées*

Bien que l'ensemble de la discussion qui suit puisse être appliquée à des molécules obliques, nous considérerons que les molécules sont parallèles à la surface, dans le but de faciliter la compréhension.

Les molécules **M-11a** et **M-11c** ne sont pas symétriques et peuvent s'adsorber sur le support avec l'une ou l'autre des faces de la porphyrine. L'adsorption sur l'une ou l'autre des faces provoque la création d'assemblages différents (Fig. 9).

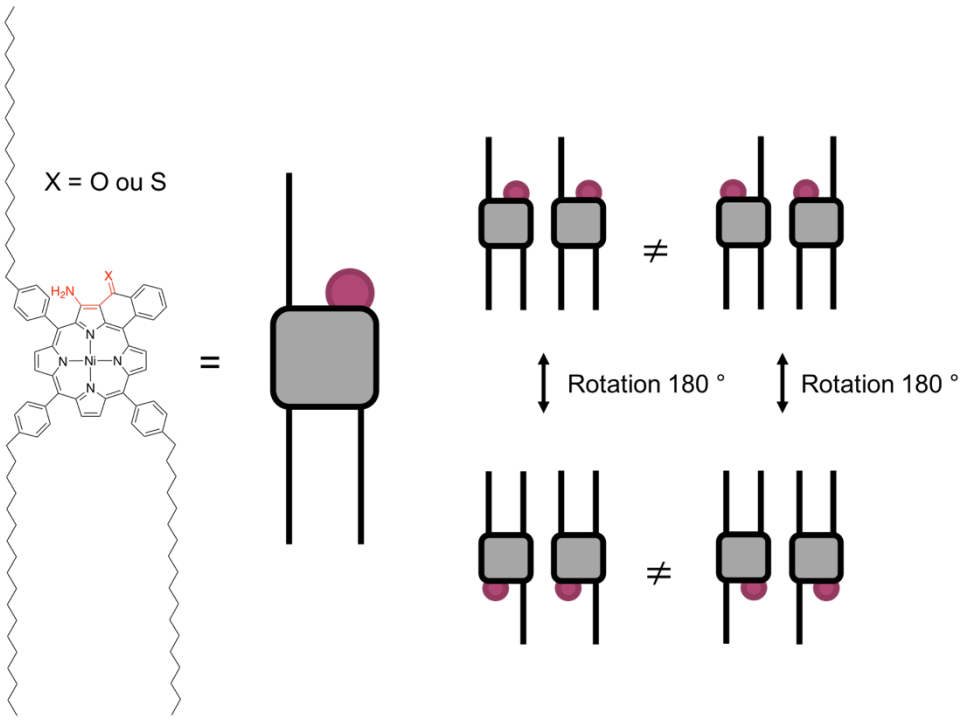


Figure 9. *Les deux formes de* ***M-11*** *adsorbées à la surface*

En deux dimensions (2D), le système ne possède pas de centre d'inversion. De plus, la réflexion ne peut s'effectuer que par un plan perpendiculaire au support. Ainsi, les mouvements sont limités aux rotations et aux translations. Le terme chiralité 2D est parfois utilisé pour les molécules lorsque ces deux mouvements ne permettent pas d'obtenir l'image du composé dans le miroir perpendiculaire au support.[22] Des molécules achirales en solution peuvent alors présenter une chiralité 2D sous la contrainte de la surface (Fig. 10).[23] C'est notamment le cas de **M-11a** et **M-11c**.

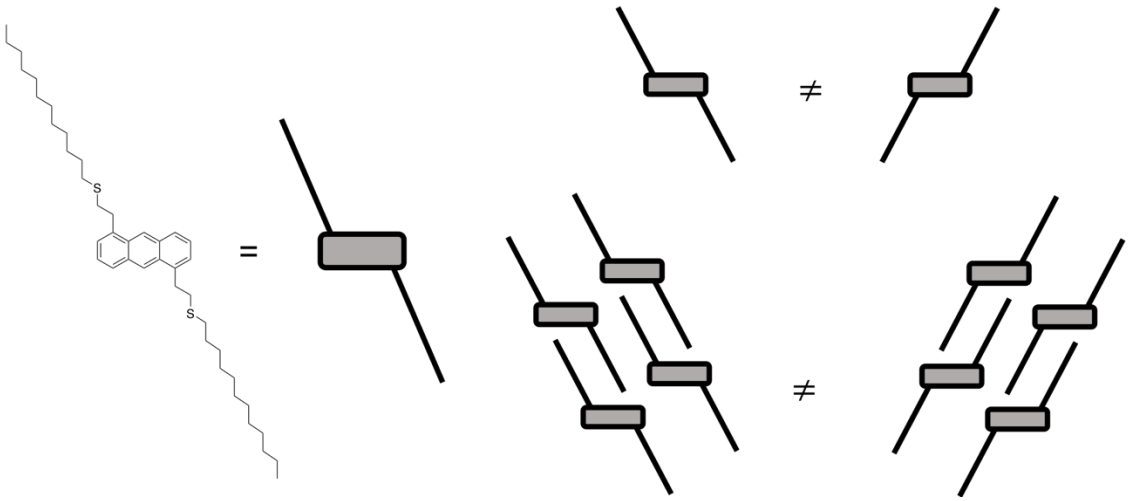


Figure 10. *Deux assemblages à chiralité 2D*[23]

Les domaines des assemblages issus de ces molécules à chiralité 2D sont également dits chiraux et peuvent être classés en deux catégories : conglomérat ou assemblage racémique (Fig. 11).[23]-[26]

Les domaines d'assemblages sont des conglomérats si toutes les molécules sont adsorbées sur la même face à la surface et ils sont racémiques si les deux formes sont présentes dans le même rapport.

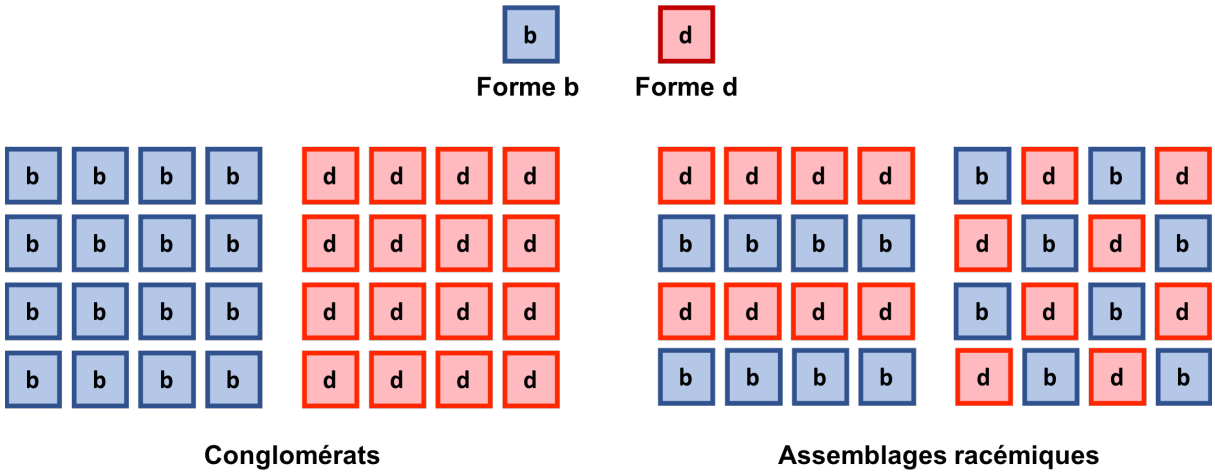


Figure 11. *Assemblages racémiques 2D et conglomérats.*

Il est possible que la différence d'intensité lumineuse des lignes d'assemblages de **M-11a** et **M-11c** provienne d'une adsorption sur des faces différentes de la porphyrine. L'une des faces pourrait induire plus de courant que l'autre lors du passage de la pointe STM. En suivant cette hypothèse, les molécules seraient adsorbées sur des faces opposées d'une ligne à l'autre, créant un assemblage racémique (Fig. 12).

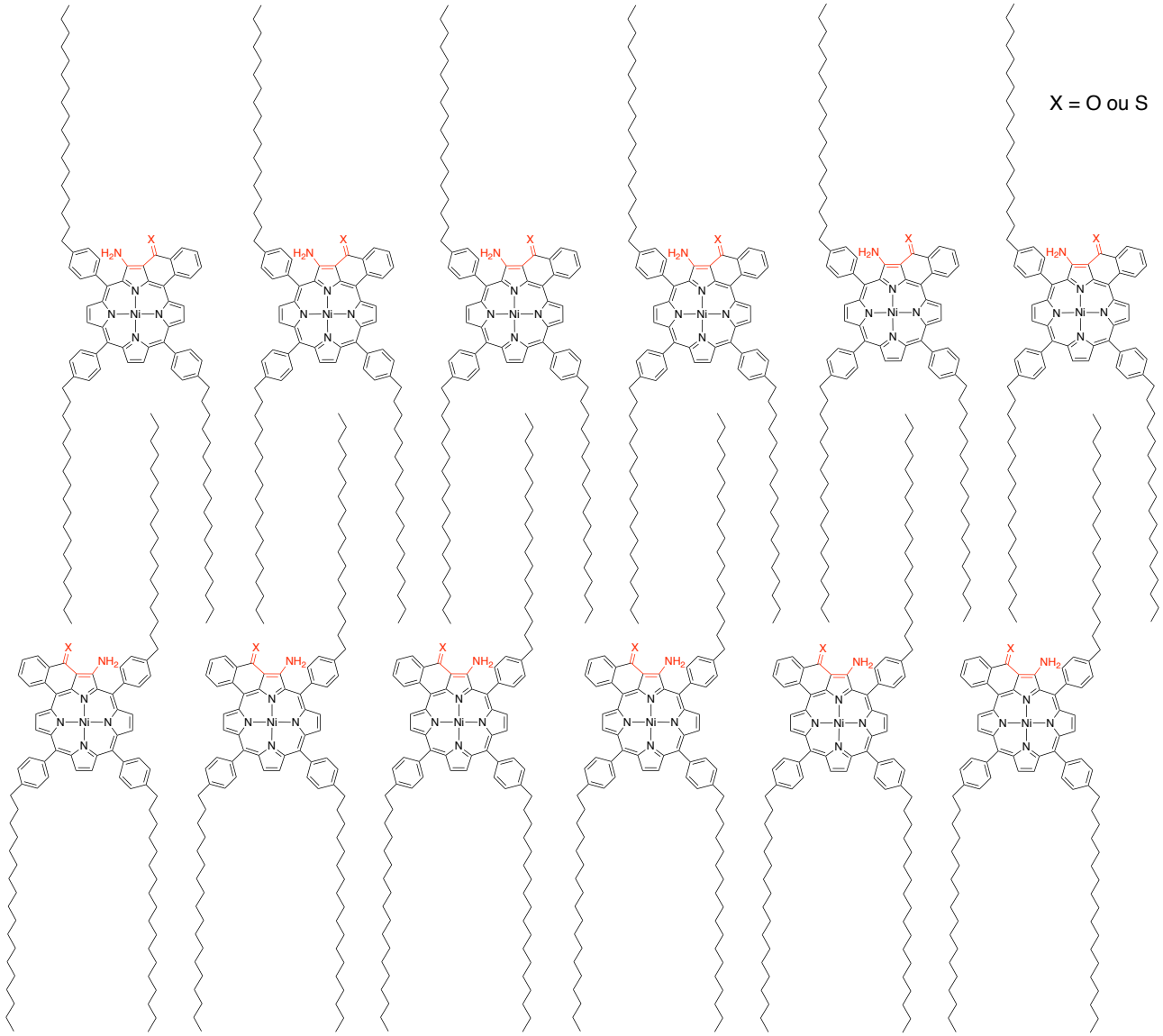


Figure 12**. Représentation de l'assemblage racémique de **M-11

Cette hypothèse semble cohérente lorsque l'on considère la déformation (« ruffled » en anglais ») du cœur aromatique de la porphyrine et l'inclinaison des molécules par rapport au support (Fig. 13). Par contre, il est difficile d'indiquer avec certitude quelle face produirait une luminosité plus intense sur les images.

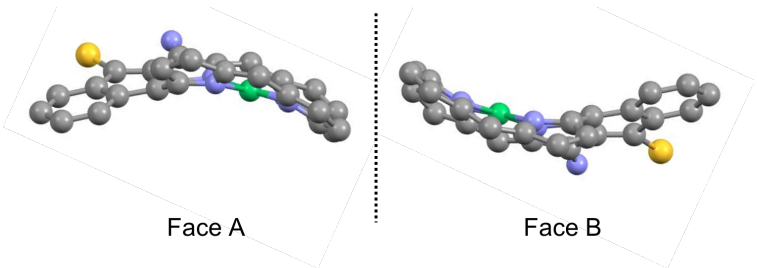


***Figure 13.** a) Deux faces différentes 2D, d'un homologue de **M-11c**, structures aux diffractions aux rayons X de **M-1d** (Chap. 1), $Pd(acac)_2$ et les groupements Ar ont été omis pour plus de clarté*

II.2.c. Deux modes d'organisation différents : discussion

De nouveau et pour les mêmes raisons que dans la partie précédente, nous considérerons que les molécules sont coplanaires.

Contrairement à **M-8a**, les trois chaines lipophiles sont adsorbées à la surface et les monomères ne forment pas de paires par liaisons hydrogène. Cette différence d'organisation peut s'expliquer par le nombre d'atomes plus élevés constituant les chaines de **M-11a** et **M-11c**. Plusieurs types d'interactions sont possibles à l'interface solide-liquide : les interactions de van der Waals intermoléculaires, l'adsorption sur la surface et les liaisons hydrogène.

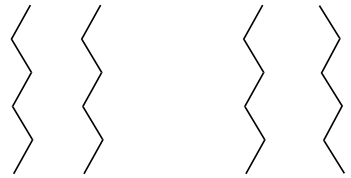


Figure 14. *Représentation des deux conformations d'un dimère de n-hexane*

Tsuzuki *et al* ont effectué des calculs quantiques, prenant en compte les énergies de dispersion, afin de déterminer l'énergie d'interaction de van der Waals présente entre les chaines carbonées d'un dimère de *n*-hexane.[27] Les calculs ont été conduit sur différentes conformations du dimère dont les conformations A et B (Fig. 14). L'énergie d'interaction calculée pour A est de -2,51 kcal.mol^{-1} et de -1,90 kcal.mol^{-1} pour B. Pour la suite, nous supposerons que la conformation A est prédominante afin que l'énergie libre du système soit minimisée. Ainsi, l'énergie de van der Waals entre deux groupements méthylènes d'une chaine carbonée est de 0,42 kcal.mol^{-1}. Gellman *et al* ont calculé que l'énergie d'adsorption d'un groupement méthylène d'une chaine alkyle ou alkoxy sur la surface de HOPG est de -1,48 kcal.mol^{-1}.[28] Enfin, l'énergie d'une liaison hydrogène est généralement estimée entre 4 et 6 kcal.mol^{-1}.[29]

Afin de discuter la préférence d'organisation (en paires ou en lignes de monomères), nous allons estimer, pour les deux organisations, l'énergie d'interaction des molécules **M-8a** et **M-11a**.

Pour l'organisation en paires (Fig. 15) :

- les interactions de type van der Waals sont comptées quatre fois,
- les interactions HOPG-alkyls ou -alkoxys sont présentes sur deux des chaines carbonées,
- deux liaisons hydrogène sont prises en compte.

Pour l'organisation en lignes de monomères (Fig. 15) :

- les interactions de type van der Waals sont comptées six fois,
- les interactions HOPG-alkyls ou -alkoxys sont présentes sur les trois chaines.

Ainsi, l'énergie d'interaction du système d'assemblage en paires est de -67,7 kcal.mol^{-1} au maximum et celui en ligne est de -125,3 kcal.mol^{-1} pour **M-11a**. Ce résultat corrobore l'observation de l'assemblage en ligne plutôt que celui en paires (tableau 5).

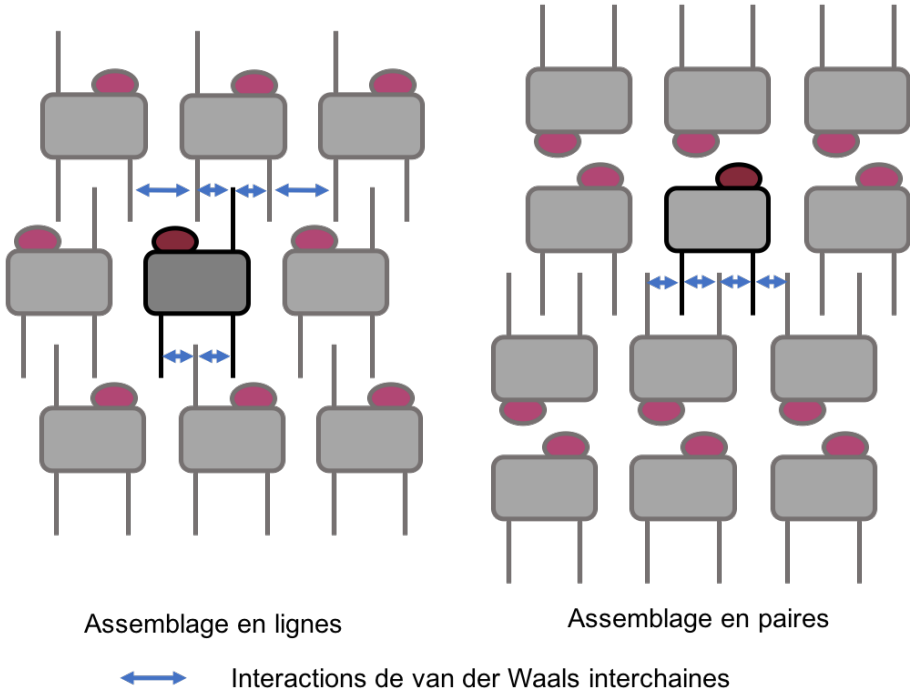


Figure 15. *Décompte du nombre d'interactions de van der Waals interchaine*

Tableau 5. *Estimations des énergies de stabilisation des systèmes en paires et en lignes pour* ***M-8a*** *et* ***M-11a***

Énergie (kcal.mol^{-1})	Paires M-8a (OC_{12})	Paires M-11a (C_{18})	Lignes de M-8a (OC_{12})	Lignes de M-11a (C_{18})
van der Waals inter-chaines	4 x (-0,42) x 12	4 x (-0, 42) x 18	6 x (-0,42) x 12	6 x (-0,42) x 18
HOPG-chaines	2 x (-1,48) x 12	2 x (-1,48) x 18	3 x (-1,48) x 12	3 x (-1,48) x 18
Liaisons hydrogène x 2	4 - 6	4 - 6	/	/
Total	-63,7 à -67,7	-91,5 à -95,5	-83,5	-125,3

Pour la molécule **M-8a** ces calculs ne permettent pas d'expliquer les résultats obtenus expérimentalement. Cela peut être dû :

- aux approximations faites sur les champs de forces intermoléculaires lors du calcul de l'énergie d'interaction de van der Waals interchaines,
- à une potentielle sous-estimation de la valeur énergétique des liaisons hydrogène,
- à la non intégration de la stabilisation entropique de la troisième chaine alkyle ou alkoxy en solution pour les assemblages en paires,
- à la non considération des interactions solvant-molécules,
- à la non considération de l'inclinaison des porphyrines par rapport au support pour les assemblages en lignes.

Afin d'obtenir une estimation énergétique plus proche de la réalité permettant de comprendre la préférence d'un système par rapport à l'autre, une modélisation plus complexe doit être effectuée. Par exemple, le modèle développé par Simone *et al* pourrait être appliqué sur ces systèmes.[30][31][32]

II.2.d. Perspectives

Plusieurs monomères de porphyrines comportant un site de coordination externe ont été déposées sur une surface de HOPG, en solution dans du 1-phényloctane. Deux organisations différentes ont été observées selon le nombre d'atomes de carbone constituant les chaines lipophiles. Des assemblages en paires de monomères se forment à l'interface pour les molécules **M-8** comportant 12 atomes de carbone sur chaque chaine alkoxy. Des assemblages en lignes sont observés pour les monomères **M-10** et **M-11** comportant 18 atomes de carbones sur chaque chaine lipophile. Le monomère **M-9** comportant trois chaines dodécylphényles, n'a pas permis d'obtenir d'images STM d'assemblages à l'interface HOPG-phényloctane. Ce résultat peut être dû à un nombre trop faible d'atomes constituant les chaines carbonées. L'ensemble de ces études peut être approfondi en suivant les suggestions énoncées ci-après.

Le nombre d'atomes de carbone constituant les chaines alkyles et alkoxys des monomères pourrait être modulé entre 13 et 17 afin d'étudier plus en détail l'influence des chaines sur l'assemblage. Cette étude permettra de déterminer la longueur limite des chaines permettant d'obtenir la coexistence des deux organisations (en paires et en lignes).

Des monomères possédant moins de 12 atomes de carbones sur leurs chaines alkyles et alkoxys permettraient d'étudier la limite d'adsorption des monomères sur la surface de HOPG.

Des calculs énergétiques pourraient être effectués sur les systèmes d'assemblages en paires et en lignes afin de comprendre les lois d'interactions régissant les organisations.

II.3. Variation des concentrations

Afin d'évaluer si l'organisation des monomères est dépendante de la concentration, les études STM ont été effectuée à différentes concentrations. Les solutions de monomères à 1 mM dans le 1-phényloctane ont été diluées jusqu'à ce que les assemblages ne puissent plus être visualisés par STM. Grâce à cette méthode, nous avons pu déterminer la limite de concentration permettant d'obtenir des assemblages à l'interface HOPG-solvant résistants aux scans de la pointe STM.

Ces études ont été réalisées sur les monomères **M-8a**, **M-10a** et **M-11a** à l'interface HOPG-phényloctane.

Les assemblages en paires de monomères **M-8a** ont pu être observés pour des concentrations comprises entre 1 mM et 0,1 mM (Fig. 16).

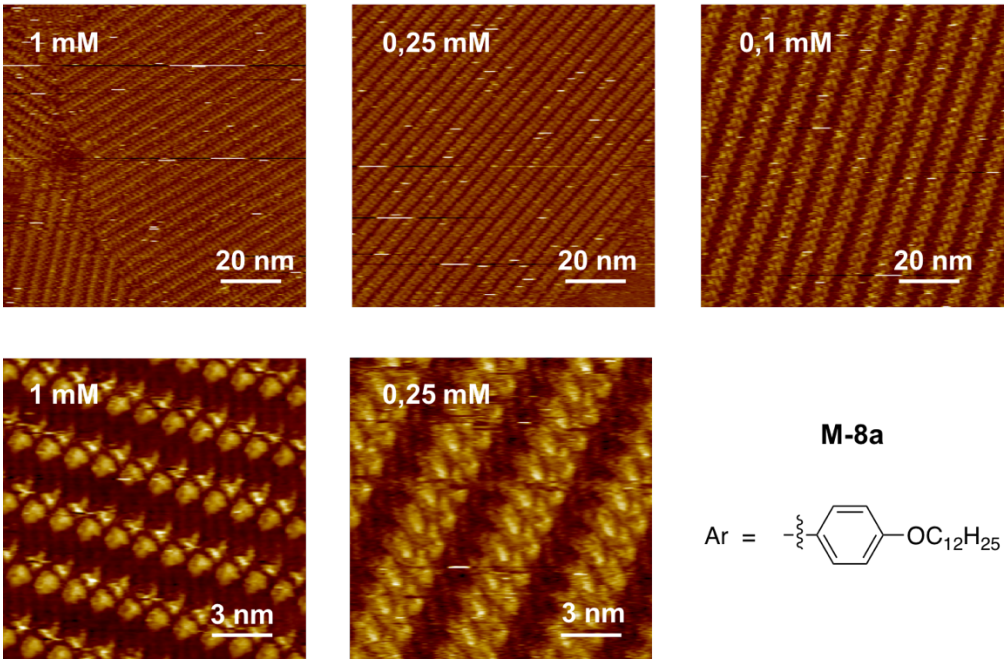


Figure 16. *Assemblages à l'interface HOPG-phényloctane dépendants de la concentration de* ***M-8a***

Pour **M-8a**, à 0,1 mM, des images ont pu être enregistrées sur des fenêtres de 100 nm de côté, mais aucune image bien résolue n'a été obtenue sur de plus petites fenêtres. L'assemblage formé à 0,1 mM semble moins stable que ceux formés à plus forte concentration. Plusieurs essais de visualisation d'assemblages ont été effectués à 0,05 mM, sans succès. La concentration est alors trop faible soit pour permettre l'adsorption des molécules à la surface, soit pour produire un assemblage stable aux scans de la pointe STM. Les faibles concentrations favorisent la formation de domaines plus étendus que les fortes concentrations (cf. Chap. 2, I.1.e). En effet, sur une fenêtre de 100 nm de côté, plusieurs domaines sont observés à 1 mM et un unique domaine est visualisé à 0,25 mM et à 0,1 mM. La variation de concentration influence :

- la stabilité de l'adsorption,
- l'étendue des domaines,
- nullement l'organisation en paires de monomères **M-8a** (pas d'organisation en lignes observée).

Des images STM des assemblages de **M-10a** ont été obtenues à plusieurs concentrations (Fig. 17). Nous remarquons que les images des assemblages en lignes de **M-10a** sont mal résolues. Nous pouvons tout de même en déduire que des assemblages en lignes de monomères sont formés à l'interface HOPG-phényloctane pour des concentrations comprises entre 1 mM et 0,05 mM.

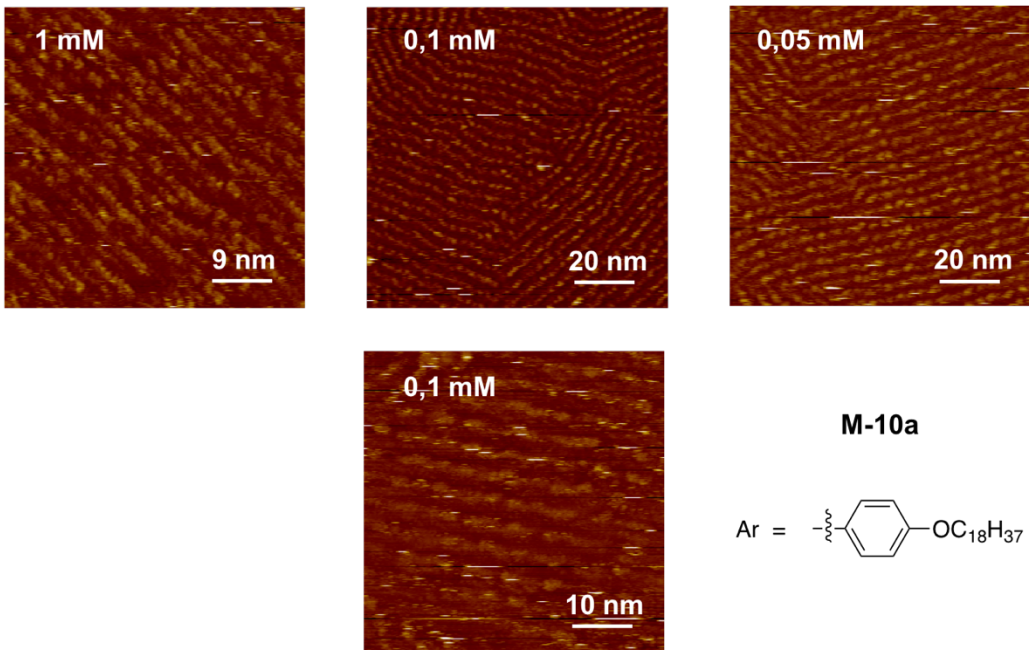


Figure 17. *Assemblages à l'interface HOPG-phényloctane dépendants de la concentration de* ***M-10a***

Les assemblages en lignes de monomères **M-11a** ont pu être observés pour des concentrations comprises entre 1 mM et 0,05 mM (Fig. 18). À 0,1 mM, la résolution des images est faible, en particulier sur des fenêtres de 30 nm de côté. À 0,05 mM aucune image de bonne résolution n'a pu être obtenue sur des fenêtres de côté inférieur à 100 nm, révélant la fragilité de l'assemblage à cette concentration. Plusieurs essais de visualisation d'assemblages ont été effectués à 0,01 mM, sans succès. Comme pour **M-8a**, les faibles concentrations favorisent la formation de domaines plus étendus. De nombreux domaines sont observés à 1 mM et 0,5 mM, alors qu'un unique domaine est visualisé à de plus faibles concentration sur une fenêtre de 100 nm de côté. Pour **M-11a**, la variation de concentration influence :

- la stabilité de l'adsorption,
- l'étendue des domaines,
- nullement l'organisation en lignes de monomères **M-8a** (pas d'organisation en paires observée).

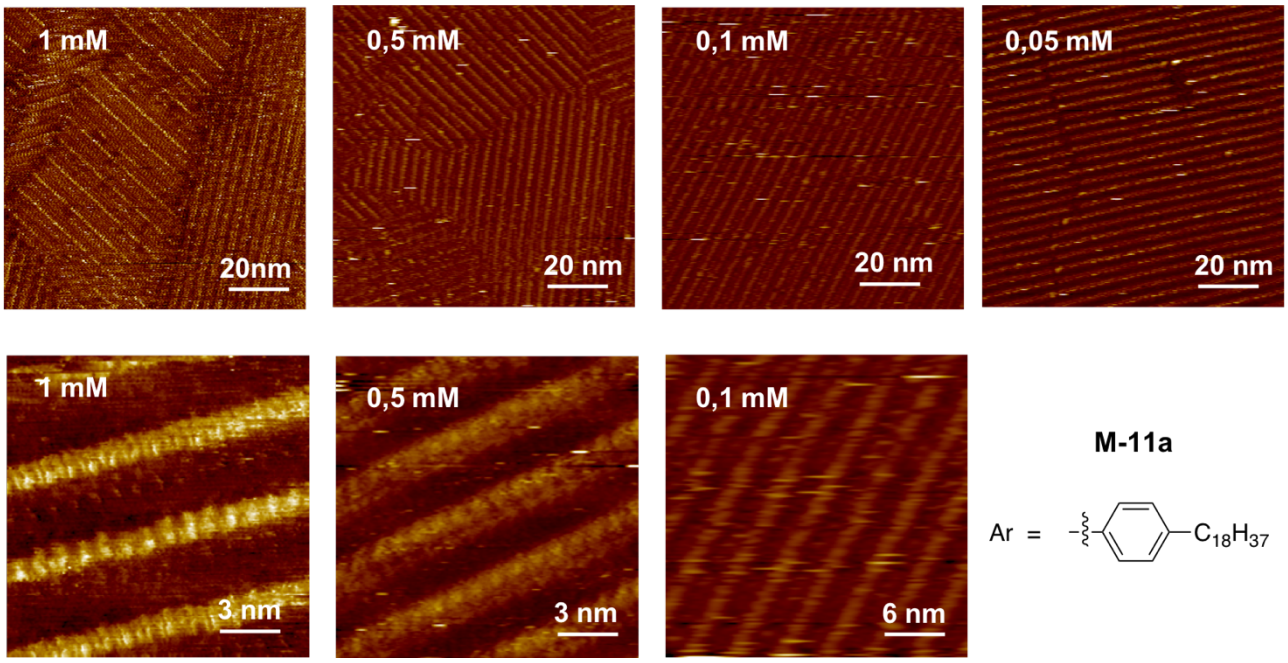


Figure 18. *Assemblages à l'interface HOPG-phényloctane dépendant de la concentration de* ***M-11a***

Ainsi, la variation de la concentration n'induit pas de changements de motif dans les réseaux formés à l'interface. En revanche, la concentration peut influencer l'étendue des domaines. Ces études nous ont permis de définir la gamme de concentrations pour lesquelles les assemblages peuvent être observés par STM. Nous noterons également que cette gamme est légèrement plus étendue vers les petites concentrations pour les organisations en lignes (jusqu'à 0,05 mM pour **M-10a** et **M-11a**) que pour l'organisation en paires (jusqu'à 0,1 mM pour **M-8a**).

III. Assemblage de dimères de porphyrines liés par du nickel(II) ne possédant aucun site de coordination externe

La génération des dimères de porphyrines liées par du Ni(II) a été effectuée de la manière suivante. Une solution (1 mM) d'acétylacétonate de nickel(II) dans le dichlorométhane a été ajoutée à une solution (1 mM) de monomère dans le 1-phényloctane. Afin que le taux de conversion soit optimal, le mélange a été agité à 20 °C durant une nuit avant d'être déposée sur la surface de HOPG. Pour un ajout de 0,5 équivalent d'acétylacétonate de nickel(II) par rapport au monomère, la conversion en dimère sera supposée totale. De plus, la concentration en dimère sera estimée à 0,5 mM, car le dichlorométhane est très volatil. Des dilutions seront réalisées pour l'obtention de concentrations plus faibles.

Les effets de l'ajout de l'acétylacétonate de nickel(II) sur les assemblages ont été étudiés avec les monomères **M-8a**, **M-9a**, **M-10a** et **M-11a** possédant un site de coordination externe **NO**.

III.1. Assemblage des dimères à l'interface HOPG-phényloctane

III.1.a. Cas de M-8a et M-9a : 12 atomes de carbone sur les chaines lipophiles

Les dimères de **M-8a** forment un assemblage au motif très similaire à celui de l'assemblage en paires de **M-8a** avant l'ajout de Ni(II) (Fig. 19). Ce résultat n'est pas surprenant puisque les paires de **M-8a** formées par liaisons hydrogène sont très semblables aux dimères de porphyrines liées par liaisons de coordination. Seule la force des liaisons est différente. Ainsi, les dimères se positionnent de manière « face-on » par rapport à la surface de HOPG et se disposent en lignes. Dans l'espacement entre chaque ligne, quatre des six chaines alkoxys sont adsorbées à la surface. Les deux dernières chaines se situent en solution. Après l'ajout de l'acétylacétonate de nickel(II), les assemblages des dimères de **M-9a** ont pu être observés. Les dimères de **M-9a** sont disposés de manière semblable aux dimères de **M-8a**. Les dimères de **M-9a** présentent une meilleure affinité avec la surface de HOPG que les monomères correspondants puisque, contrairement aux monomères **M-9a** avant ajout du Ni(II), les assemblages ont pu être visualisés.

Les images STM de **M-8a** ont été prises avec une concentration en monomère de 0,25 mM avant ajout de Ni(II) et de 0,1 mM après ajout du cation métallique. Malgré la concentration plus faible des dimères, le nombre de domaines dans une fenêtre de 100 nm de côté est plus élevé que pour les paires de monomères. Les domaines sont moins étendus dans le cas des dimères. Comme mentionné pour **M-9a**, il est probable que le dimère ait plus d'affinité avec la surface que la paire de monomère. Il y aurait alors formation d'un plus grand nombre de nucléons à l'instant zéro dans le cas du dimère expliquant la création de domaines moins étendus.

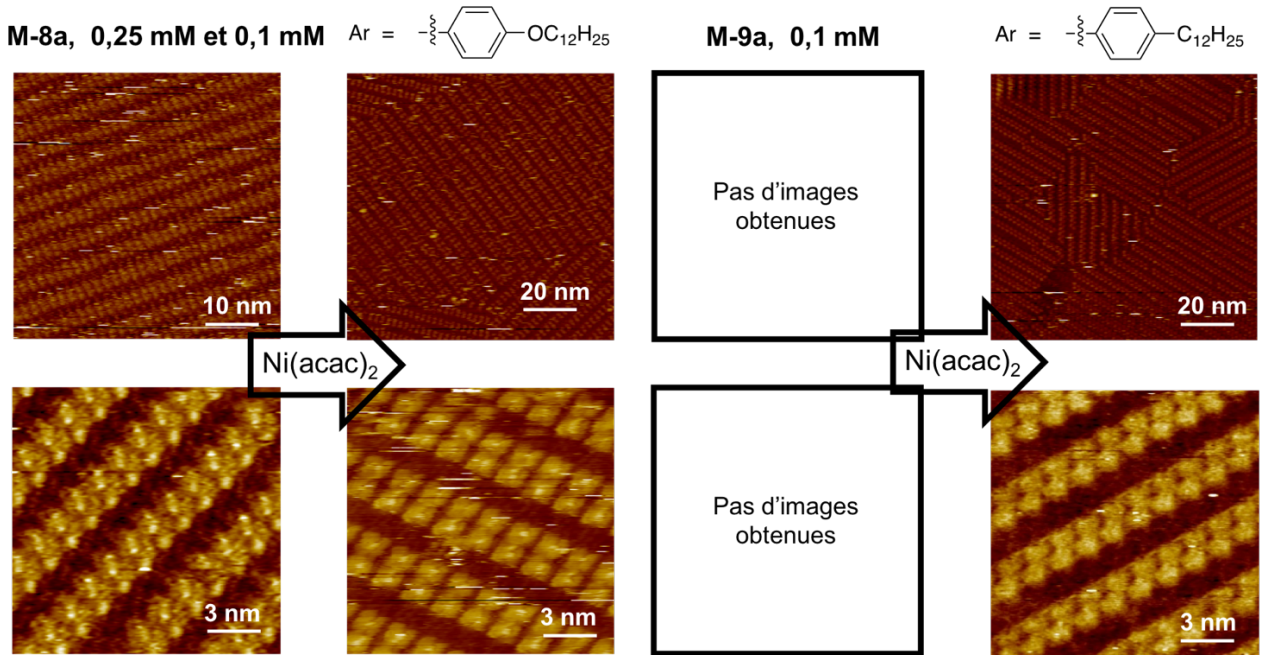


Figure 19. *Organisation à l'interface HOPG-phényloctane, avant et après ajout de $Ni(acac)_2$ pour* ***M-8a*** *et* ***M-9a***

III.1.b. Cas de M-10a et M-11a : 18 atomes de carbone sur les chaines lipophiles

Quelle que soit la concentration des monomères, les molécules **M-10a** et **M-11a** forment des assemblages en lignes à l'interface HOPG-phényloctane, avant ajout de l'acétylacétonate de nickel(II). Les dimères de **M-10a** et **M-11a** obtenus après ajout de 0,5 équivalent de Ni(II), forment des assemblages similaires à ceux observés pour les dimères de **M-8a** et **M-9a** (Fig. 20). Les dimères sont disposés en lignes de manière « face-on » par rapport au support. Quatre des chaines lipophiles sont adsorbées à la surface et les deux autres se situent en solution. Ainsi, l'ajout du cation métallique provoque un changement radical de l'assemblage à l'interface. Les motifs des assemblages étant complétement différents, nous ne sommes pas en mesure de comparer la compacité des réseaux avant et après ajout du cation métallique.

Tableau 6. *Conditions d'utilisation de l'appareil STM pour les images des figures 19 et 20*

Dimère et échelle	M-8a 20nm	M-8a 3 nm	M-9a 20 nm	M-9a 3 nm	M-10a 20 nm	M-10a 10 nm	M-11a 20 nm	M-11a 3 nm
I (pA)	1,6	8,3	2,0	2,0	0,9	1,0	1,0	1,0
V (mV)	-909	-1030	-1200	-1200	-1000	-1000	-800	-1160

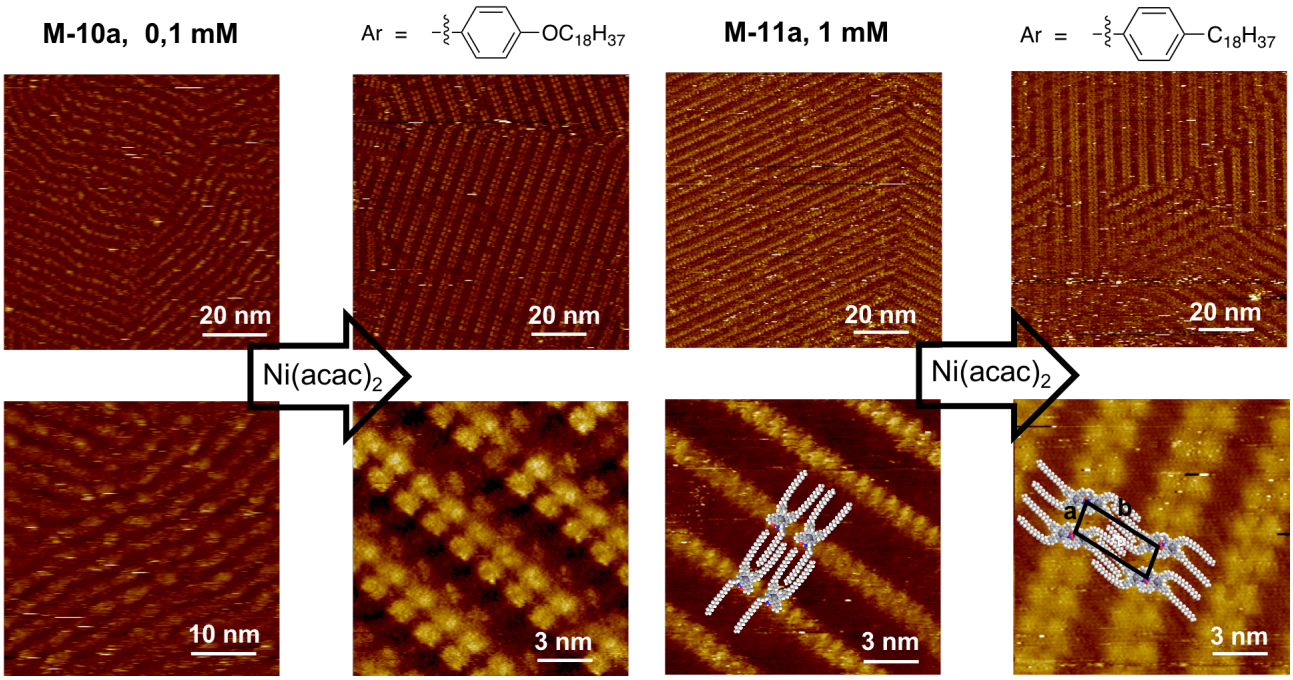


Figure 20. *Organisation à l'interface HOPG-phényloctane, avant et après ajout de $Ni(acac)_2$ pour* ***M-10a*** *et* ***M-11a***

En revanche, nous pouvons comparer les réseaux des dimères **M-8a**, **M-9a**, **M-10a** et **M-11a** (Tableau 7). Les valeurs *a*, distance entre deux dimères sont similaires pour les quatre composés. Les valeurs *b* des dimères **M-8a** et **M-9a**, entre deux lignes de dimères sont similaires. Toutefois, **M-8a** possédant un atome de plus que **M-9a** sur chaque chaine possède une valeur *b* légèrement plus

élevée. La même observation peut être faite pour les dimères **M-10a** et **M-11a**. Enfin, les valeurs *b* de **M-10a** et **M-11a** sont nettement supérieures à celles de **M-8a** et **M-9a**. Cette observation est attribuée aux nombres plus élevés d'atomes constituant les chaines de **M-10a** et **M-11a**.

Tableau 7. *Constantes de réseaux des dimères* ***M-8a, M-9a, M-10a*** *et* ***M-11a***

Dimère	M-8a	M-9a	M-10a	M-11a
a **(nm)**	1,88 ± 0.25	1,84 ± 0,06	1,67 ± 0,26	1,72 ± 0,1
b **(nm)**	4,15 ± 0.10	4,00 ± 0,24	4,74 ± 0,32	4,46 ± 0,29
γ (°)	85 ± 1	77 ± 1	87 ± 1	81 ± 6

III.2. Chiralité 2D

Les dimères de **M-8a**, **M-9a**, **M-10a** et **M-11a** présentés précédemment, sont achiraux en solution. En 2D, les chaines lipophiles ne se positionnent pas dans l'axe Ni(II) - Ni(II) - Ni(II). Les deux chaines adsorbées portées par la même porphyrine se positionnent quasiment parallèles l'une par rapport à l'autre en effectuant une courbure par rapport à l'axe Ni(II) - Ni(II) - Ni(II) (Fig. 21). Les chaines situées sur l'une et l'autre des porphyrines décrivent une courbure en directions opposées. Par contrainte du support, ces dimères présentent une chiralité 2D. Deux formes peuvent être visualisées à l'interface HOPG-solvant que nous nommons forme S et forme Z. Dans l'exemple de la figure 21, l'assemblage des dimères de **M-11a** est uniquement constitué de formes S. Dans un domaine donné, une seule des deux formes est présente. Ainsi, l'adsorption des premières molécules détermine l'organisation des domaines pour former des conglomérats. Nous venons de voir l'exemple d'un assemblage en forme S avec **M-11a**. Les questions qui découlent de cette observation sont les suivantes : Pour un même dimère :

- Est ce que tous les domaines présentent la même forme ?
- Est ce qu'il y a des différences entre les quatre dimères ?

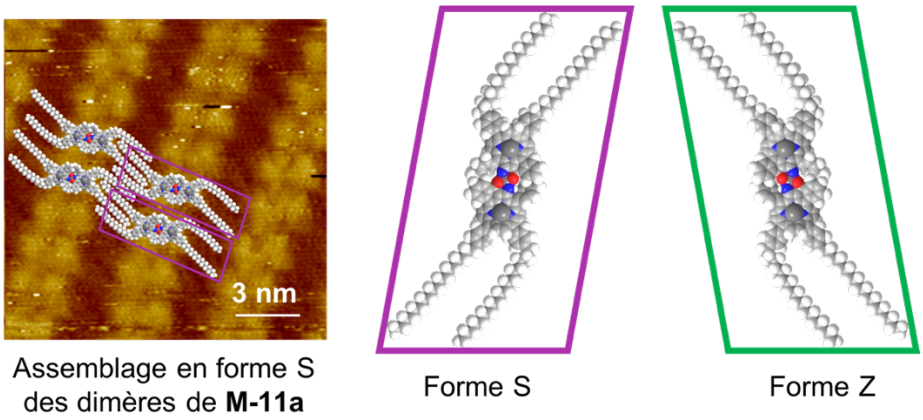


Figure 21. *Définition des formes S et Z des dimères et assemblages, exemple avec* ***M-11a***

Pour répondre à ces questions, de nombreuses images STM ont été réalisées sur des fenêtres de 50 ou 100 nm de côté pour les dimères de **M-8a, M-9a**, **M-10a** et **M-11a** (Fig. 22). Des domaines S et Z sont présents dans chaque image. Il n'y a donc pas de préférence d'adsorption d'une des deux formes quel que soit le dimère étudié. En revanche, tous les domaines sont sous forme de conglomérats.

Les mêmes observations peuvent être faites pour les paires de monomères **M-8a** avant ajout de l'acétylacétonate de nickel(II). Les deux formes S et Z sont présentes sans préférence pour l'une ou l'autre forme. Les domaines sont également des conglomérats.

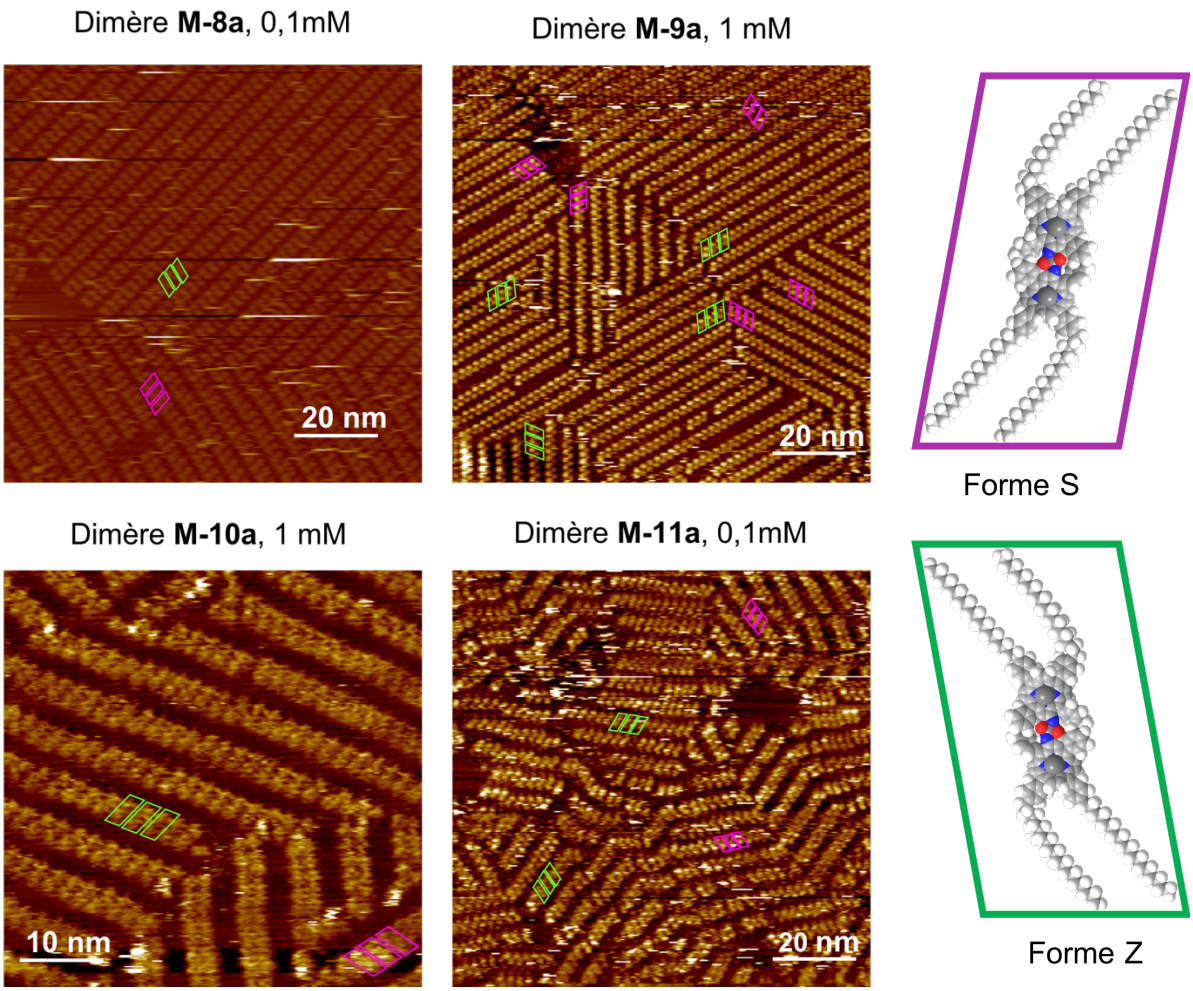


Figure 22. *Mise en évidence des domaines S et Z pour les dimères de* ***M-8a, M-9a, M-10a*** *et* ***M-11a***

III.3. Superposition de couches

La périodicité de la surface HOPG favorise largement l'auto-assemblage de certaines molécules à l'interface support-solvant. Si l'assemblage formé par les molécules adsorbées présente une périodicité sur un domaine étendu, alors l'adsorption de composés sur cette première couche peut

être observée.[33][34] La STM permet parfois de visualiser cette superposition de couche par la différence de luminosité ou en variant l'intensité de courant appliquée.[35]-[38]

Des zones présentant une luminosité beaucoup plus faible marquent des ruptures dans les lignes de dimères **M-10a** formés à l'interface HOPG-phényloctane (Fig. 23). Cette différence de luminosité ne peut être attribuée aux effets de Moiré puisque ceux-ci provoquent une alternance lumineuse régulière.[39][40][41] Il est alors possible que ces zones plus sombres correspondent à des lacunes dont la taille est appropriée à l'adsorption d'un dimère. Nous pouvons apercevoir, à travers ces lacunes, ce qui pourrait être des dimères appartenant à une couche inférieure. Afin de déterminer s'il s'agit effectivement de couches multiples, des zones présentant de nombreuses lacunes ont été observées par STM (exemple Fig. 24).

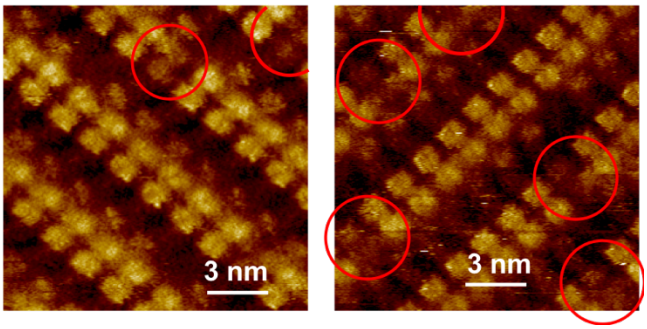


Figure 23. *Lacunes dans l'assemblage de dimères de* ***M-10a*** *à l'interface HOPG-phényloctane, 0,1mM*

Des graphiques représentant la distance entre la pointe STM et le support HOPG en fonction de la distance parcourue en scannant la surface ont été tracés pour les dimères **M-10a** (Fig. 24). L'intensité lumineuse des images est directement liée à la distance pointe-support. Une forte luminosité correspond à un plus grand éloignement de la pointe par rapport à la surface.

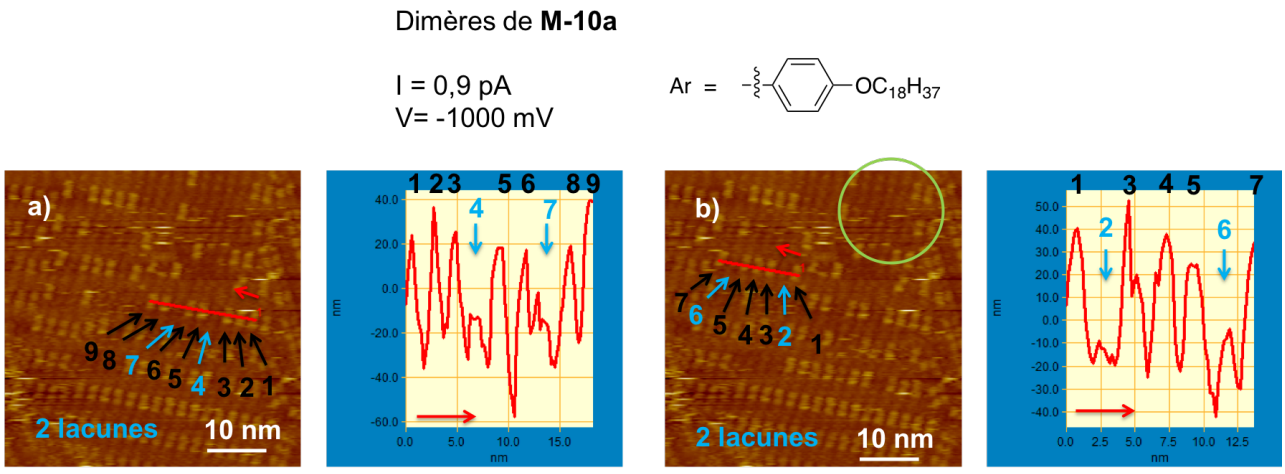


Figure 24. *Distance entre la pointe STM et le support HOPG en fonction de la distance parcourue en scannant la surface pour les dimères* ***M-10a***

Nous observons deux fortes diminutions de la distance pointe-surface pour les tracés des images a) et b) puisque deux zones plus sombres sont présentes sur la portion de ligne étudiée. Ces résultats suggèrent que ces zones plus sombres correspondent à des lacunes dans le réseau. Toutefois, ces données ne nous permettent pas d'affirmer la présence d'une couche inférieure aux lignes étudiées.

Cependant, les zones entourées en vert dans la figure 24, présentent une répétition d'un motif très proche de celui du dimère de **M-10a** mais d'intensité plus faible. Nous observons ce phénomène à divers endroits sur les images a) et b). Ces observations suggèrent la présence d'une couche inférieure de dimère **M-10a**.

La variation de l'intensité du courant permet parfois de visualiser les couches inférieures.[37][38] Cette technique a été appliquée pour l'assemblage des dimères de **M-10a** (Fig. 25). Deux images de la même zone ont été enregistrées en utilisant des intensités différentes (0,8 pA et 1,0 pA). Sur les images de gauche, il y a confusion de lignes de plusieurs niveaux. Une comparaison entre les deux intensités a été faite sur les images du bas de la figure 25. Certaines lignes de l'assemblage supérieur ont été entourées en blanc. Ceci suggère que les motifs restants entre ces lignes appartiennent à une couche inférieure. Une première couche de dimères organisés est probablement formée à l'interface HOPG-phényloctane. Cette couche sert ensuite de support pour la construction d'une seconde couche et ce processus peut éventuellement se répéter. Nous sommes toutefois dans l'incapacité d'estimer le nombre de couches formées à partir de ces images.

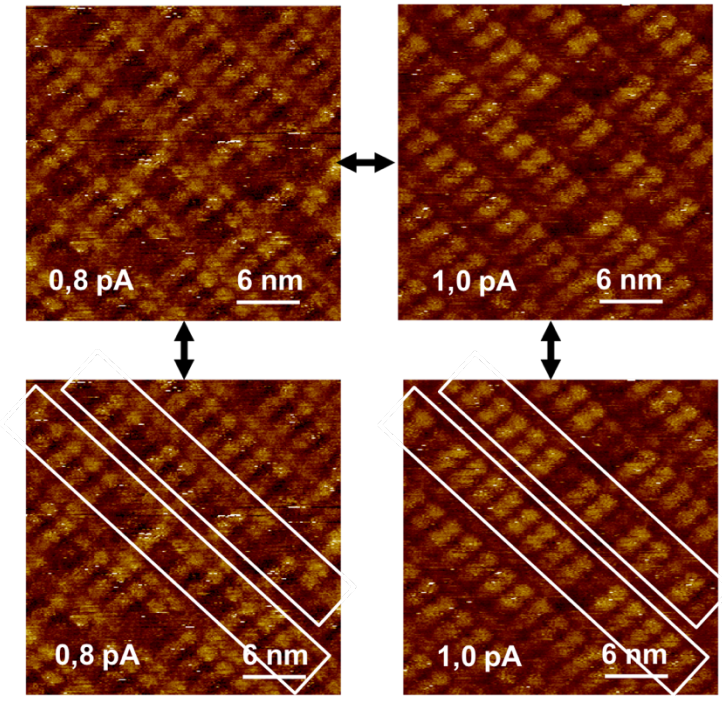


Figure 25. *Variation de l'intensité du courant (même zone de l'assemblage du dimère de* ***M-10a****)*

III.4. Étude de la compétition entre dimères et monomères M-11a

Les motifs des assemblages des monomères **M-10a** et **M-11a** étant très différents de ceux de leur dimère, la compétition entre l'adsorption du monomère et du dimère formé *in-situ* a été étudiée. Les expériences ont été conduites avec le monomère **M-11a** en faisant varier la quantité d'acétylacétonate de nickel(II) ajoutée tout en restant inférieur à 0,5 équivalent de nickel(II) par rapport au monomère. Avec ces rapports de concentration, les monomères ne sont pas totalement consommés pour former les dimères. Ainsi, l'affinité d'absorption des monomères par rapport à celle des dimères pourra être évaluée en comparant la forme et l'étendue des domaines formés.

En ajoutant 0,25 et 0,5 équivalent d'acétylacétonate de nickel(II), seul l'adsorption des dimères de **M-11a** est observé (Fig. 26). En ajoutant 0,1 équivalent de cation métallique, le dimère pourtant largement minoritaire en solution, s'adsorbe de façon majoritaire à l'interface. En effet, les monolignes de monomères, entourées en blanc, sont observées en faibles proportions par rapport aux dimères lors des premiers scans. Après quelques minutes, les assemblages en monolignes ne sont plus observés. Ce résultat suggère que les assemblages en monolignes sont cinétiquement favorables à l'interface HOPG-phényloctane et que les assemblages des dimères de **M-11a** sont thermodynamiquement stables.

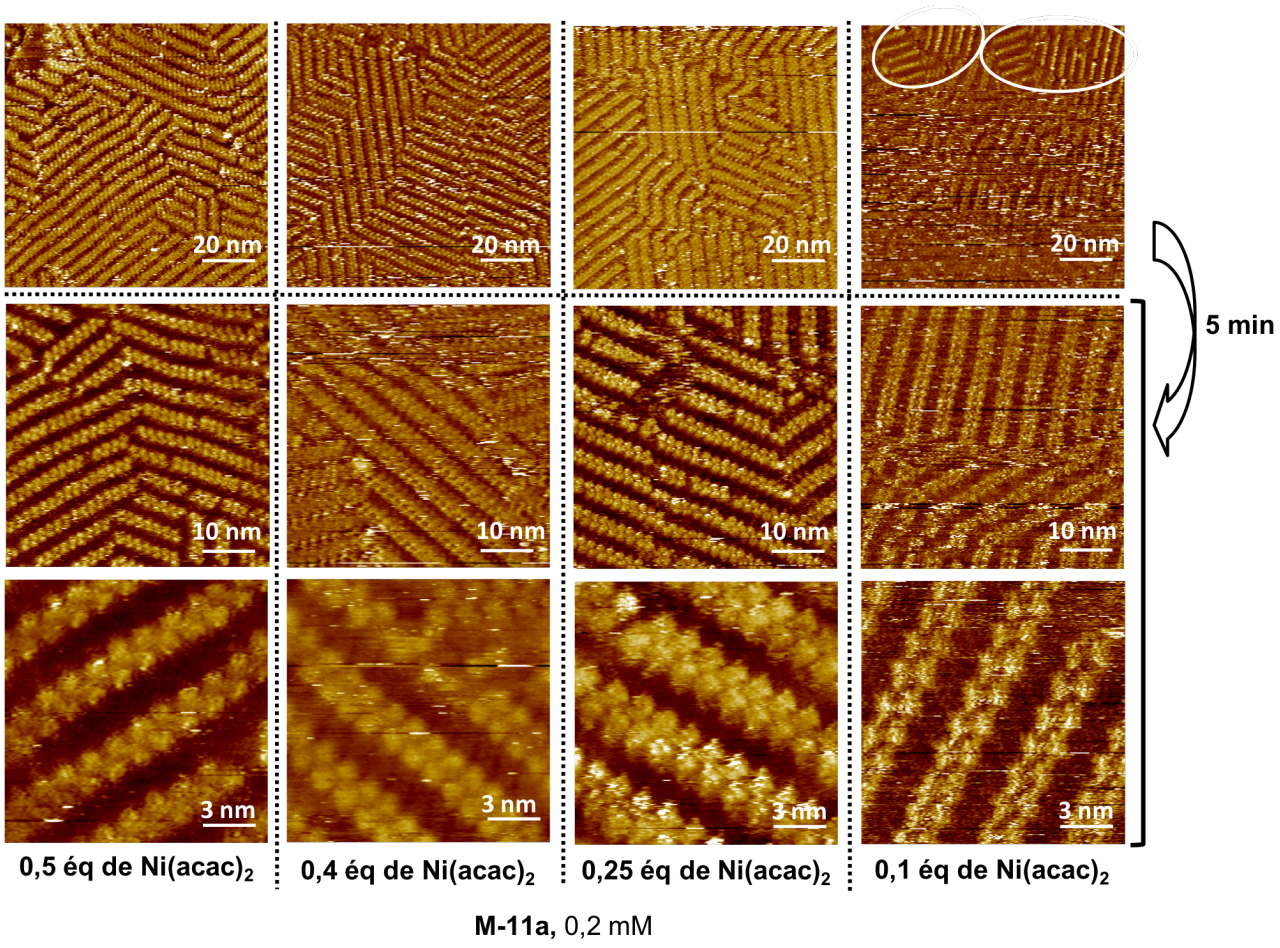


Figure 26. *Variation du ratio $Ni(acac)_2$ et* ***M-11a*** *pour la formation du dimère (0,05 mM)*

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'auto-assemblage à l'interface HOPG-phényloctane de porphyrines possédant un site de coordination externe avant et après ajout de Ni(II). Dans la deuxième partie, avant ajout du cation métallique, deux assemblages dépendant du nombre d'atomes de carbone constituant les chaines lipophiles ont été observés. Il a été suggéré d'approfondir l'étude :

- en déposant, à l'interface, des porphyrines possédant des nombres d'atomes de carbones compris entre 11 et 17,
- en effectuant des calculs théoriques pour estimer les énergies des deux systèmes.

La chiralité des assemblages 2D a été discutée et l'influence de la concentration sur les organisations a été étudiée.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'auto-assemblage de dimères de porphyrines liées par du Ni(II) à l'interface HOPG-phényloctane. Les assemblages sont similaires pour l'ensemble des dimères étudiés. L'orientation des chaines lipophiles des dimères induit une chiralité à l'assemblage sous la contrainte du support. Les deux formes images dans un miroir en 2D sont présentes à l'interface dans des proportions similaires. Toutefois une seule des formes constitue un même domaine révélant que la première molécule qui s'adsorbe détermine l'organisation du domaine. La présence de multi-couches a été mise en évidence en traçant la distance pointe STM-support et en faisant varier l'intensité du courant. La compétition d'adsorption monomère-dimère a été réalisée en utilisant différents rapports Ni(II)/monomère **M-11a**. Cette étude de compétitivité, menée à 0,2 mM pourrait être complétée en faisant varier la concentration des porphyrines monomères.

Ces premiers résultats encourageants ont permis d'envisager l'étude de l'auto-assemblage de porphyrines possédant deux sites de coordinations externes. Après ajout d'un cation métallique dans des solutions de ces porphyrines, les assemblages des oligomères formés à l'interface HOPG-phényloctane ont été visualisés par STM. Ces études feront l'objet du prochain chapitre.

V. Références bibliographiques

[1] J. F. Stoddart, L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, pp. 47-219.

[2] J.-M. Lehn, *Science,* **2002**, *295*, 2400–2403.

[3] A. V. Davis, R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4793–4796.

[4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives: A Personal Account Built upon the George Fisher Baker Lectures in Chemistry at Cornell University [and] Lezioni Lincee, Accademia Nazionale Dei Lincei, Roma*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, pp. 89-135.

[5] G. W. Gokel, *Advances in Supramolecular Chemistry - volume 4*, Jai Press, Greenwich, **1997**, pp. 1-338.

[6] J. L. Atwood, J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, M. Dekker, New York, **2004**, pp. 295-505.

[7] P. W. N. M. van Leeuwen, *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 143-248.

[8] M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1660–1733.

[9] J.-P. Sauvage, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, J. Wiley, Chichester, **1999**, pp. 1-53.

[10] X. Lou, R. P. M. Lafleur, C. M. A. Leenders, S. M. C. Schoenmakers, N. M. Matsumoto, M. B. Baker, J. L. J. van Dongen, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15420.

[11] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4763–4768.

[12] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley, Hoboken, **2017**, pp. 1-55.

[13] Q. H. Wang, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 206–211.

[14] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.

[15] J. Stedd, P. Gale, *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2016**, 1–54.

[16] P. Samorì, *Scanning Probe Microscopies beyond Imaging: Manipulation of Molecules and Nanostructures*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, pp. 223-417.

[17] K. S. Mali, S. De Feyter, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2013**, *371*, 20120304.

[18] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1600–1615.

[19] A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5039–5040.

[20] I. Thomsen, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 158.

[21] J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, T. Hagiwara, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 570–571.

[22] P. Samorì, *Scanning Probe Microscopies beyond Imaging: Manipulation of Molecules and Nanostructures*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, pp. 223-417.

[23] Y. Wei, K. Kannappan, G. W. Flynn, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5318–5322.

[24] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 821–823.

[25] J. Weckesser, A. De Vita, J. V. Barth, C. Cai, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 096101-1–4.

[26] M. Hibino, A. Sumi, H. Tsuchiya, I. Hatta, *J. Phys. Chem. B,* **1998**, *102*, 4544–4547.

[27] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A,* **2004**, *108*, 10311–10316.

[28] A. J. Gellman, K. R. Paserba, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 13231–13241.

[29] M.-H. Hao, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 863–872.

[30] S. Conti, M. Cecchini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 9770–9779.

[31] S. Conti, M. Cecchini, *J. Phys. Chem. C,* **2015**, *119*, 1867–1879.

[32] S. Conti, M. G. del Rosso, A. Ciesielski, J. Weippert, A. Böttcher, Y. Shin, G. Melinte, O. Ersen, C. Casiraghi, X. Feng, K. Müllen, M. M. Kappes, P. Samorì, M. Cecchini, *ChemPhysChem,* **2016**, *17*, 352–357.

[33] J. Plas, O. Ivasenko, N. Martsinovich, M. Lackinger, S. De Feyter, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 68–71.

[34] K. Tahara, K. Inukai, N. Hara, C. A. Johnson, M. M. Haley, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8319–8328.

[35] S.-S. Jester, A. V. Aggarwal, D. Kalle, S. Höger, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2783–2788.

[36] Z. Yuan, S.-L. Lee, L. Chen, C. Li, K. S. Mali, S. De Feyter, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11842–11846.

[37] Y. Shen, K. Deng, M. Li, X. Zhang, G. Zhou, K. Müllen, Q. Zeng, C. Wang, *CrystEngComm,* **2013**, *15*, 5526-5531.

[38] N. Crivillers, S. Furukawa, A. Minoia, A. Ver Heyen, M. Mas-Torrent, C. Sporer, M. Linares, A. Volodin, C. Van Haesendonck, M. Van der Auweraer, R. Lazzaroni, S. De Feyter, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6246–6252

[39] K. Kobayashi, *Phys. Rev. B.* **1996**, *53*, 11091–11099.

[40] M. Flores, E. Cisternas, J. D. Correa, P. Vargas, *Chem. Phys.* **2013**, *423*, 49–54.

[41] J. Zhang, G. Cao, *Chin. J. Chem. Phys.* **2006**, *19*, 197–199.

Chapitre 4 : Vers des nano-rubans de porphyrines liées par des liaisons de coordination

I. Introduction 138

I.1. Quelques exemples de réactions réalisées à l'interface solide-liquide ou solide-gaz ... 138

I.2. Vers la synthèse d'oligomères de porphyrines à l'interface HOPG-solvant : stratégie.. 141

II. Auto-assemblage à l'interface HOPG-solvant de porphyrines comportant deux sites de coordination externes 143

II.1. Synthèse et analyses structurales..... 143

II.2. Influence de la structure des monomères sur l'auto-assemblage à l'interface..... 148

II.2.a. Monomères 5,15-centro-symétriques..... 148

II.2.b. Monomère 5,15 comportant un plan de symétrie..... 149

II.2.c. Monomères 5,10 comportant un plan de symétrie 151

II.3. Étude de la variation de la concentration 155

III. Vers des nano-rubans de porphyrines 156

III.1. Nano-rubans de porphyrines après ajout de Ni(II) ou de Cu(II) 156

III.1.a. Nano-rubans 5,15-centro-symétriques..... 157

III.1.b. Nano-rubans avec les porphyrines 5,10 158

III.2. Effet de la variation de la concentration sur les assemblages de nano-rubans..... 166

IV. Conclusion 167

V. Références bibliographiques 170

I. Introduction

I.1. Quelques exemples de réactions réalisées à l'interface solide-liquide ou solide-gaz

Les composés présentés dans le chapitre 1 présentent des propriétés électroniques intéressantes. Nous souhaitons améliorer ces propriétés en augmentant le nombre d'unités porphyriniques contenues dans les molécules. Atteignant la limite de caractérisation en solution de nos molécules avec les trimères **T-1** et **T-2** (cf. chap. 1), nous nous sommes orientés vers la synthèse d'oligomères à l'interface HOPG-solvant suivie par STM.

Certains groupes ont exploité la réactivité des surfaces métalliques pour la synthèse d'oligomères.[1] Certaines réactions, difficiles à mettre en œuvre en solution, sont facilitées par la présence du support. À titre d'exemple, Yamda et coll. ont étudié la réactivité du teranthracène représenté dans le schéma 1 à l'interface Au(111)-vide.[2] Par chauffage du système à 350 °C pendant 10 minutes, les polyanthracènes en mélange avec des polyanthrylènes sont visualisés par STM. Un recuit du système à 400 °C pendant 10 min permet d'obtenir les nano-rubans de graphène représentés dans le schéma 1. Ces résultats ont été corroborés par des calculs de minimisation de l'énergie libre.

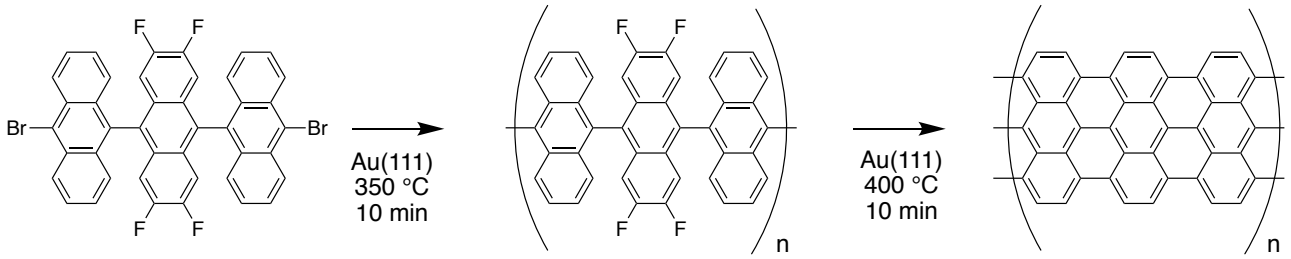


Schéma 1. *Synthèse de nano-rubans de graphène assistée par chauffage et le support de Au(111)*[2]

Xu et coll. ont exploité la déshalogénation assistée par une surface de Au(111) pour la synthèse de poly(1,2-diphényléthyne) (Sch. 2).[3] La formation du 1,2-diphényléthyne à partir du tribromométhylbenzène s'effectue à température ambiante en adsorption sur Au(111). D'après les images STM obtenues, le composé synthétisé s'organise en lignes parallèles. Par ailleurs, la synthèse du poly-(1,2-diphényléthyne) sur la surface Au(111) a été réalisé à 157 °C. Les oligomères ainsi formés tendent à s'organiser de manière parallèle les uns avec les autres. De nouveau, ces observations expérimentales ont été corroborées par des calculs théoriques.

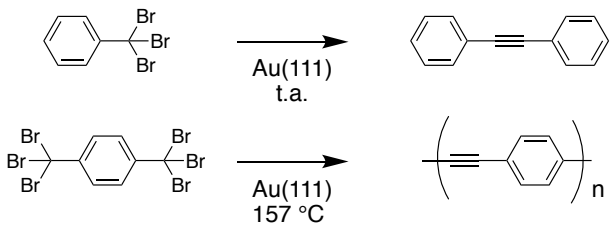


Schéma 2. *Synthèse de poly(1,2-diphényléthyne) assistée par une surface d'Au(111)*[3]

Les nanostructures construites à partir de liaisons de coordination peuvent être élaborées par couplage avec l'aide d'une surface métallique telle que Cu(111).[4] Villagomez *et al* ont créé des liaisons C-Cu-C par déshalogénation de liaisons C-Br avec la contribution de la surface Cu(111) (Sch. 3).[5] De tels couplages nécessitent généralement la présence de groupes fonctionnels tels que les halogénures, cyanos et pyridyles.[6][7][8]

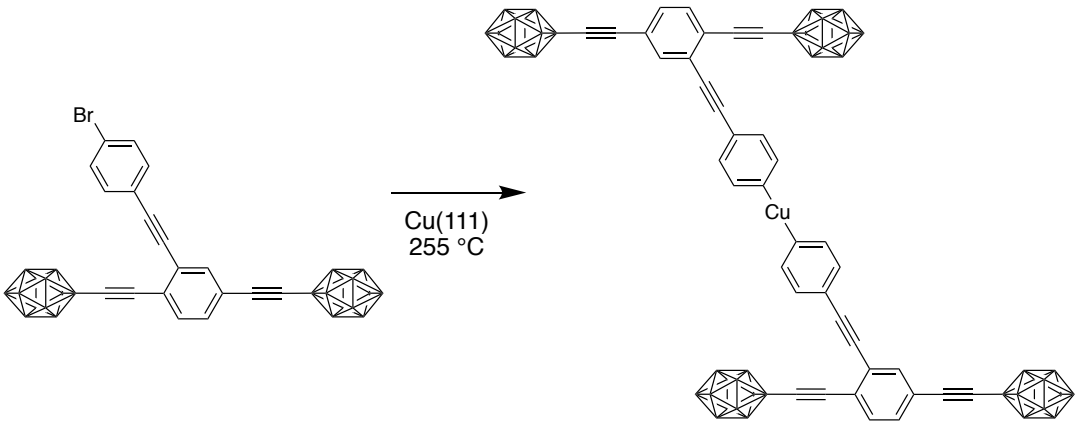


Schéma 3. *Formation de liaisons C-Cu-C par déshalogénation d'un bromophényle avec la contribution de Cu(111)*[5]

Cependant, certains groupes sont parvenus à réaliser des couplages C-Cu-C en activant des liaisons C-H par des surfaces métalliques.[9][10][11] À titre d'exemple, Haq *et al* ont triplement connecté plusieurs porphyrines non substituées en position β-β', *meso-meso*' et β-β' par l'intermédiaire d'un atome de cuivre en chauffant le composé adsorbé sur une surface Cu(110) jusqu'à 397 °C (Sch.4).[10]

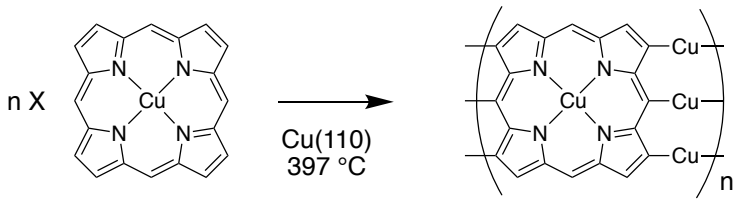


Schéma 4. *Formation liaison C-Cu-C par activation C-H par Cu(110)*[10]

Certaines réactions peuvent également être assistées par la pointe STM, c'est le cas de la polymérisation d'acétylèniques (Sch. 5).[12] Cette méthode a été exploitée par Miura *et al* avec les monomères présentés en Schéma 5, à l'interface HOPG-solvant.[13] Les images STM montrent que les polymères obtenus sont organisés à l'interface HOPG-solvant. Les mêmes résultats ont été obtenus par Miura *et al* en utilisant une activation par irradiation UV, à l'interface HOPG-solvant.

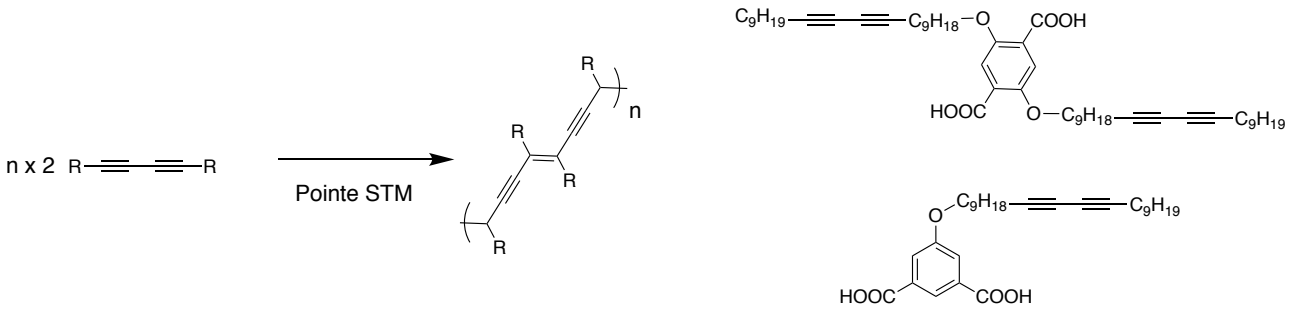


Schéma 5. *Polymérisation d'acétylèniques assistée par la pointe STM, exemples de monomères utilisés par cette polymérisation*[12][13]

En plus de faciliter certaines réactions, le support induit une contrainte d'organisation permettant de contrôler la structure des composés synthétisés.[14][15][16] Liu *et al* ont étudié l'influence de la surface HOPG sur la réaction de métathèse de deux monomères ; 5-décyl-1,3-divinyl-benzène et 3,5-divinyl-benzoate de décyle.[16] Pour cela, ils ont notamment comparé les quantités de dimères, trimères, tétramères, hexamères et hexamères cycliques obtenus lorsque la réaction est conduite à l'interface HOPG-solvant et en solution. Ils ont démontré que, pour les deux monomères étudiés, la présence du support favorise la formation des dimères alors que l'hexamère cyclique est majoritairement formé en solution (Sch. 6).

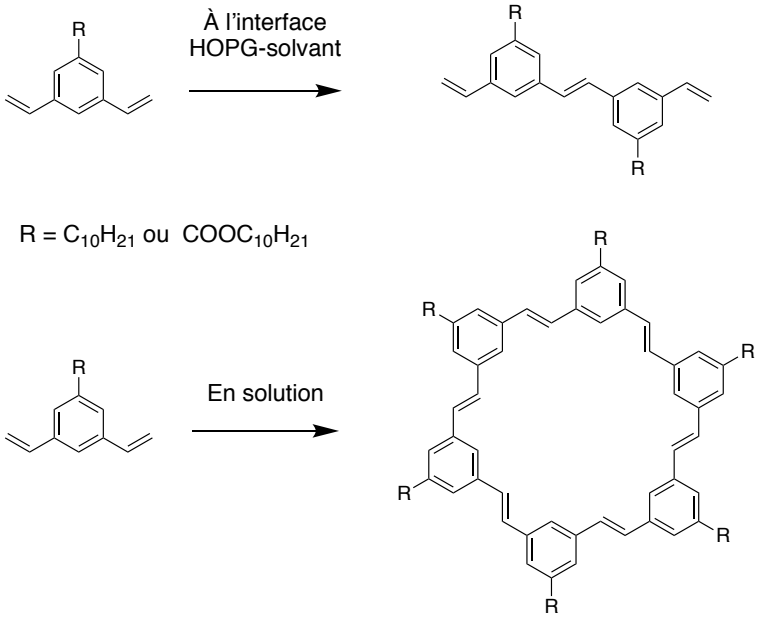


Schéma 6. *Influence de la surface HOPG sur la métathèse d'oléfine*[16]

Ainsi, l'utilisation de support couplée avec la STM permet de suivre l'évolution du système, notamment pour la synthèse d'oligomères.[17][18][19][20]

La surface HOPG utilisée dans la suite de ce chapitre ne présentant pas de réactivité avec nos molécules, elle aura le rôle de support facilitant l'organisation des oligomères à l'interface HOPG-phényloctane. L'analyse par STM permet de suivre l'évolution du système à l'interface HOPG-phényloctane. Les assemblages formés seront donc étudiés par STM.

I.2. Vers la synthèse d'oligomères de porphyrines à l'interface HOPG-solvant : stratégie

À l'interface HOPG-phényloctane, nous avons suivi la réaction de coordination entre des monomères de porphyrines et de l'acétylacétonate de nickel(II). Ce cation métallique a été choisi car il présente généralement une géométrie plan carré avec les ligands utilisés. Aussi, la réaction nécessite moins de temps et d'énergie avec le Ni(II) qu'avec le Pd(II) ou le Pt(II). Afin de synthétiser des oligomères, les monomères doivent comporter deux sites de coordination externes. Ainsi, les molécules seront composées de deux énaminocétones (**NO**) ou de deux énaminothiocétones (**NS**) (cf. chap. 2). Les sites de coordinations externes **NO** ou **NS** peuvent effectuer des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires. Ces interactions sont observées dans la structure par diffraction des rayons X du monomère **M-2c**, décrite dans le chapitre 1 (Fig. 1). Bien que la molécule présente une déformation ondulée (« ruffled » en anglais), les différentes porphyrines sont positionnées dans un plan moyen. Cette déformation pourrait tout de même être contraignante pour l'adsorption sur la surface HOPG.

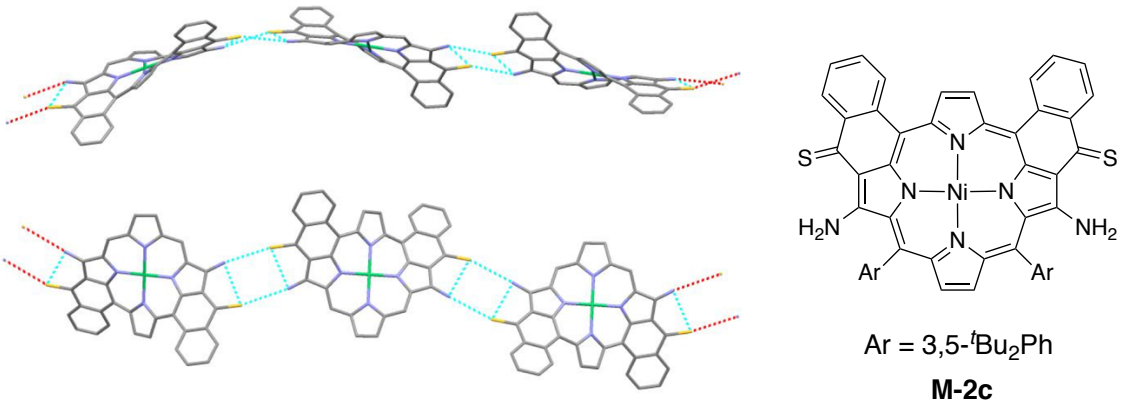


Figure 1. *Structures par diffraction des rayons X de* ***M-2c*** *(Chap. 1)*

La symétrie de la molécule **M-2c** permet de former un assemblage, par liaisons hydrogène, approximativement linéaire en 3D. Un assemblage similaire en lignes est attendu à l'interface HOPG-solvant. Au regard de la structure de la porphyrine 5,15-**centro**symétrique, les assemblages par liaisons hydrogène devraient être quasiment linéaires (Sch. 7). En revanche, les molécules 5,15 comportant un plan de symétrie, une fois assemblées par liaisons hydrogène, dessinent des zigzags positionnés sur une médiane. Par ailleurs, afin de favoriser l'adsorption des porphyrines à la surface HOPG de manière « face-on », les molécules comporteront deux chaines alkyles ou alkoxys composées d'au moins 12 atomes de carbone. Ainsi, les trois types de molécules comportant deux sites externes **NO** ou **NS** ont été synthétisés afin d'étudier leur comportement à l'interface HOPG-solvant. Les forces motrices de l'auto-assemblage attendues sont les interactions :

- corps aromatique-HOPG
- chaines lipophiles-HOPG
- van der Waals intermoléculaires
- liaisons hydrogène.

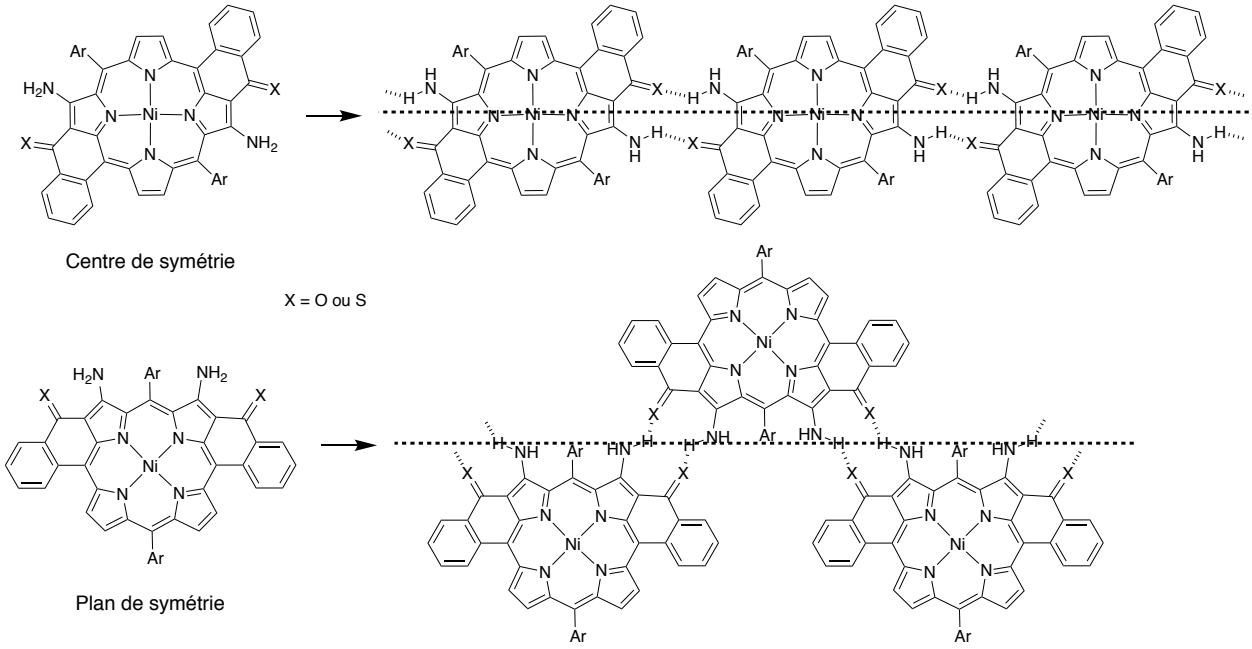


Schéma 7. *Assemblages par liaisons hydrogène attendus pour les porphyrines 5,15 possédant soit un centre soit un plan de symétrie*

Une fois les monomères organisés à l'interface, le métal connecteur est ajouté à la solution et la coordination est suivie par STM. Les forces motrices attendues de l'auto-assemblage sont les mêmes que celles énoncées plus haut, à l'exception des liaisons hydrogène qui sont remplacées par des liaisons de coordination. Ainsi, le processus pourrait s'effectuer en deux temps (Fig. 2) :

1 - dépôt du monomère en solution sur la surface HOPG et observation de l'organisation par STM

2 - ajout de l'ion métallique connecteur et observation par STM

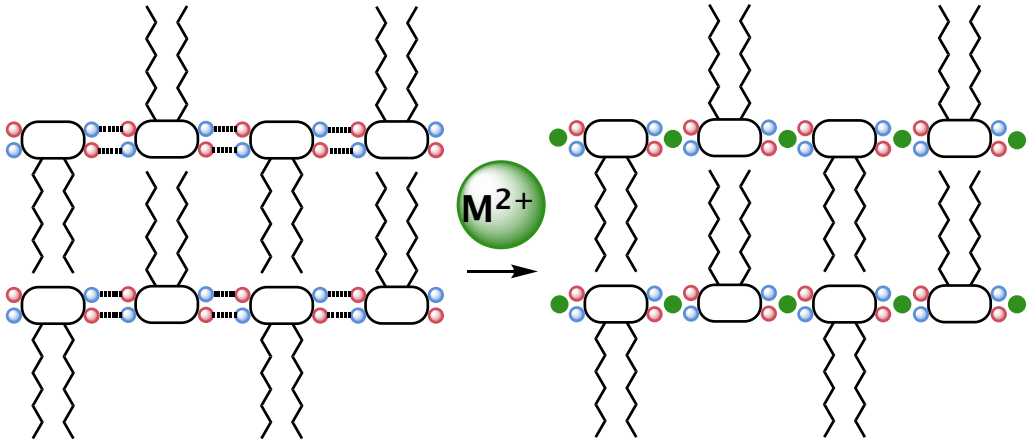


Figure 2. *Processus de synthèse d'oligomères à l'interface HOPG-solvant en deux étapes*

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de plusieurs monomères comportant deux sites de coordination externes et commenter les images STM des assemblages obtenus à l'interface HOPG-solvant. Nous discuterons ensuite des organisations obtenues après ajout de l'ion métallique connecteur.

II. Auto-assemblage à l'interface HOPG-solvant de porphyrines comportant deux sites de coordination externes

II.1. Synthèse et analyses structurales

La voie de synthèse utilisée pour les monomères **M-12**, **M-13**, **M-14**, **M-15**, **M-16**, **M-17** et **M-18** est similaire à celles décrites dans le chapitre 1. La porphyrine base libre comportant deux groupements ester a été obtenue par condensation statistique à partir d'aldéhydes aromatiques et de pyrrole. Après métallation du site interne, les esters sont hydrolysés puis le mélange est acidifié afin d'obtenir la porphyrine comportant deux acides carboxyliques (Sch. 8).

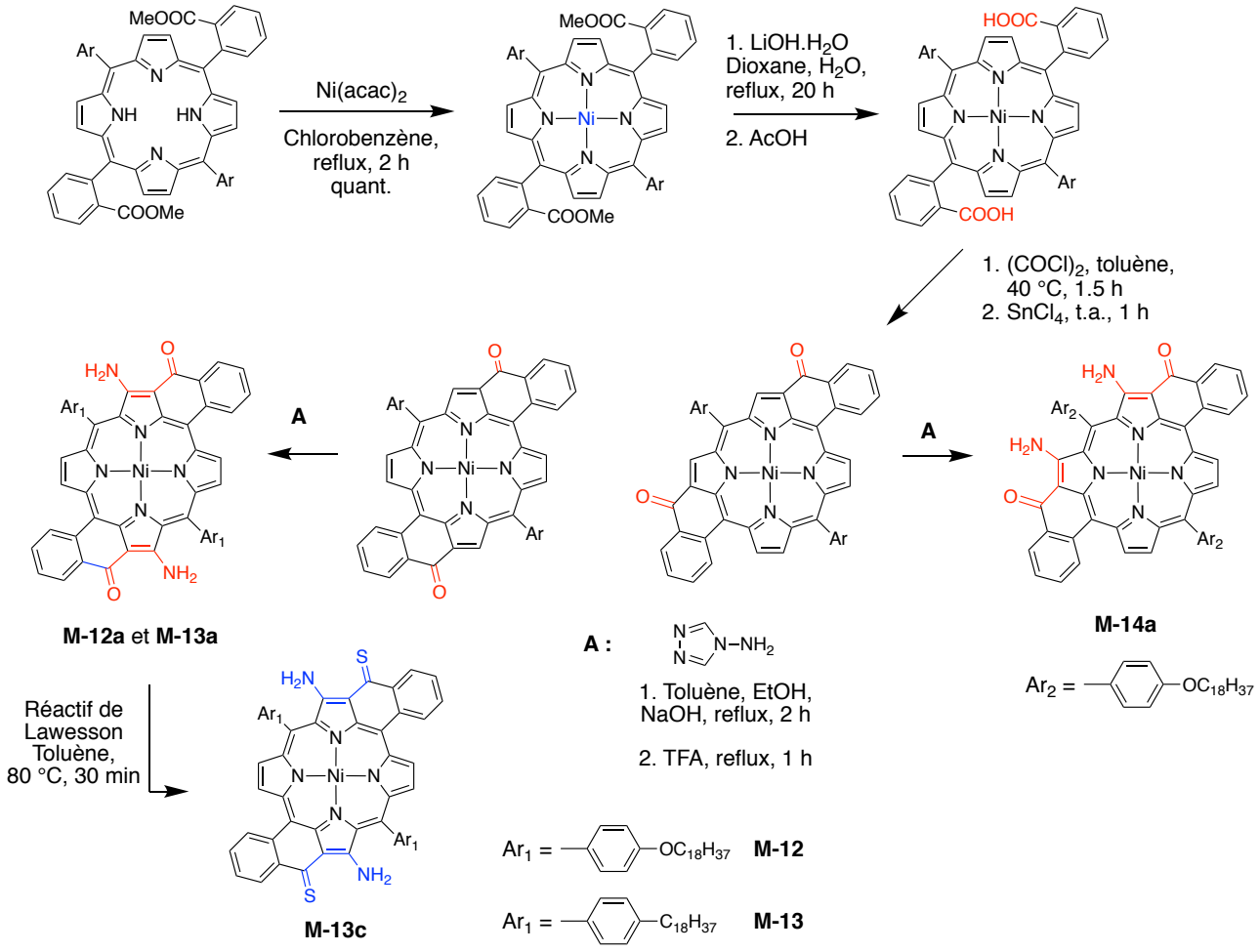


Schéma 8. *Schémas de synthèse de* ***M-12a, M-13a, M-13c*** *et* ***M-14a***

La cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts conduit à la formation des dicétones. Les énaminocétones **M-12a**, **M-13a**, **M-14a**, **M-15a**, **M-16a**, **M-17a** et **M-18a** sont obtenues par ajout du réactif de Katritzky (Sch. 8 et 9).[21] Enfin, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre est effectué à l'aide du réactif de Lawesson pour obtenir **M-13c**, **M-15c**, **M-17c** et **M-18c**.[22]

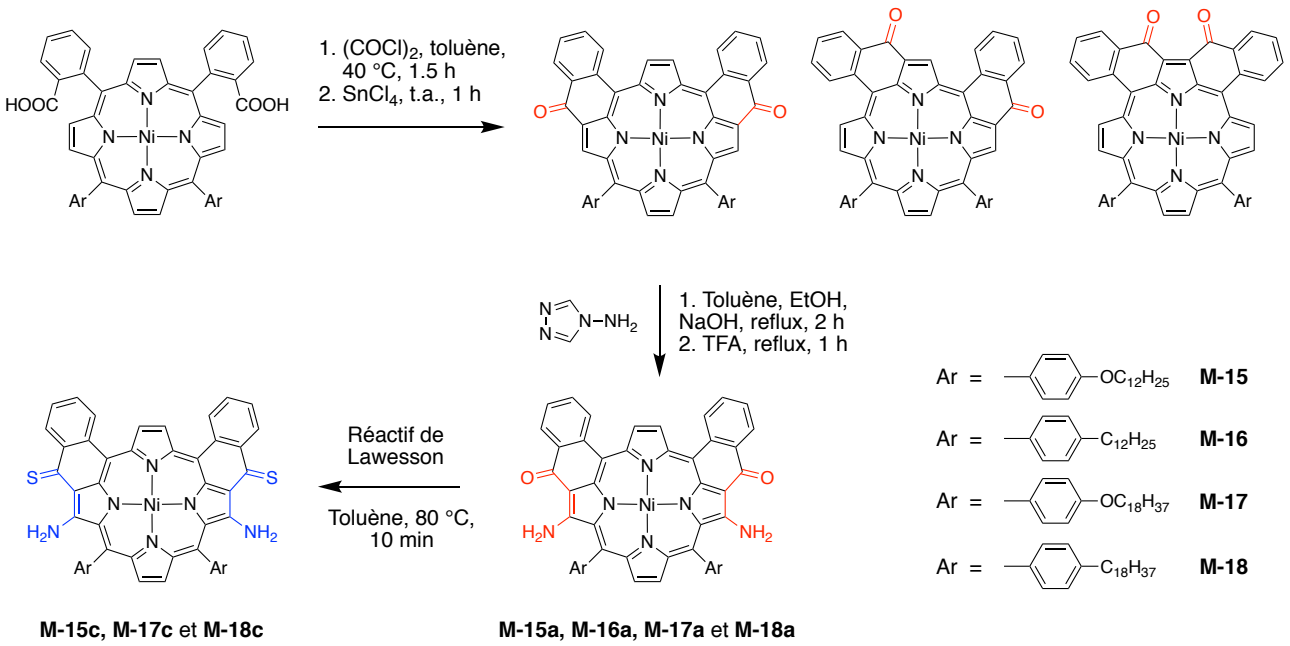


Schéma 9. *Schémas de synthèse de* ***M-15a, M-15c, M-16a, M-17a, M-17c, M-18a*** *et* ***M-18c***

Le tableau 1 rassemble les rendements des réactions de cyclisation, amination et thionation pour les monomères **M-12**, **M-13**, **M-14**, **M-15, M-16, M-17** et **M-11**.

Les réactions d'amination de **M-12**, **M-13** et **M-14** et de thionation de **M-13** ont des rendements plus faibles que les autres monomères car elles ont été réalisées sur de petites quantités. De plus, les porphyrines 5,15 sont moins solubles que les 5,10 rendant les purifications plus difficiles. L'arrêt avant conversion totale de la réaction d'amination de **M-17** explique le rendement faible de la réaction. Le composé de mono-amination a ainsi été isolé avec un rendement de 41 % (Sch. 10).

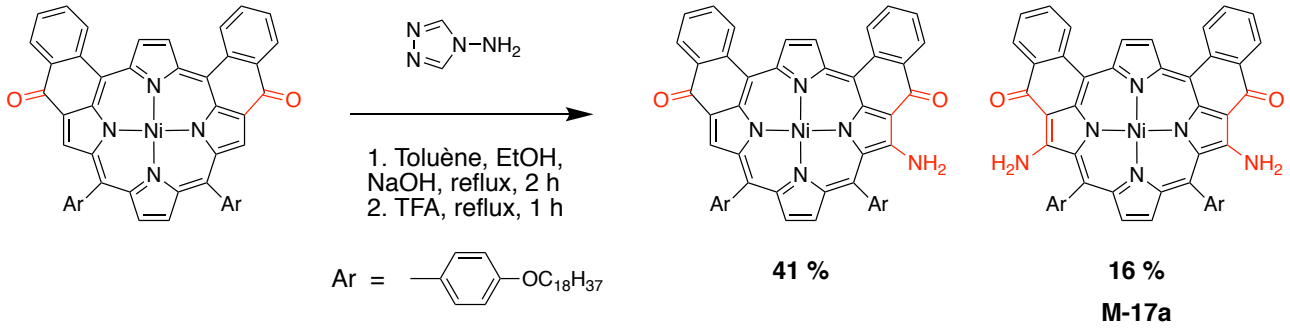
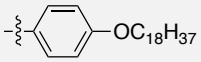
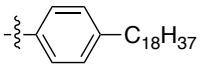
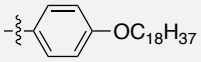
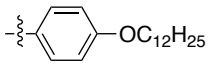
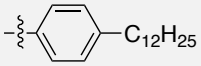
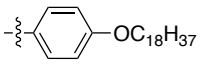
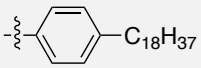


Schéma 10*. Réaction incomplète de double amination de* ***M-17***

Tableau 1. *Rendements de réactions de cyclisation, amination et thionation pour les monomères* ***M-12****,* ***M-13****,* ***M-14****,* ***M-15, M-16, M-17*** *et* ***M-11***

Rendements des réactions	Double cyclisation	Double amination	Double thionation
5, 15 (centre) **M-12** 	30 %	35%	/
5, 15 (centre) **M-13** 	39 %	62 %	68 %
5, 15 (plan) **M-14** 	25 %	12 %	/
5, 10 (plan) **M-15** 	24 %	70 %	96 %
5, 10 (plan) **M-16** 	20 %	75 %	/
5, 10 (plan) **M-17** 	22 %	16 %	84 %
5, 10 (plan) **M-18** 	23 %	70 %	92 %

Les structures des composés ont été confirmées par spectroscopie RMN (^{1}H, ^{13}C, DEPT et COSY), spectrométrie de masse et/ou analyse élémentaire.

À l'aide de la figure 3, nous allons discuter des différences majeures des spectres RMN ^{1}H de **M-12a**, **M-14a** et **M-17a** qui sont respectivement des porphyrines 5,15 possédant un centre ou un plan de symétrie et 5,10 possédant un plan de symétrie. En raison de la symétrie de **M-17a**, les signaux des protons pyrroliques sont des singulets situés à 9,17 ppm et 7,97 ppm. Les signaux des protons pyrroliques de **M-12a** et **M-14a** sont, quant à eux, des doublets respectivement situés à 8,89 et 8,30 ppm et à 8,82 et 8,29 ppm. Les groupements *meso*-aryles portant des chaines lipophiles de **M-12a** et **M-17a** sont équivalents, ce qui n'est pas le cas de **M-14a**. C'est pourquoi, nous observons deux triplets entre 4,07 ppm à 4,21 pm et un multiplet (deux triplets superposés) entre 0,81 ppm et 0,91 ppm qui correspondent respectivement aux protons O-CH_2 et CH_3 des groupements *meso* de **M-14a**.

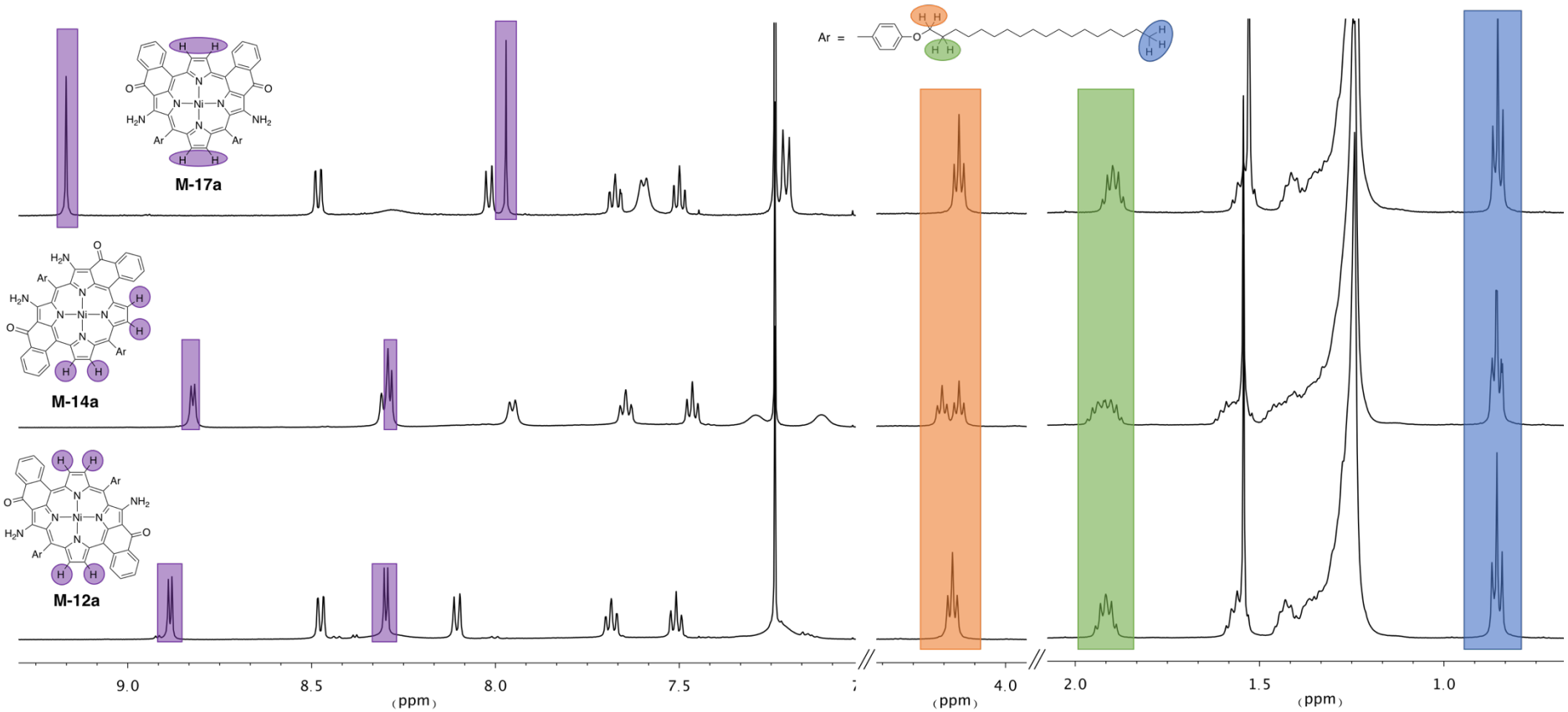


Figure 3. *Spectres RMN ^{1}H de* ***M-12a, M-14a*** *et* ***M-17a,*** *Ar = Ph-$OC_{18}H_{37}$*

Les spectres électroniques des porphyrines énaminocétones ne sont pas influencés par les chaines lipophiles en positions *meso*. En revanche, la symétrie des composés affecte les spectres électroniques. Dans les trois cas précités, la bande de plus faible énergie est largement déplacée vers l'infrarouge si l'on compare la longueur d'onde à la valeur de 550 nm reportée pour la *meso*-tétraphénylporphyrine de nickel(II) (Fig. 4). Les bandes de Soret de **M-12a** et **M-14a** sont également déplacées vers le rouge. Enfin, on observe plusieurs bandes dans la zone de Soret de **M-17a**.

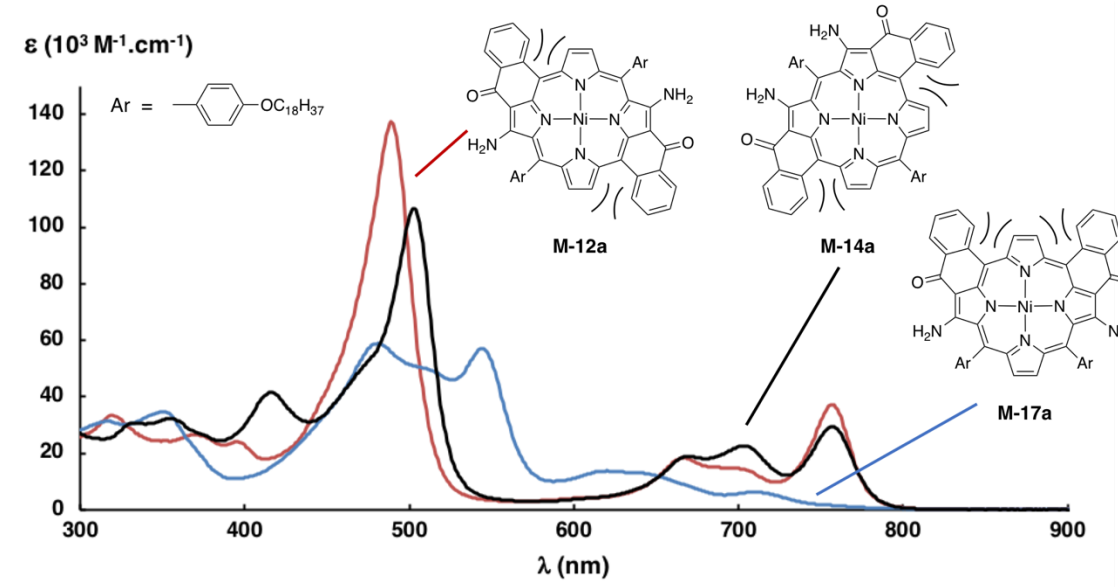


Figure 4. *Spectres électroniques de* ***M-12a****,* ***M-14a*** *et* ***M-17a***

La structure par diffractions des rayons X de **M-16a** révèle effectivement la déformation de la porphyrine (Fig. 5). Le composé adopte une géométrie ondulée (« ruffled » en anglais) et l'angle entre les deux plans des phényles cyclisés est d'environ 60°.

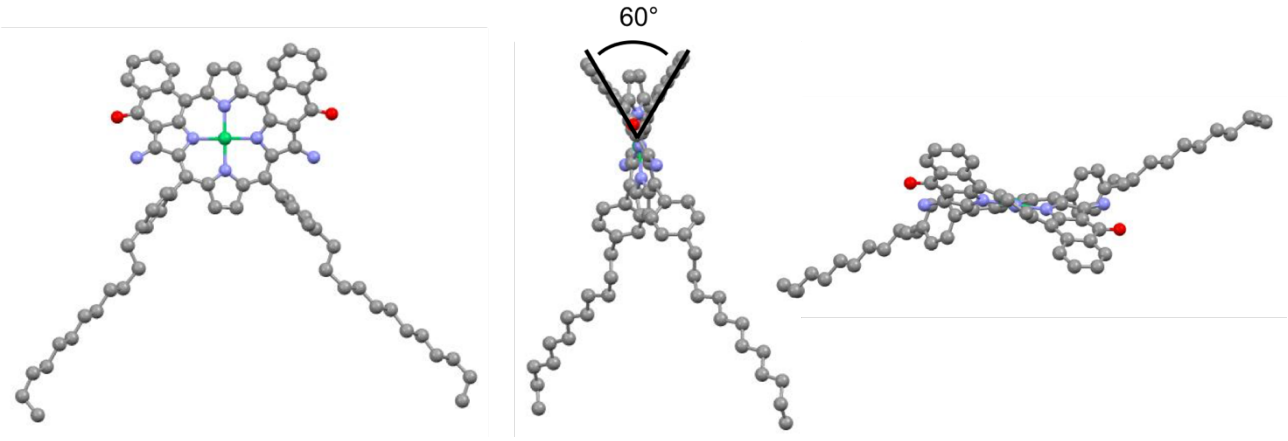


Figure 5. *Structure par diffraction des rayons X de* ***M-16a***

Des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires sont présentes entre les porphyrines permettant un assemblage linéaire des composés (Fig. 6a). Les porphyrines sont positionnées de manière alternée et les chaines alkyles sont intercalées d'une ligne à l'autre (Fig. 6b). Nous pouvons supposer que des interactions de van der Waals sont présentes entre les chaines, favorisant l'organisation et

stabilisant la structure cristalline. De plus, les monomères sont, en moyenne, positionnés dans un plan avec un alignement quasiment parfait des centres métalliques (Fig. 6a et b). Cette organisation observée en 3D nous a conforté pour la suite de l'étude, c'est-à-dire l'auto-assemblage en 2D à l'interface HOPG-solvant.

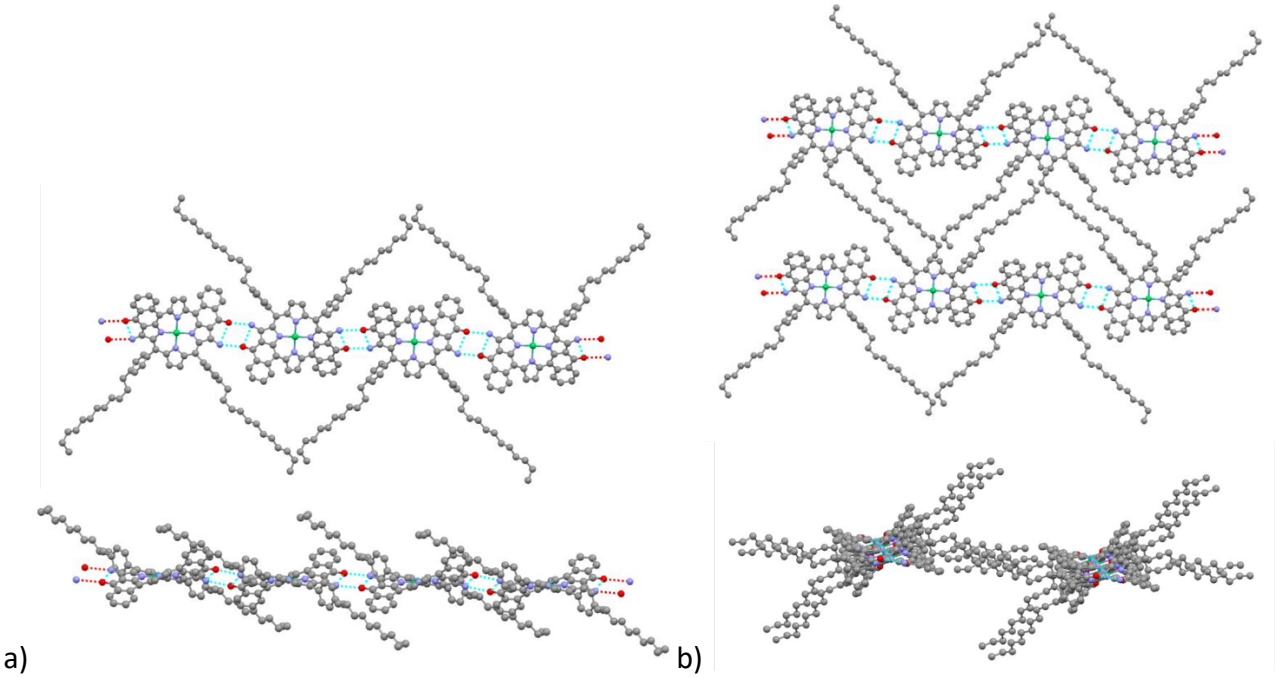


Figure 6. *Structure par diffraction des rayons X de* ***M-16a****, auto-assemblage 3D des monomères*

II.2. Influence de la structure des monomères sur l'auto-assemblage à l'interface

Les assemblages à l'interface HOPG-solvant, des monomères comportant deux sites énaminocétones **NO** ont été étudiés par STM, au cours de mes déplacements à Tsukuba (Japon) dans les laboratoires de l'Institut National « Advanced Industrial Science and Technology » (AIST) sous la tutelle de Y. Kikkawa et avec le soutien de M. Nagasaki. Malheureusement, par manque de temps, les molécules **NS** n'ont pas pu être étudiées.

II.2.a. Monomères 5,15-centro-symétriques

Quelques images des assemblages de **M-12a** et **M-13a** sont présentées en figure 7. Bien que la résolution des images de **M-13a** soit faible, nous pouvons observer que les deux molécules **M-12a** et **M-13a** forment des assemblages linéaires. Pour **M-12a**, nous pouvons voir que les monomères se positionnent côte à côte de façon « face-on » par rapport au support. Dans l'espacement entre chaque ligne de porphyrines, les chaines lipophiles sont adsorbées à la surface de HOPG. Nous pouvons suggérer que les liaisons hydrogène intermoléculaires, les interactions de van der Waals entre les chaines lipophiles ainsi que les interactions porphyrines-surface et chaines-surface favorisent cette organisation.

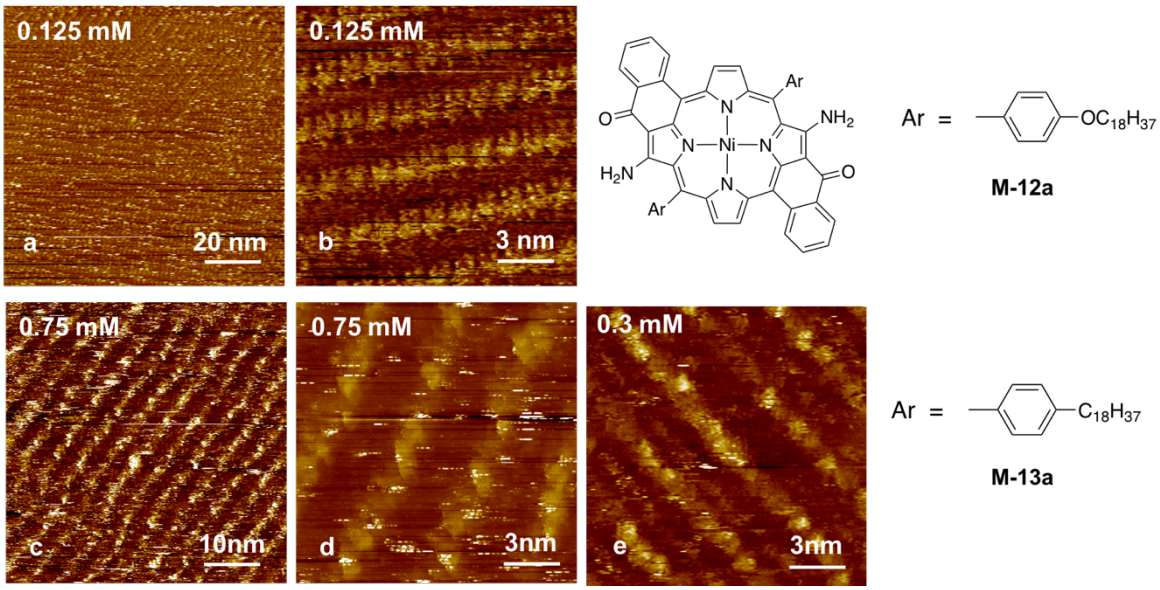


Figure 7. *Images STM de* ***M-12a*** *et* ***M-13a*** *à l'interface HOPG-phényloctane, a) I = 1,0 pA et V = -493 mV, b) I = 1,0 pA et V =-938 mV, c) I = 2,0 pA et V = -515 mV, d) I = 1,0 pA et V = -566 mV, e) I = 0,9 pA et V = -413 mV*

La résolution des images de **M-13a** n'a pas pu être améliorée en variant la concentration (Fig. 7d et e). Il se peut que l'assemblage de **M-13a** soit moins stable que celui de **M-12a**. Le nombre plus faible d'atomes constituant les chaines lipophiles de **M-13a** par rapport à **M-12a** pourrait justifier ce résultat.

Les constantes du réseau formé par **M-12a** sont présentées dans le tableau 2. Les chaines lipophiles sont adsorbées à la surface de HOPG entre deux lignes de porphyrines (valeur de *b*).

Tableau 2*. Constantes de réseaux de* ***M-12a***

Monomère	***a (nm)***	***b (nm)***	γ (°)
M-12a	1,47 ± 0,04	3,23 ± 0,14	80 ± 1

II.2.b. Monomère 5,15 comportant un plan de symétrie

Aucune image STM n'a été obtenue pour le composé **M-14a**. Cela signifie que les molécules ne s'adsorbent pas à la surface ou que les assemblages formés ne résistent pas aux scans de la pointe STM. Les monocristaux de porphyrines 5,15 présentant un centre ou un plan de symétrie précédemment obtenus dans notre équipe (Fig. 8) permettront de discuter ce résultat. La même déformation est observée pour les deux structures. Ainsi, la déformation de **M-14a** n'est pas l'unique cause limitant l'adsorption sur le support, puisque les assemblages de **M-12a** et **M-13a** ont été observés par STM. Il se pourrait que ce résultat (i.e. pas d'image) soit dû à la non-linéarité de l'assemblage que formerait **M-14a** par interactions de van der Waals, contrairement à **M-12a** (Fig. 9).

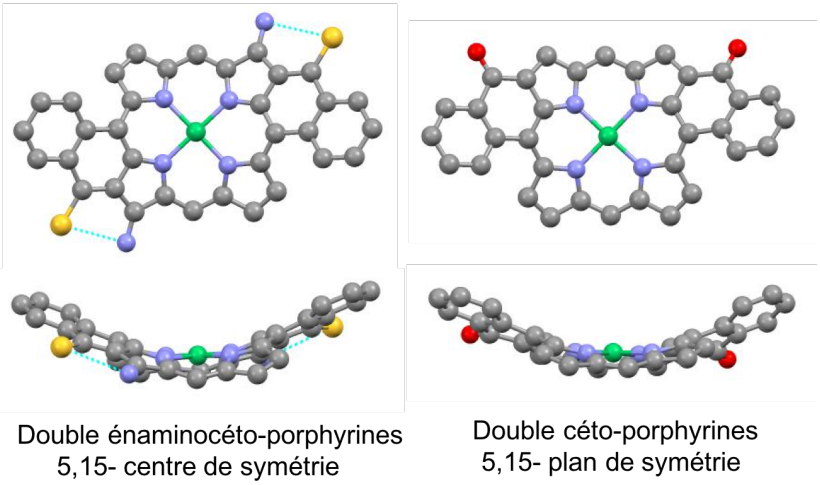


Figure 8. *Structures par diffraction des rayons X de deux porphyrines 5,15 (les groupements Ar ont été omis pour plus de clarté)*

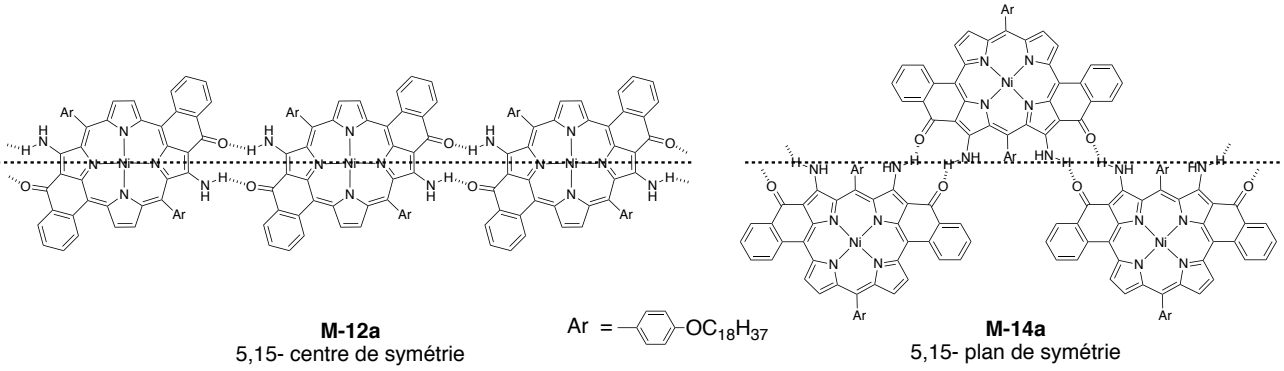


Figure 9. *Assemblages possibles des porphyrines 5,15 (**M-12a** et **M-14a**)*

Si nous souhaitons optimiser les interactions de van der Waals entre les chaines alkoxys pour favoriser l'auto-assemblage, alors nous devons positionner les chaines de la même manière que dans le cas 1 de la figure 10. Cependant, nous remarquons que, dans ce cas, il y a de forts encombrements stériques entre les chaines lipophiles et le phényle cyclisé de la porphyrine. Le cas 1 n'est donc pas envisageable. Afin de réduire, la gêne stérique, les deux assemblages en zigzag doivent être éloignés, réduisant les interactions de van der Waals (cas 2 Fig. 10). Il se pourrait alors, que le nombre d'atomes constituant les chaines soit insuffisant pour permettre de créer un assemblage à l'interface HOPG-solvant.

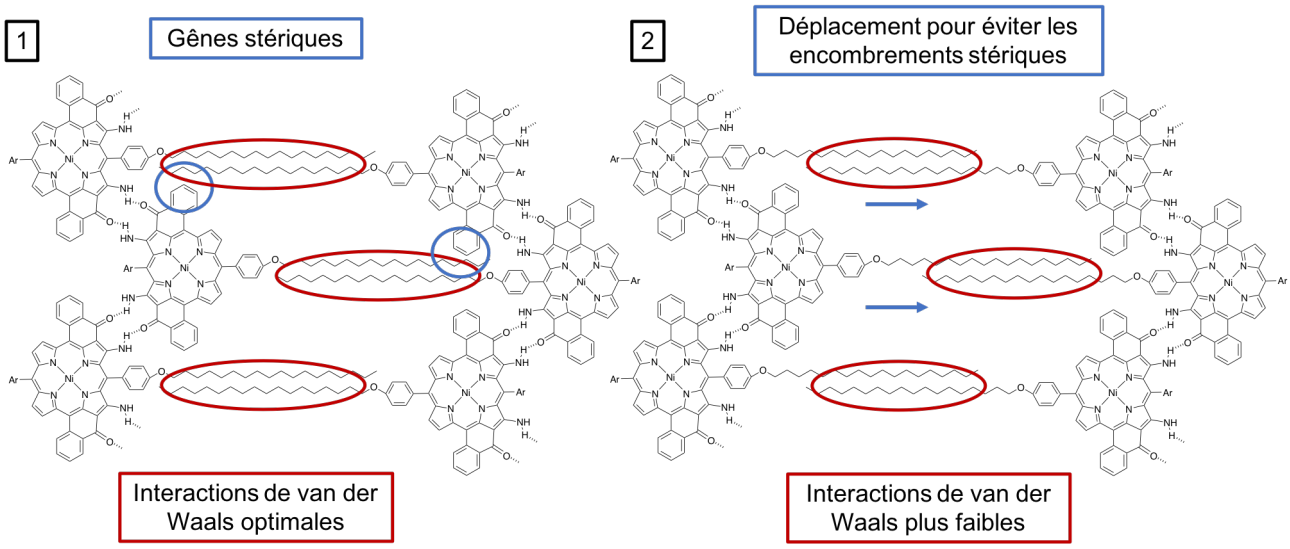


Figure 10. *Deux cas de figures d'assemblages de* ***M-14a*** *à l'interface HOPG-solvant*

II.2.c. Monomères 5,10 comportant un plan de symétrie

De la même manière que dans le chapitre 3, aucun assemblage n'a été observé pour le composé **M-16a** comportant seulement 12 atomes sur les chaines alkyles. Ce résultat peut être attribué au nombre insuffisant d'atomes qui ne permet pas l'adsorption stable à l'interface.

Pour les autres molécules (**M-15a**, **M-17a** et **M-18a**), les assemblages à l'interface HOPG-solvant ont été observés par STM. Contrairement aux images des porphyrines 5,15, les images obtenues pour ces monomères 5,10 sont bien résolues (Fig. 13, 14 et 15). Cela suggère que les assemblages 5,10 sont plus stables à l'interface que les assemblages 5,15-centrosymétrique.

Au contraire des porphyrines 5,15-centro, les deux chaines lipophiles des monomères 5,10 sont du même côté de la molécule. La distance entre les chaines lipophiles est donc plus faible pour les porphyrines 5,10 (ex : **M-17a**, Fig. 11) que pour les monomères 5,15-centro (ex : **M-12a**). Si la distance entre les chaines est plus courte alors les interactions de van der Waals sont plus fortes. Ceci est une première hypothèse permettant de justifier que les assemblages 5,10 sont plus stables que les assemblages 5,15-centro.

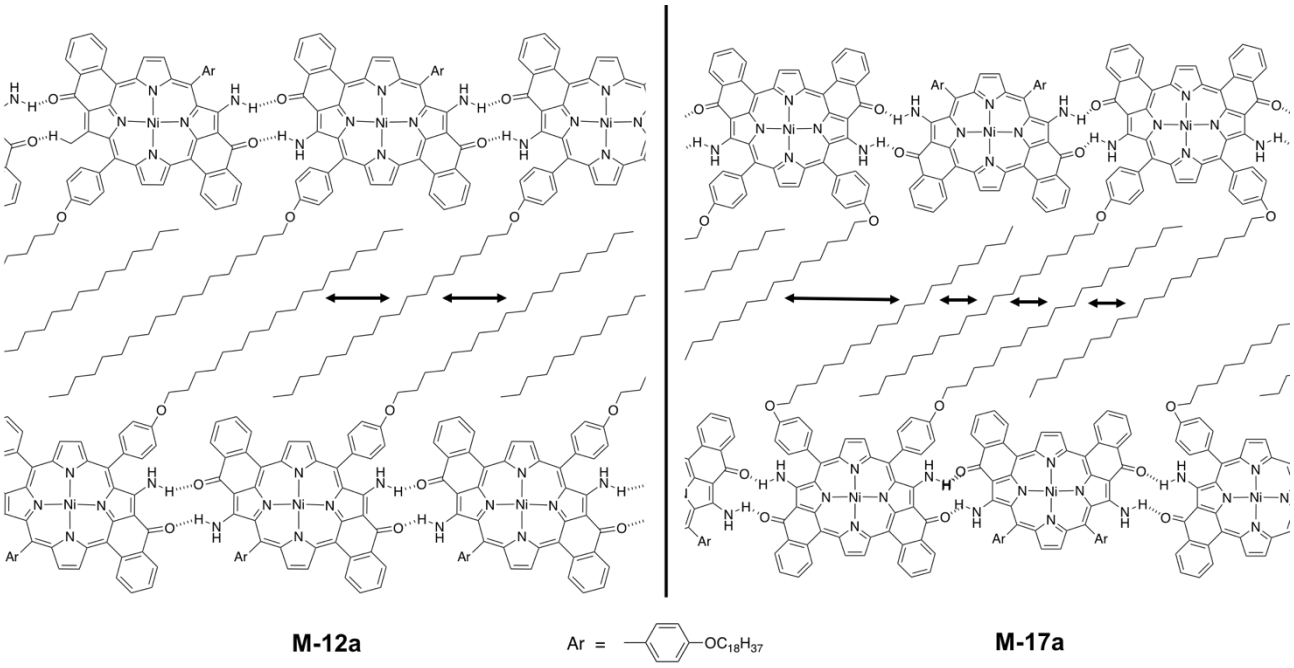


Figure 11**. Schématisation de la différence de distance entre les chaines alkoxys de **M-12a** et **M-17a

Une seconde hypothèse est basée sur la différence de déformations des monomères 5,10 et 5,15. D'après plusieurs structures par diffraction des rayons X, la déformation des porphyrines 5,10 et 5,15 est dite ondulée (« ruffled ») (Fig. 12). Dans le cas des composés 5,15-centro, le nombre d'atomes de carbone adsorbés à la surface dépend du positionnement de la porphyrine. Dans le premier cas, le nombre d'atomes adsorbés à la surface est optimal mais l'interaction porphyrine-HOPG est faible dû à la distance entre le corps aromatique et la surface. Dans le second cas, l'interaction porphyrine-surface est élevée alors que l'interaction chaine-HOPG est réduite car un nombre plus faible d'atome de carbone est adsorbé. Pour les composés 5,10, les interactions porphyrines-HOPG ne sont pas diminuées au profit des interactions chaines-surface. Ainsi, ces schématisations, basées sur les structures par diffraction des rayons X, peuvent également justifier la différence de stabilité des composés 5,10 et 5,15-centro. Toutefois, il est possible que le corps porphyrine n'ait pas la même déformation en 3D et à l'interface HOPG-solvant, auquel cas ces représentations seront erronées ainsi que l'hypothèse.

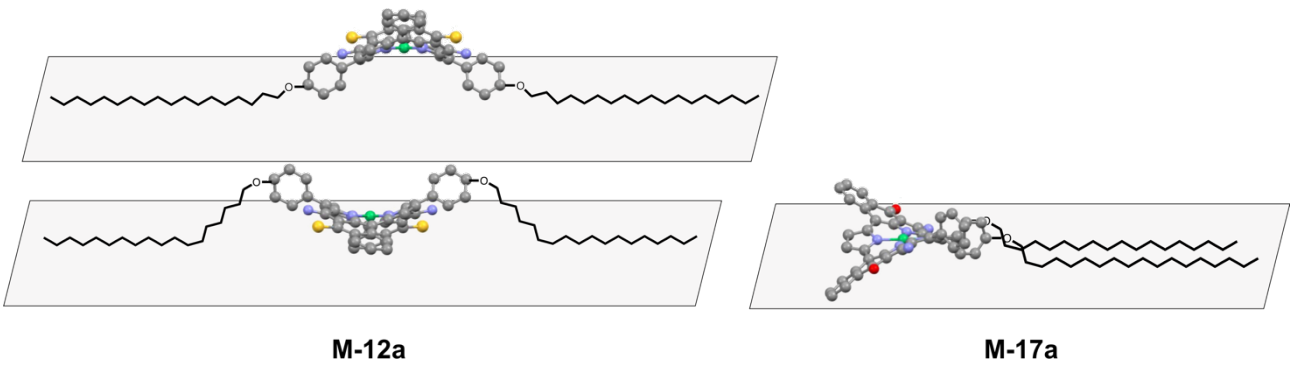


***Figure 12.** Schématisation de la différence d'adsorption des chaines en fonction de la déformation*

Les monomères 5,10- **M-17a** et **M-18a** forment des assemblages où les porphyrines sont positionnées côte à côte de manière « face-on » par rapport au support (Fig. 13). Les chaines alkyles ou alkoxys sont adsorbées à la surface entre chaque lignes parallèles. Nous sommes en mesure d'observer la forme en « V » des porphyrines 5,10 sur les images STM b) et d) de la figure 13. De nouveau, les liaisons hydrogène intermoléculaires, les interactions de van der Waals entre les chaines lipophiles ainsi que les interactions porphyrines-surface et chaines-surface favorisent cette organisation.

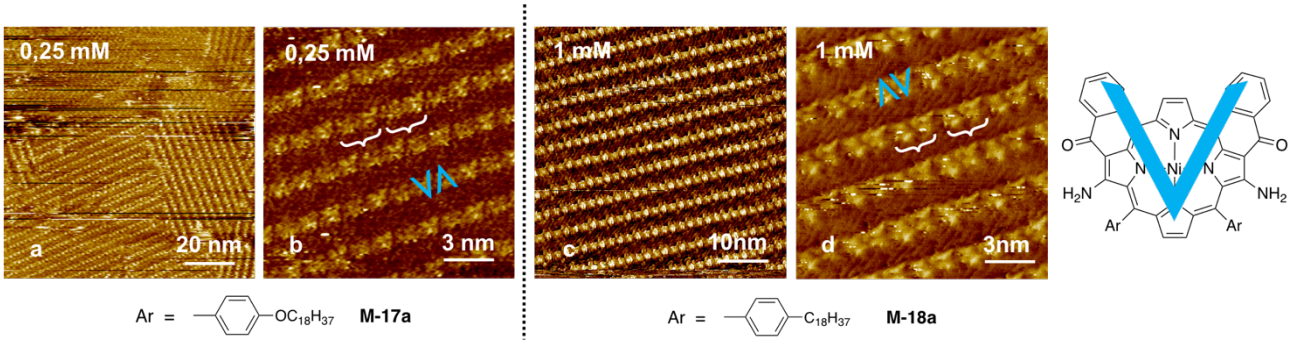


***Figure 13**. Images STM des assemblages de **M-17a** et **M-18a** à l'interface HOPG-phényloctane, a) I = 1,0 pA et V = -900 mV, b) I = 1,0 pA et V = -622 mV, c) I = 1,1 pA et V = -103 mV, d) I = 1,2 pA et V = -164 mV*

Il semblerait que les espacements ne soient pas identiques le long d'une même ligne entre les monomères **M-17a** et **M-18a**. Ce phénomène est particulièrement visible pour **M-18a**, où une molécule se positionne plus proche d'une de ses deux voisines de la ligne, laissant un espacement plus grand avec la seconde (Fig. 13d et 14). Nous retrouvons ainsi une alternance de deux espacements différents. Ces assemblages sont alors constitués de paires de monomères. Plusieurs hypothèses sont proposées afin d'expliquer ce phénomène :

- la déformation du corps porphyrinique limite les liaisons hydrogènes d'un côté puisque les deux phényles cyclisés orientés différemment par rapport au support (Fig. 12)

- cette disposition favorise les interactions molécules-HOPG et chaines-HOPG en suivant le réseau du support.

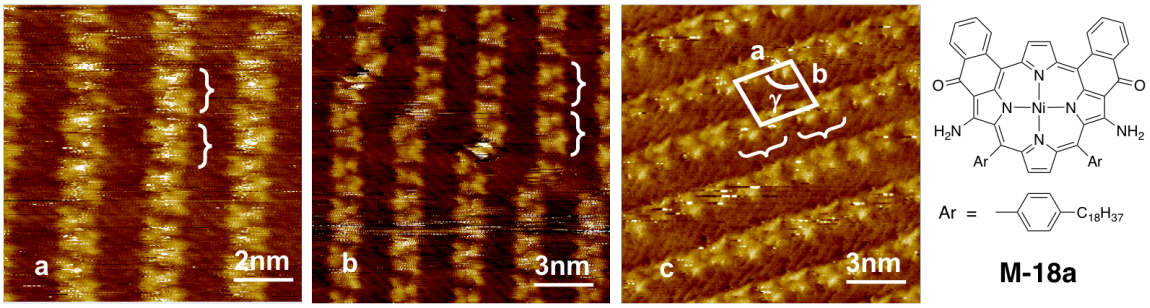


***Figure 14.** Images STM des assemblages **M-18a** à l'interface HOPG-phényloctane, 1mM, a) I = 2,0 pA et V = -487 mV, b) I = 2,0 pA et V = -487 mV, c) I = 1,2 pA et V = -164 mV*

Les constantes de réseaux des assemblages en paires de **M-17a** et **M-18a** à l'interface HOPG-phénylacoctane sont présentées dans le tableau 3. La valeur *a* représente la distance entre deux

paires, *b* correspond à la distance entre deux lignes et γ est l'angle entre le vecteur *a* et le vecteur *b*. Les réseaux de **M-17a** et **M-18a** sont, sans surprise, très similaires. Nous remarquons que les valeurs de *a* pour **M-17a** et **M-18a** sont proches du double de la valeur déterminée pour **M-12a** (1,47 nm). Les assemblages en paires de porphyrines pour **M-17a** et **M-18a**, contrairement à **M-12a**, justifient aisément ce résultat.

Tableau 3**. Constantes de réseaux de **M-17a** et **M-18a

Monomère	*a (nm)*	*b (nm)*	γ (°)
M-17a	2,81 ± 0,14	2,55 ± 0,17	80 ± 6
M-18a	2,87 ± 0,22	2,72 ± 0,32	80 ± 7

Quelques images des assemblages de **M-15a** sont présentées en figure 15. Nous remarquons que les domaines sont extrêmement étendus (Fig. 15a et b). Dans ces domaines, nous observons un assemblage irrégulier (Fig. 15c et d). Nous pouvons distinguer deux types d'organisations. Une première organisation, semblable à celles de **M-17a** et **M-18a**, comportant un alignement de monomères formant des lignes. Dans l'espacement entre chaque ligne les chaines lipophiles sont adsorbées à la surface de HOPG. Une seconde organisation (majoritaire) est composée de doubles lignes. Au sein d'une double ligne, les deux rangées de monomères sont très proches l'une de l'autre. Chaque double ligne est espacée de la suivante où quelques chaines alkoxys sont adsorbées à la surface.

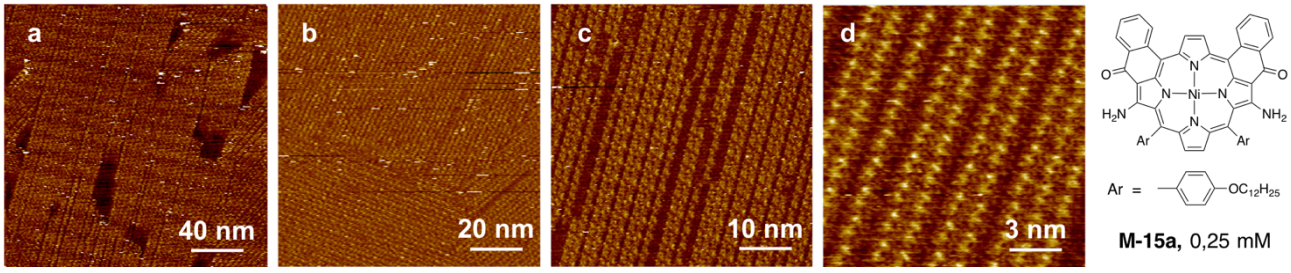


***Figure 15.** Images STM des assemblages **M-15a** à l'interface HOPG-phényloctane, 0,25mM, a) I = 1,1 pA et V = -242 mV, b) I = 1,3 pA et V = -636 mV, c) I = 1,1 pA et V = -242 mV, d) I = 1,1 pA et V = -617 mV*

Une proposition de disposition de **M-15a**, de l'organisation en double ligne, est schématisée en figure 16. Dans cette proposition, les monomères **M-15a**, s'assemblent deux par deux par liaisons hydrogène, formant ainsi des paires. Ces paires se positionnent côte à côte pour former des doubles lignes de porphyrines. Dans l'espacement entre les doubles lignes, l'une des deux chaines alkoxys des monomères est adsorbée à la surface. La seconde chaine se situe alors en solution. Le réseau ainsi formé est plus compact que le réseau décrit précédemment. Nous pouvons supposer que les chaines dodécyloxy-phényles ne comportent pas suffisamment d'atomes de carbone pour permettre de former un assemblage similaire à celui de **M-17a** et **M-18a**. La stabilisation par les

interactions de van der Waals intermoléculaires et les interactions chaine-HOPG seraient défavorables par rapport à la stabilisation due à la compacité du réseau formé.

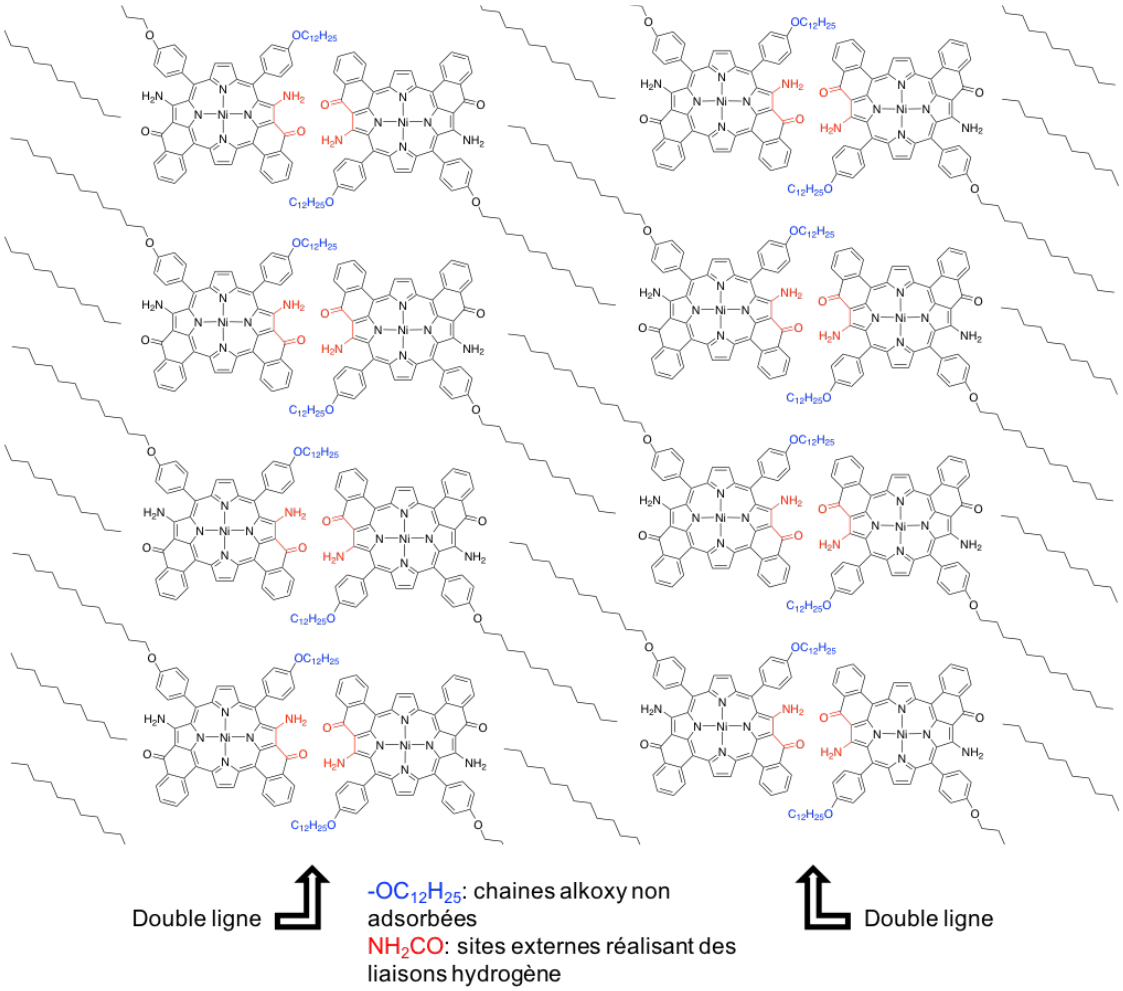


Figure 16. *Proposition de disposition de* ***M-15a****, pour l'assemblage en double ligne à l'interface HOPG-solvant*

II.3. Étude de la variation de la concentration

De la même manière que dans le chapitre 3, nous avons observé les assemblages à différentes concentrations afin de déterminer l'éventuelle influence de cette dernière sur l'organisation, sur l'étendue et la densité des domaines. Par manque de temps, nous n'avons pu faire cette étude que sur la porphyrine 5,10 **M-18a** comportant un plan de symétrie. Les assemblages ont été observés pour des concentrations comprises entre 1 mM et 0,1 mM (Fig. 17). Les concentrations plus élevées n'ont pas été testées. Plusieurs essais à 0,05 mM ont été réalisés sans parvenir à observer d'assemblages. Ce dernier résultat suggère que, soit les molécules ne s'adsorbent pas à la surface, soit que les assemblages ne résistent pas aux scans de la pointe STM. Quelque que soit la concentration, les domaines sont très étendus et possèdent la même compacité de réseau. De plus, l'organisation est semblable sur toute la gamme de concentration. Nous retrouvons les lignes

parallèles de porphyrines où les chaines sont adsorbées dans l'espacement entre deux lignes (Fig. 17).

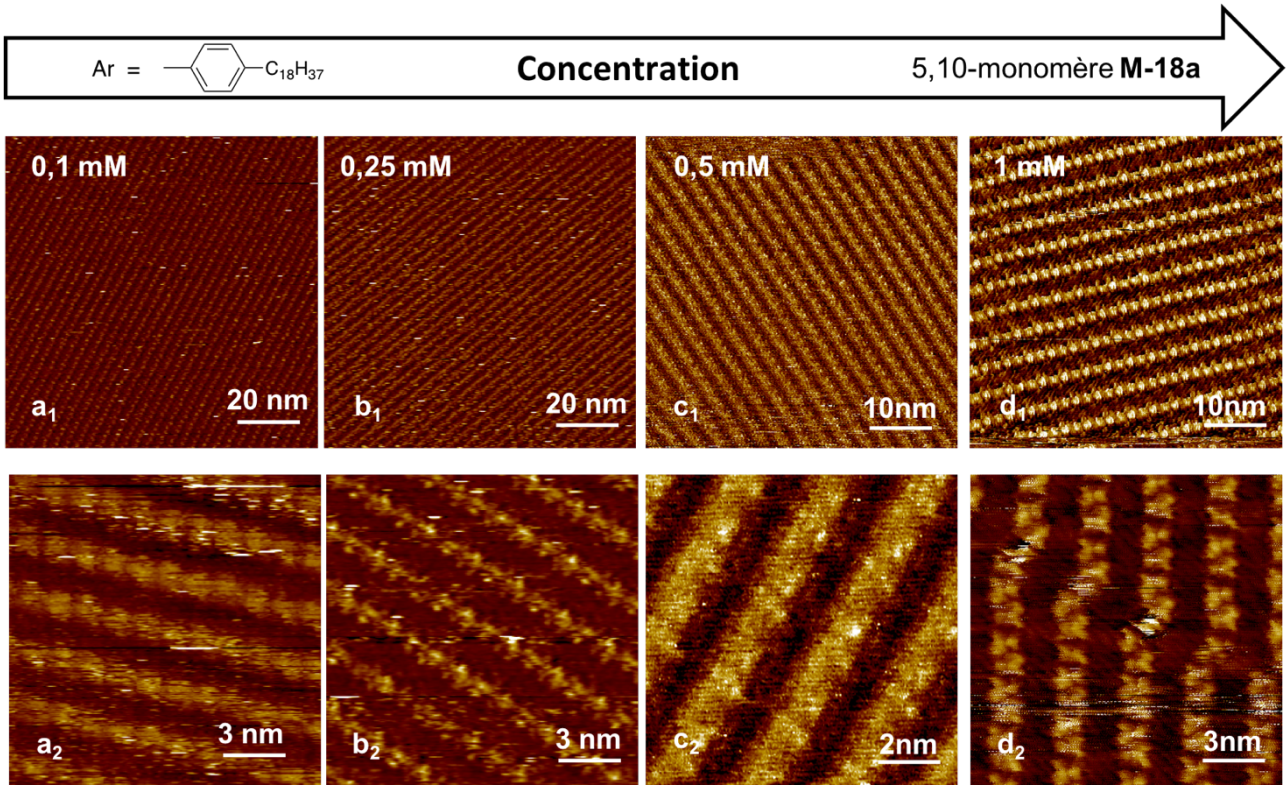


Figure 17. *Images STM des assemblages* ***M-18a*** *à l'interface HOPG-phényloctane, à différentes concentrations, a_1) I = 2,0 pA et V =-220 mV, a_2) I = 1,8 pA et V = -1226 mV, b_1) I = 1,8 pA et V = -244 mV, b_2) I = 3,5 pA et V = -346 mV, c_1) I = 1,0 pA et V = -51 mV, c_2) I = 1,0 pA et V = -115 mV, d_1) I = 1,1 pA et V = -103 mV, d_2) I = 2,0 pA et V = -487 mV*

III. Vers des nano-rubans de porphyrines

III.1. Nano-rubans de porphyrines après ajout de Ni(II) ou de Cu(II)

Des solutions de monomères **M-12a**, **M-13a**, **M-14a**, **M-15a**, **M-16a**, **M-17a** et **M-18a** dans le 1-phényloctane ont été préparées pour des concentrations inférieures à 1 mM. Deux méthodes de préparation des oligomères ont été utilisées. Nous nommerons ces méthodes *in situ* et pré-mélange (Fig. 18). La méthode *in situ* consiste à déposer la solution de monomères sur le support HOPG puis d'y ajouter environ un équivalent d'acétylacétonate de nickel(II) ou de cuivre(II) en solution dans le dichlorométhane. La méthode pré-mélange consiste à ajouter, à la solution de monomère, un équivalent d'acétylacétonate de nickel(II) ou de cuivre(II) en solution dans le dichlorométhane. Le mélange est ensuite agité à 20 °C pendant une nuit avant d'être déposé sur la surface HOPG. Les concentrations indiquées dans la suite de ce chapitre sont les concentrations initiales en monomère.

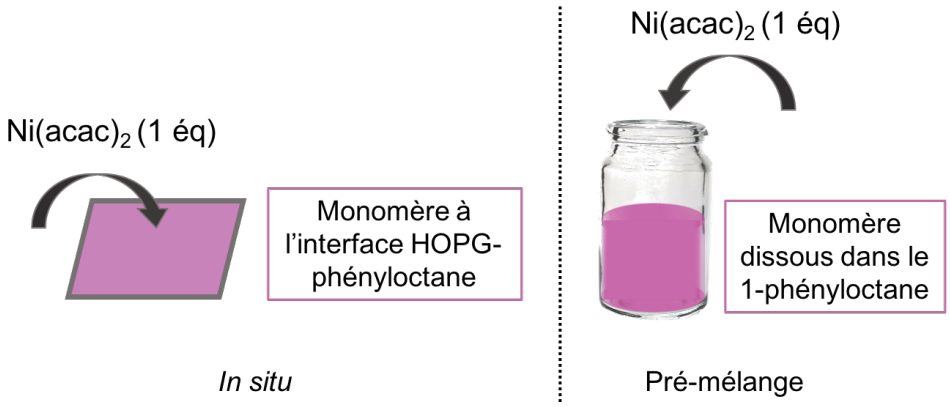


Figure 18. *Deux procédures d'ajout du cation métallique, exemple avec $Ni(acac)_2$*

III.1.a. Nano-rubans 5,15-centro-symétriques

La procédure *in situ* a été utilisée pour étudier la réaction d'oligomérisation à l'interface HOPG-phényloctane. Le nickel(II) est l'ion connecteur qui a été utilisé. Après que l'équilibre soit atteint, les assemblages des oligomères de **M-12a** et **M-13a** ont été visualisés par STM (Fig 19).

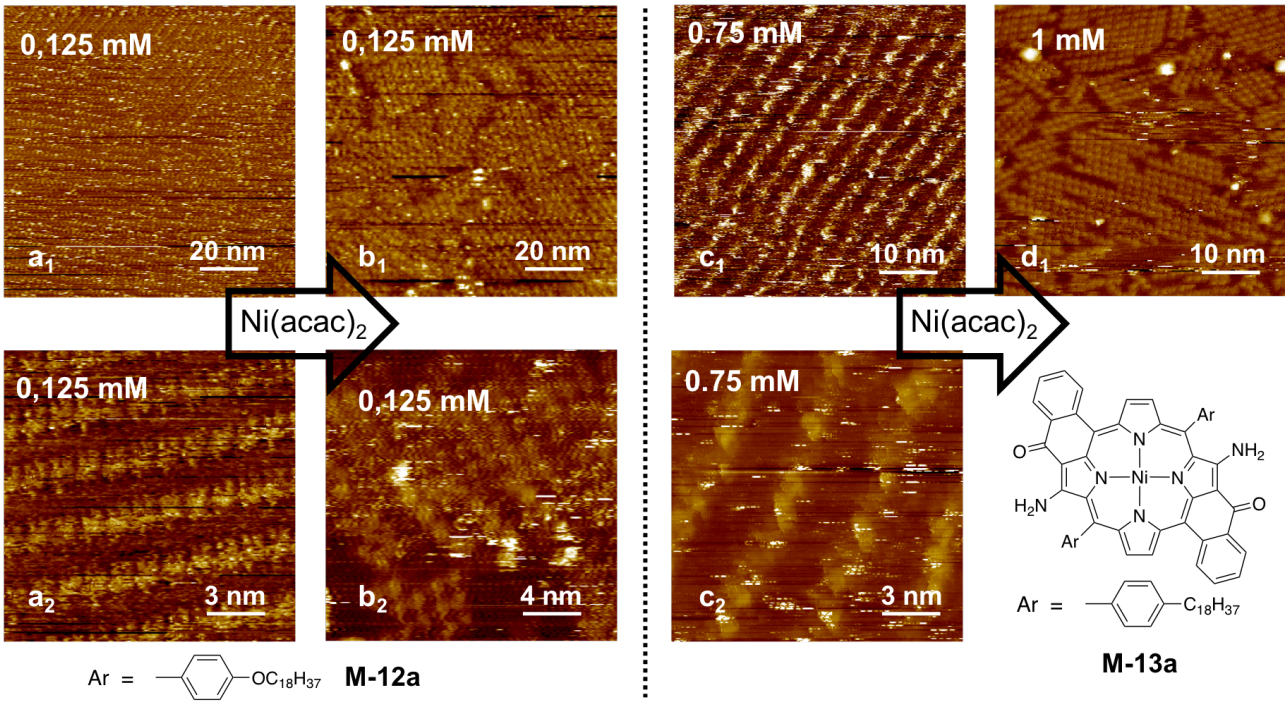


Figure 19. *Images STM des assemblages des oligomères de **M-12a** (b_1 et b_2) et **M-13a** (d_1), après ajout in situ de Ni(II), à l'interface HOPG-phényloctane, b_1) I = 1,0 pA et V = -1000 mV, b_2) I = 1,3 pA et V = -1000 mV, d_1) I = 1,3 pA et V = -404 mV*

Les points lumineux observables sur les images b_1 et d_1 de la figure 19, révèlent que les porphyrines sont positionnées côte à côte formant des lignes parallèles. Contrairement aux organisations observées avant ajout de l'acétylacétonate de nickel(II), il n'y a pas d'espace entre les lignes. Les chaines lipophiles ne sont donc pas adsorbées à la surface. Il semblerait que les interactions chaines-

HOPG et les interactions de van der Waals intermoléculaires ne soient plus nécessaires. Autrement dit, les interactions oligomère-HOPG sont suffisantes pour stabiliser l'assemblage. La compacité d'un tel réseau favorise la stabilisation du système. L'ajout du cation métallique nickel(II) a provoqué de nets changements au niveau des assemblages suggérant que les porphyrines sont connectées par liaisons de coordination.

Les constantes du réseau formé par **M-12a** après ajout de l'acétylacétonate de nickel(II), ont été calculées à part à partir d'une unique image STM. Il faut alors ajouter une grande marge d'erreur aux résultats présentés dans le tableau 4. Nous pouvons toutefois noter que la valeur de *b*, distance entre deux lignes, est diminuée après ajout du cation métallique. Cela signifie que l'espacement entre les nanorubans de porphyrines, comme observé sur les images STM, n'est pas suffisant pour envisager l'adsorption des chaines alkoxys à la surface.

***Tableau 4**. Constantes de réseaux de **M-12a** avec et sans Ni(II)*

Monomère	***a (nm)***	***b (nm)***	γ (°)
M-12a	1,47 ± 0,04	3,23 ± 0,14	80 ± 1
M-12a + Ni(II)	1,36	1,50	74

III.1.b. Nano-rubans avec les porphyrines 5,10

*III.1.b.i. À partir du monomère **M-15a***

Les deux procédures d'ajout de l'acétylacétonate de nickel(II) *in situ* et pré-mélange ont été utilisées pour **M-15a**. Avant ajout du cation métallique, **M-15a** forme un assemblage en double ligne (cf. II.2c). Dans les deux procédures, après ajout de l'acétylacétonate de nickel(II), les assemblages comportent des lignes légèrement espacées les unes des autres. Les chaines alkoxys ne sont probablement pas adsorbées à la surface. Ainsi la stabilisation est due aux interactions molécules-HOPG et à la compacité du réseau. Cette association semble être plus stabilisante que la combinaison des interactions de van der Waals intermoléculaires, des interactions molécules-HOPG et des interactions chaines-HOPG. L'ajout du cation métallique provoque ainsi un net changement d'organisation à l'interface HOPG-phényloctane. Ce résultat suggère que des nano-rubans de porphyrines liées par liaisons de coordination ont été formés après ajout du nickel(II).

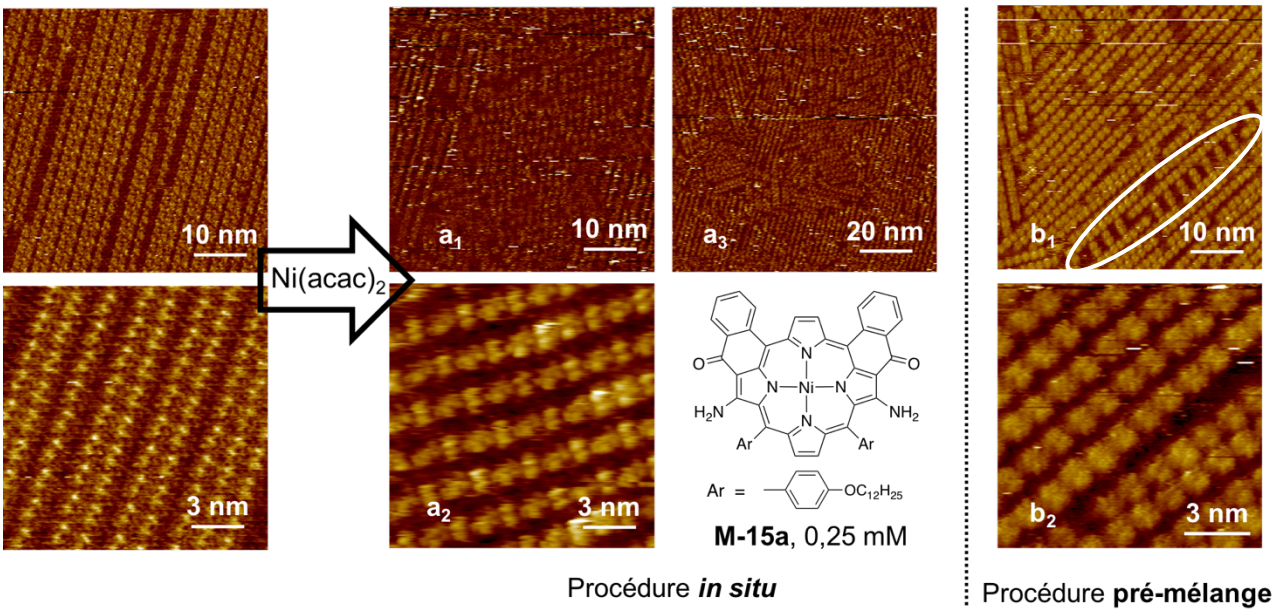


Figure 20. *Images STM des assemblages des oligomères de* ***M-15a****, après ajout de Ni(II) in situ (a) et pré-mélange (b) à l'interface HOPG-phényloctane, a_1) I = 1,4 pA et V = -352 mV, a_2) I = 1,0 pA et V = -900 mV, a_3) I = 1,4 pA et V = -352 mV, b_1) I = 1,2 pA et V = -1100 mV, b_2) I = 1,2 pA et V = -1100 mV*

Nous remarquons une irrégularité dans le réseau d'oligomères de **M-15a** (Fig. 20 b_1). Nous discuterons de cette particularité, entouré en blanc dans la figure 20, que l'on retrouve aussi pour les assemblages de **M-16a** après ajout du cation métallique, dans la partie suivante III.1.b.ii.

III.1.b.ii. À partir du monomère ***M-16a***

Avant ajout du cation métallique, aucune image STM n'a été obtenue pour la porphyrine **M-16a**. Ce résultat suggère que, soit les monomères ne s'adsorbent pas à l'interface, soit que les assemblages sont détruits par le passage de la pointe STM. La procédure pré-mélange a été utilisée pour l'ajout de l'acétylacétonate de nickel(II). Des images STM sont obtenues après ajout du cation métallique. Ainsi, les porphyrines sont à présents liées par liaisons de coordination avec du nickel(II).

Deux types d'assemblages différents des oligomères de **M-16a** ont été observés par STM (Fig. 21). L'assemblage que l'on nommera de **type 1** est similaire à ceux de **M-12a**, **M-13a** et **M-15a** où les porphyrines se positionnent côte à côte pour former des lignes. Ces lignes sont très peu espacées, les chaines alkyles ne sont probablement pas adsorbées à l'interface. L'assemblage que l'on nommera de **type 2** a été rapidement observé dans la partie précédente pour **M-15a**. Pour **M-16a**, au contraire de **M-15a**, l'assemblage de **type 2** est largement présent à l'interface.

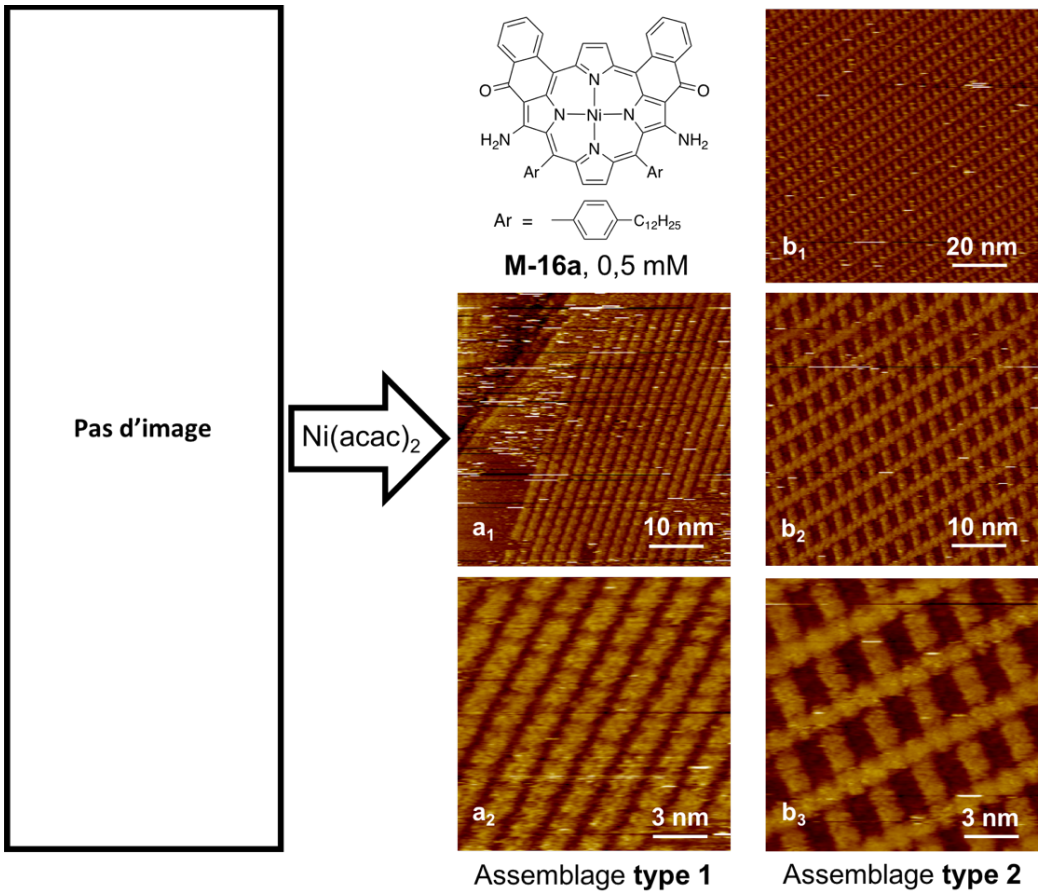


Figure 21. *Images STM des assemblages des oligomères de* ***M-16a****, après ajout de Ni(II) pré-mélange à l'interface HOPG-phényloctane, conditions STM : I = 1,2 pA et V = -1200 mV*

Dans cet assemblage de **type 2**, nous retrouvons les lignes de porphyrines positionnées côte à côte mais à la différence des cas précédents, ces lignes sont largement espacées. Ces espaces sont très larges. Ainsi, une ligne de dimères de porphyrines est adsorbée entre chaque ligne d'oligomères (Fig. 21 b). Une proposition d'assemblage des oligomères de **M-16a** est présentée en figure 22. Les chaines alkyles des dimères (en noir, Fig. 22) sont adsorbées à la surface alors que celles des nano-rubans de porphyrines (en bleu) se situent en solution.

Les images b_2 et b_3 de la figure 21 révèle un décalage de la colonne de dimère (voir aussi figure 22). Ce décalage régulier peut être provoqué par des interactions que nous n'avons pas prises en compte pour le moment. Nous pouvons suggérer que, contrairement à ce qui est présenté dans la figure 22, une des deux interactions **A** ou **B** est préférée entre les nano-rubans de porphyrines et les dimères. Ainsi, seule l'une des deux de interactions serait présente, justifiant le décalage régulier des lignes de dimères.

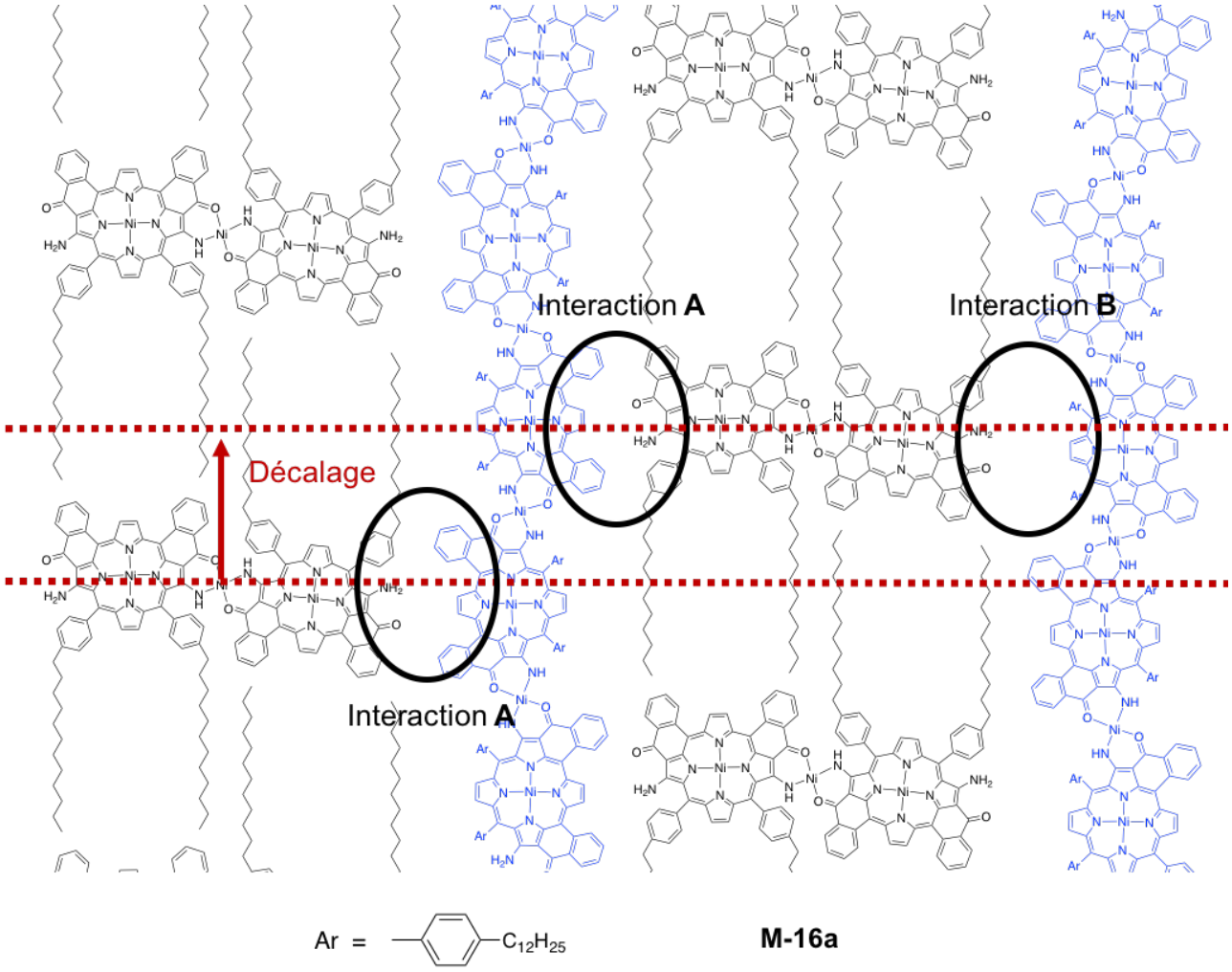


Figure 22. *Proposition d'assemblage de* ***type 2*** *des oligomères (bleus) et des dimères (noirs) de* ***M-16a****, à l'interface HOPG-solvant*

La présence de dimères de **M-16a** en grand nombre à l'interface HOPG-phényloctane est probablement due, soit à la conversion incomplète de la réaction de coordination du cation métallique avec les porphyrines, soit à une décomplexation partielle provoquée par la présence d'un acide (traces d'HCl dans CH_2Cl_2).

III.1.b.iii. À partir du monomère ***M-17a***

L'étude de l'effet du cation métallique sur l'assemblage a été débutée avec la porphyrine **M-17a**. En utilisant, la procédure pré-mélange, de l'acétylacétonate de nickel(II) ou de l'acétylacétonate de cuivre(II) ont été ajouté à la solution de **M-17a**. Quelques images des assemblages sont présentées en figure 23. Dans les deux cas, les assemblages avant et après ajout du cation métallique sont différents. Les assemblages après la réaction de coordination semblent plus compacts. Ce résultat suggère que des nano-rubans de porphyrines liées par liaisons de coordination ont été formés. Il est toutefois difficile de comparer les effets des deux cations métalliques à partir de ces images. Pour

cela, l'étude doit être approfondie en répétant les expériences, en faisant varier la concentration en monomère et en étendant les expériences aux autres porphyrines et à divers cations métalliques.

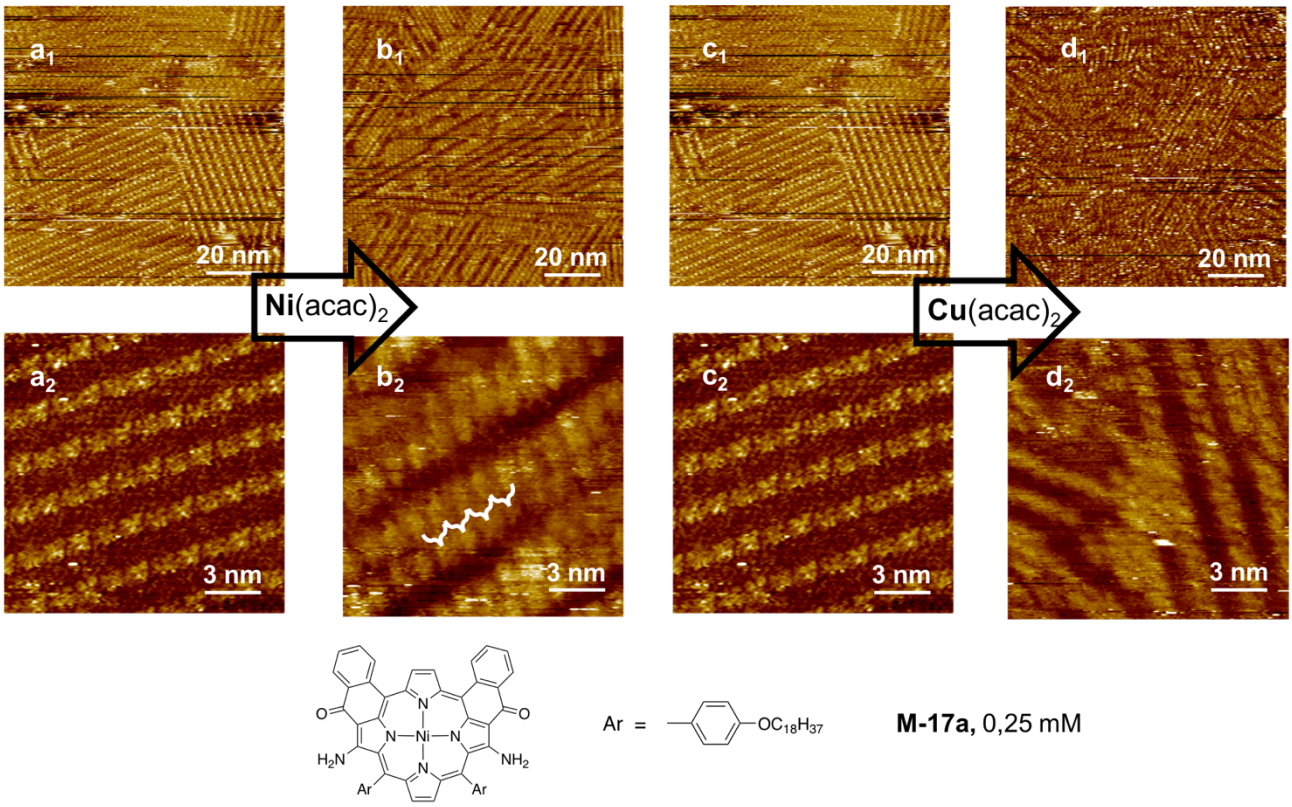


Figure 23. *Images STM des assemblages des oligomères de* ***M-17a*** *après ajout de Ni(II) (b_1 et b_2) ou Cu(II) (d_1 et d_2) à l'interface HOPG-phényloctane, b_1) I = 1,2 pA et V = -900 mV, b_2) I = 1,2 pA et V = -900 mV, d_1) I = 1,0 pA et V = -622 mV, d_2) I = 1,2 pA et V = -890 mV*

Sur l'image 23 b_1, nous pouvons observer la présence de domaines présentant des densités différentes. Ce phénomène a été repéré à plusieurs endroits de la surface (Fig. 24). Dans les domaines denses, les lignes de porphyrines sont très proches les unes des autres excluant la possibilité d'adsorption des chaines à la surface. Dans les domaines moins denses, les chaines sont s'adsorbées dans les espacements entre les lignes. Nous verrons dans la partie suivante III. 1. b. iii, que cette singularité apparait aussi pour **M-18a**. Nous étudierons ce phénomène plus en détail dans la partie III. 2.

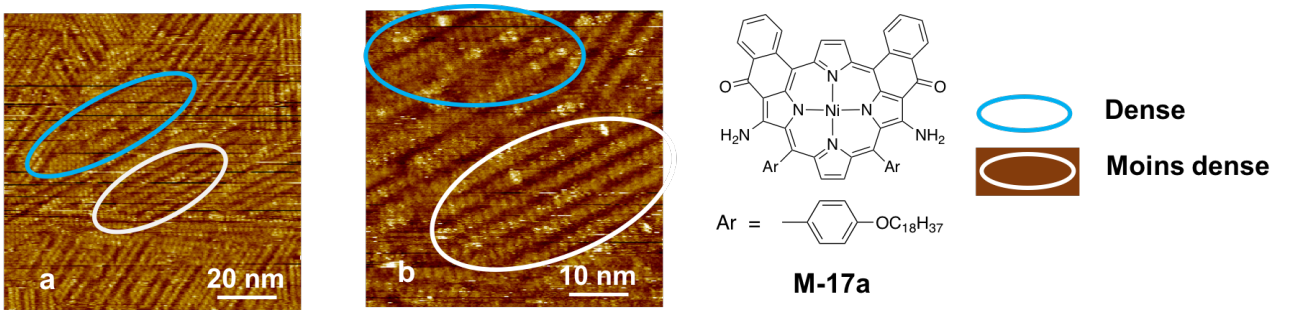


Figure 24. *Images STM des assemblages des oligomères de* ***M-17a*** *après ajout de Ni(II) à l'interface HOPG-phényloctane, conditions STM : I = 1,2 pA et V = -900 mV*

*III.1.b.iii. À partir du monomère **M-18a***

Avant ajout du cation métallique, les monomères **M-18a** forment des lignes parallèles de porphyrines. Dans les espacement entre chaque sont adsorbées les chaines alkyles à l'interface HOPG-solvant. Après ajout de l'acétylacétonate de nickel(II), par la procédure *in situ*, les assemblages sont nettement différents (Fig. 25). Les lignes de porphyrines sont, à présent, très proches les unes des autres excluant la possibilité d'adsorption des chaines. De nouveau, il semblerait que les interactions chaines-HOPG et les interactions de van der Waals intermoléculaires ne soient pas nécessaires. Le net changement d'organisation révèle que les cations métalliques se sont complexés avec les sites de coordination externes des porphyrines pour former des nano-rubans.

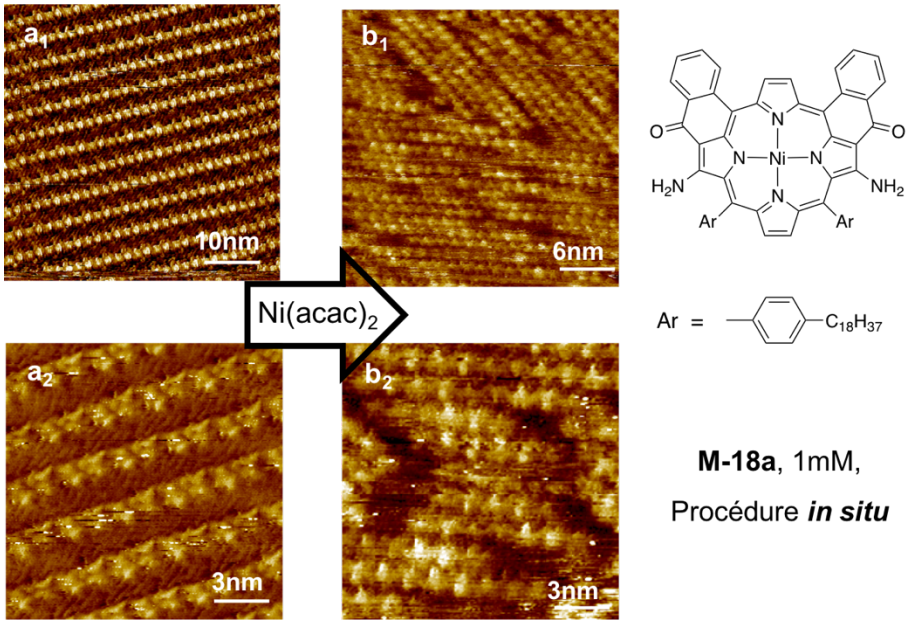


Figure 25. *Images STM des assemblages des oligomères de **M-18a** après ajout de Ni(II), en in situ, à l'interface HOPG-phényloctane, conditions STM : I = 1,4 pA et V = -818 mV*

Les effets des procédures *in situ* et pré-mélange sur les assemblages ont été étudiés avec le monomère **M-18a**. En utilisant la procédure *in situ*, les images STM des assemblages évoluent au cours du temps jusqu'à atteindre un équilibre (Fig. 26). Deux phénomènes ont lieu après ajout du cation métallique sur la surface. Le premier est la complexation du nickel(II) avec le site de coordination externe des porphyrines qui a probablement lieu en solution. Le second phénomène est l'échange entre les molécules adsorbées à la surface et celles en solution. L'équilibre est atteint environ 40 minutes après ajout de l'acétylacétonate de nickel(II).

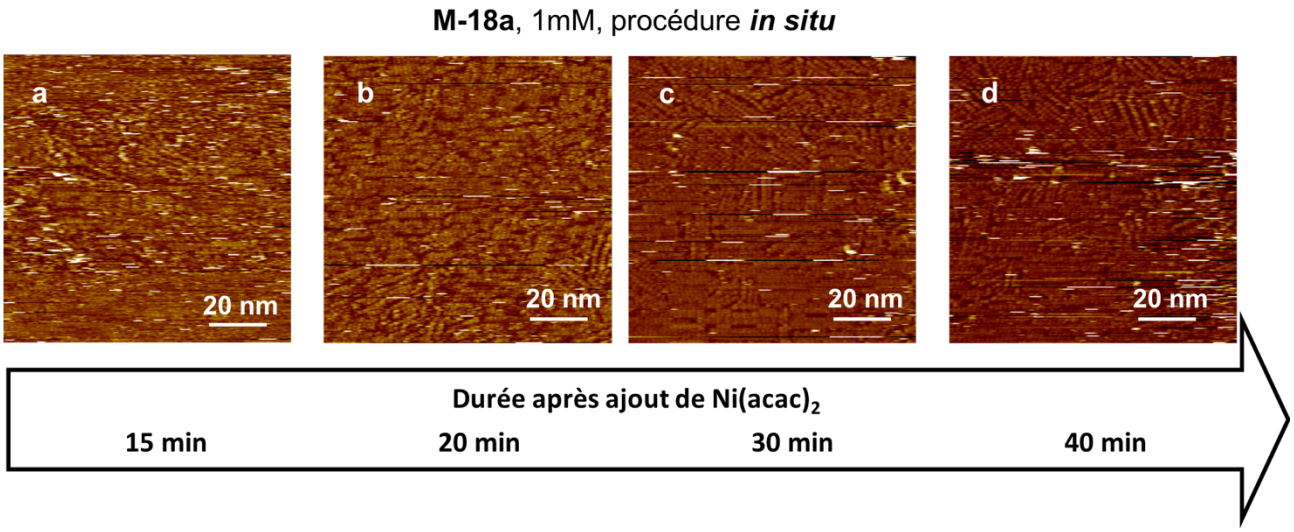


Figure 26. *Images STM des assemblages des oligomères de **M-18a** en fonction du temps, après ajout de Ni(II), en in situ, à l'interface HOPG-phényloctane, a) I = 1,8 pA et V = -841 mV, b) I = 1,8 pA et V = -841 mV, c) I = 1,6 pA et V = -1184 mV, d) I = 1,6 pA et V = -1184 mV*

Au contraire de la procédure *in situ*, en utilisant la méthode pré-mélange, les images STM des assemblages évoluent peu au cours du temps (Fig. 27). La réaction de complexation est complète avant le dépôt du mélange sur la surface. Ainsi, seul l'échange entre les molécules en solution et celles adsorbées à l'interface a lieu dans ce système. Nous pouvons en déduire que l'équilibre thermodynamique d'échange est rapidement atteint (5 minutes) d'après les images en figure 27.

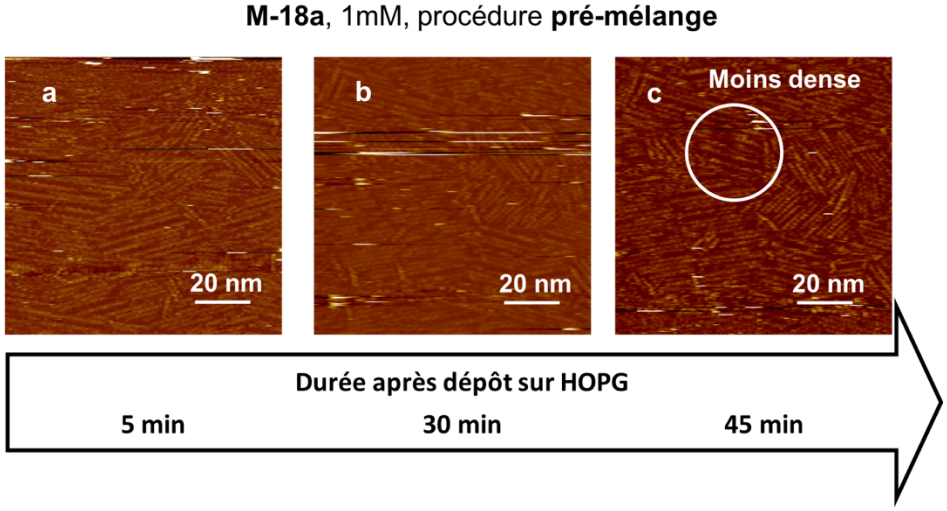
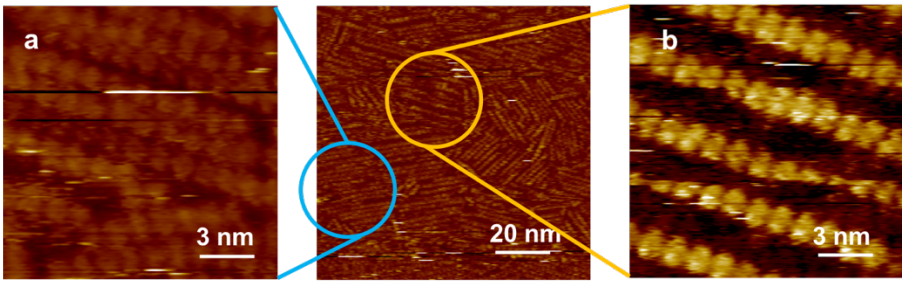


Figure 27. *Images STM des assemblages d'oligomères de **M-18a** en fonction du temps, après ajout de Ni(II), en pré-mélange, à l'interface HOPG-phényloctane, a) I = 2,0 pA et V = -439 mV, b) I = 2,0 pA et V = -439 mV, c) I = 1,99 pA et V = -638 mV, d) I = 1,99 pA et V = -638 mV*

Comme pour **M-17a**, deux domaines de densité différente sont présents. Le réseau dense est observé sur l'image 28a, par grossissement de la zone entourée en bleu. L'assemblage de la zone en jaune est moins compact et permet aux chaines alkyles de s'adsorber à la surface. Ce phénomène a été étudié par STM en variant la concentration initiale en monomère (partie III.2).



M-18a, 1mM, procedure **pré-mélange**

Figure 28. *Images STM des assemblages des oligomères de **M-18a** en fonction du temps, après ajout de Ni(II), en pré-mélange, à l'interface HOPG-phényloctane, conditions STM : I = 3,7 pA et V = -1111 mV*

Les constantes de réseaux de **M-17a** et **M-18a** après ajout de l'acétyacétonate de nickel(II) sont présentées dans le tableau 5. Les constantes de **M-17a** après ajout du cation ont été mesurées à partir de domaines peu denses alors que celles de **M-18a** ont été calculées sur les deux types de domaines : dense et peu dense. Nous remarquons alors que les distances *b* entre deux lignes de porphyrines de **M-17a** et **M-18a** peu denses sont très similaires pour les assemblages avant et après ajout de Ni(II). Ce résultat confirme que dans ces domaines peu compacts, les chaines lipophiles sont adsorbées à la surface. Deux types de réseaux ont été observés pour les domaines denses de **M-18a**. La différence réside principalement dans l'angle γ. Pour les deux types de réseaux denses de **M-18a**, la valeur de *b* (distance entre deux lignes) est beaucoup plus faible qu'avant ajout du cation. Cela confirme que l'espacement entre deux nanorubans de porphyrines est trop faible pour envisager l'adsorption des chaines lipophiles à la surface. Enfin, pour l'ensemble des domaines observés pour **M-17a** et **M-18a**, la distance *a* (très similaire pour les deux monomères) est beaucoup plus faible après addition du cation métallique qu'avant l'ajout. Cela signifie que les assemblages **M-17a** et **M-18a** ne sont pas composés de paires de porphyrines après l'addition, contrairement aux assemblages sans cation. Et cela suggère que les porphyrines sont à présent liées par liaisons de coordination pour former des oligomères à l'interface.

Tableau 5*. Constantes de réseaux de **M-17a** et **M-18a** avant et après ajout de Ni(II)*

Monomère	*a (nm)*	*b (nm)*	γ (°)
M-17a	2,81 ± 0,14	2,55 ± 0,17	80 ± 6
M-18a	2,87 ± 0,22	2,72 ± 0,32	80 ± 7
M-17a + Ni(II) peu compact	1,67 ± 0,17	2,62 ± 0,23	84 ± 6
M-18a + Ni(II) peu compact	1,55 ± 0,16	2,40 ± 0,16	78 ± 3
M-18a + Ni(II) dense	1,40 ± 0,29 ou 1,46 ± 0,03	1,57 ± 0,25 ou 1,59 ± 0,06	85 ± 5 ou 59 ± 3

III.2. Effet de la variation de la concentration sur les assemblages de nano-rubans

La présence, pour un même dépôt, de domaine de densité différente nous a laissé penser que la concentration joue un rôle dans ce phénomène. Ainsi, une solution millimolaire du monomère **M-18a** dans le 1-phényloctane a été préparée. L'acétylacétonate de nickel(II) a été ajouté en utilisant la procédure pré-mélange. Des dilutions dans le 1-phényloctane ont ensuite été réalisées afin d'étudier l'influence de la concentration sur les assemblages de **M-18a** en présence du cation métallique (Fig. 29).

Les assemblages ont été visualisés par STM pour des concentrations comprises entre 1 mM et 0,05 mM. Des domaines denses et peu étendus sont obtenus pour les plus fortes concentrations alors que des domaines peu compacts et étendus sont observés pour de faibles concentrations (Fig. 29). Les domaines compacts correspondent aux assemblages en lignes de porphyrines dont les chaines alkyles ne sont pas adsorbées (très faible espacement entre les lignes). Dans les assemblages des domaines peu denses, les chaines alkyles sont adsorbées dans l'espacement entre chaque ligne. À 1 mM, les domaines compacts sont peu étendus et sont largement prédominants par rapport aux domaines peu denses (Fig. 29a). À 0,5 mM, les deux types de domaines sont présents en proportions à peu près égales. Les images b_3 (peu compact) et b_4 (dense) mettent en évidence la différence d'organisation des composés dans les deux domaines. En comparaison avec les domaines à 1 mM, les domaines à 0,5 mM sont beaucoup plus étendus. À 0,1 mM, les domaines peu denses sont largement prédominants par rapport aux domaines compacts (Fig. 29c). À 0,05 mM, nous observons uniquement des domaines peu denses très étendus.

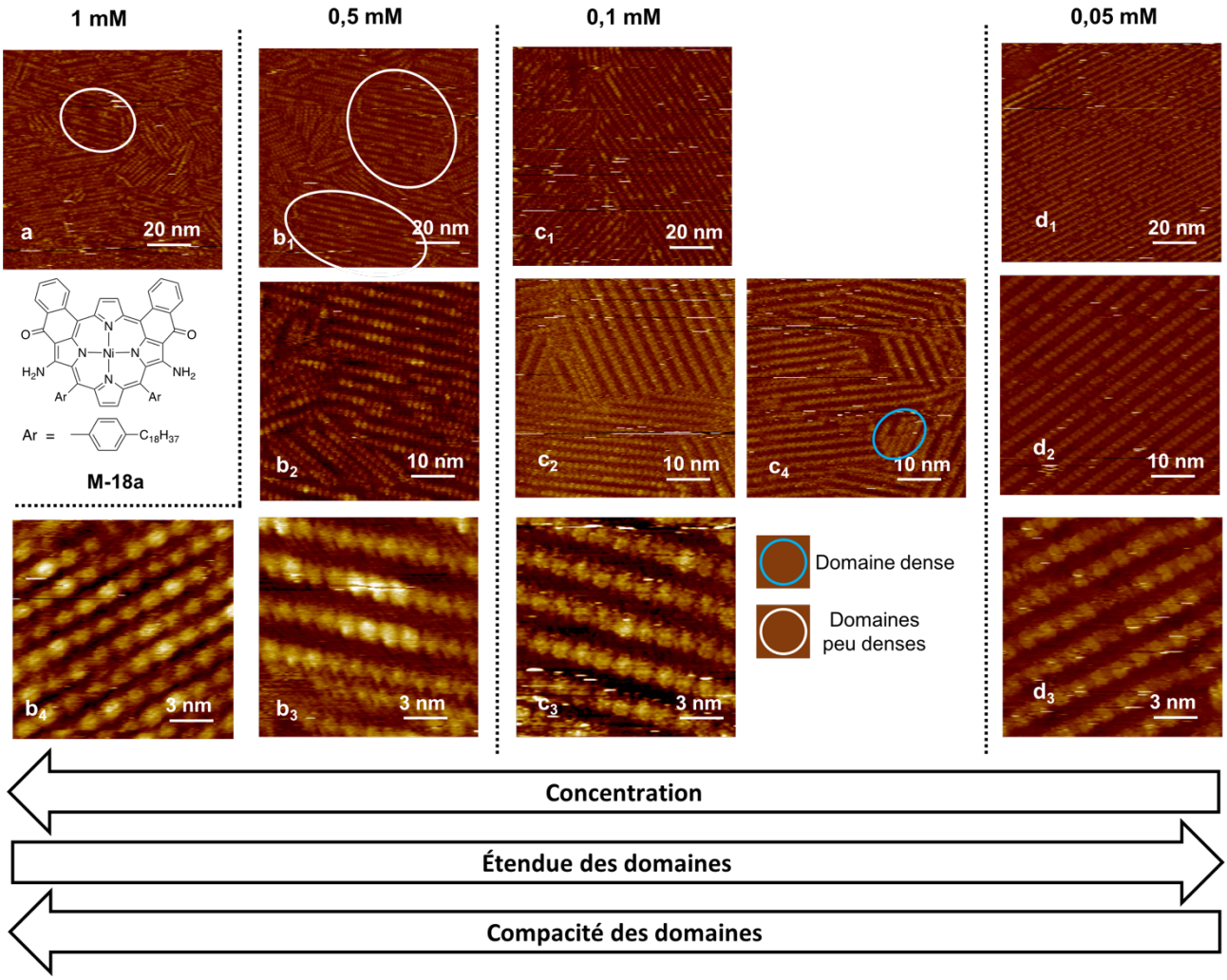


Figure 29. *Images STM des assemblages des oligomères de* ***M-18a*** *en fonction de la concentration, après ajout de Ni(II), en pré-mélange, à l'interface HOPG-phényloctane, conditions tableau 6*

Tableau 6. *Conditions STM des images de la figure 29*

Images	a	b_1	b_2	b_3	b_4	c_1	c_2	c_3	c_4	d_1	d_2	d_3
I (pA)	1,99	1,94	1,94	1,94	3,76	2,54	2,43	3,8	2,43	1,45	1,45	1,70
V (mV)	-638	-740	-740	-740	-822	-989	-942	-744	-942	-1100	-1100	-1100

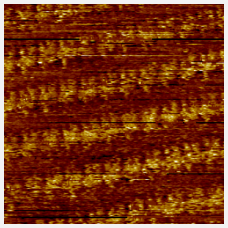
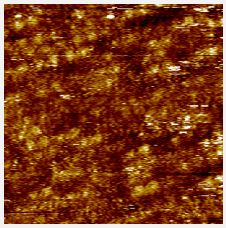
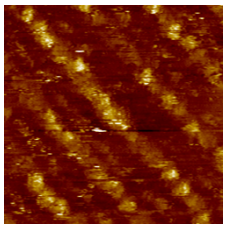
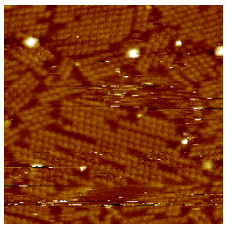
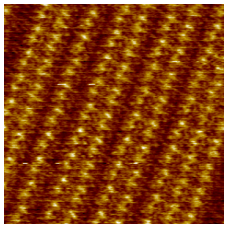
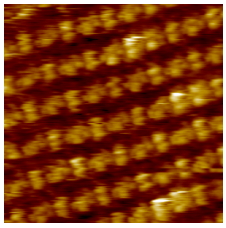
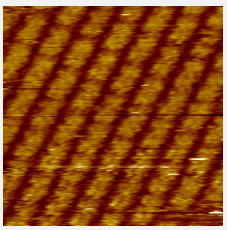
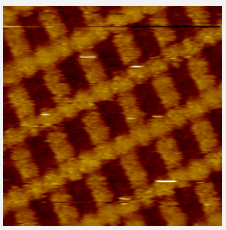
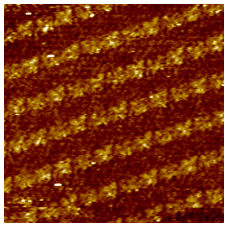
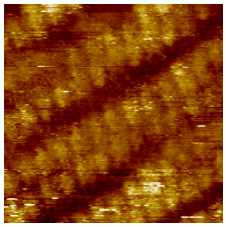
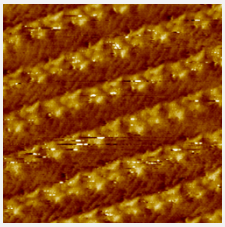
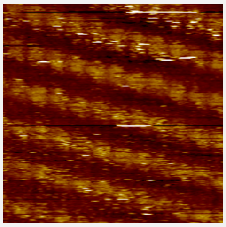
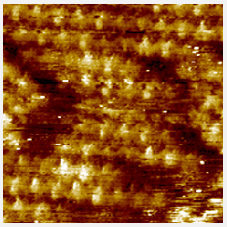
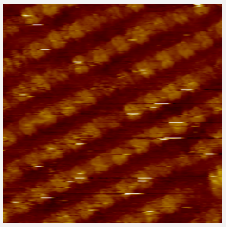
IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'auto-assemblage à l'interface HOPG-phényloctane de porphyrines possédant deux sites de coordinations externes avant et après ajout de Ni(II) (Tableau 7). Dans la première partie, avant ajout du cation métallique, les assemblages de tous les

monomères ont été observés, exceptés pour **M-14a** et **M-16a**. Pour **M-14a**, ce résultat peut être attribué à la différence de symétrie de la molécule. Pour **M-16a**, ce pourrait être l'effet d'une insuffisance de nombre d'atome constituant les chaines alkyles. Pour les autres monomères, les assemblages sont similaires à l'exception de **M-15a**. En effet, alors que pour la grande majorité des monomères nous observons des lignes de porphyrines positionnées côte à côte où, dans l'espacement de ces lignes, sont adsorbées les chaines lipophiles, le monomère **M-15a** s'organisent en double ligne résultant d'un assemblage particulier des molécules. Une étude de variation de la concentration en monomère **M-18a** a mis en évidence que la concentration a peu d'effet sur les assemblages. Dans la seconde partie, nous avons procédé à l'ajout des cations métalliques selon deux procédures ; *in situ* et pré-mélange. L'acétylacétonate de nickel(II) et l'acétylacétonate de cuivre(II) ont été utilisé. Cependant, l'acétylacétonate de nickel(II) a été utilisé pour une grande majorité des essais. Après ajout du cation métallique, les assemblages de tous les monomères ont été observés à l'exception de **M-14a**. Les assemblages sont similaires pour l'ensemble des composés à l'exception de **M-16a** (partiellement) et de **M-15a** (minoritairement). Pour l'ensemble des monomères (au moins partiellement), nous observons des lignes de porphyrines positionnées côte à côte, très serrées, où l'espacement est faible et les chaines lipophiles ne sont pas adsorbées à la surface. Dans les cas particuliers de **M-16a** et **M-15a**, nous observons un second type d'arrangement où les lignes de porphyrines sont intercalées par des lignes de dimères. Ces deux types d'assemblages sont obtenus pour des concentrations relativement fortes (≥ 0,25 mM). Une étude de variation de la concentration en **M-18a**, après ajout de nickel(II), montre que l'organisation est dépendante de la concentration. En effet, un troisième type d'arrangement est observé, très proche de celui avant ajout de cation métallique. Les lignes espacées et les chaines alkyles sont adsorbées sur la surface. De plus, des domaines denses et peu étendus sont obtenus pour les plus fortes concentrations alors que des domaines peu compacts et étendus sont observés pour de faibles concentrations.

À travers ces études, nous avons mis en évidence la formation de nano-rubans de porphyrines liées par liaisons de coordination à l'interface solide-liquide. Afin de former des domaines étendus, les concentrations faibles doivent être privilégiées. Ces résultats peuvent être complétés par une étude de la variation de la température sur la compacité et l'étendue des domaines formés.

Tableau 7. *Résumé du chapitre*

Monomère	Images STM avant ajout de Ni(II)	Images STM après ajout de Ni(II)
M-12a (5,15-centro-OC18) Échelle, concentration	 30 nm de côté, 0,125 mM	 40 nm de côté, 0,25 mM
M-13a (5,15-centro-C18) Échelle, concentration	 30 nm de côté, 0,3 mM	 100 nm de côté, 1 mM
M-14a (5,15- plan de symétrie -OC18)	/	/
M-15a (5,10-OC12) Échelle, concentration	 30 nm de côté, 0,25 mM	 30 nm de côté, 0,25 mM
M-16a (5,10-C12) Échelle, concentration	/	  30 nm de côté, 0,5 mM
M-17a (5,10-OC18) Échelle, concentration	 30 nm de côté, 0,25 mM	 30 nm de côté, 0,25 mM
M-18a (5,10-C18) Échelle, concentration	  30 nm de côté, 1,0 mM et 0,1 mM	  30 nm de côté, 1,0 mM et 0,05 mM

V. Références bibliographiques

[1] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 4290–4302.

[2] H. Hayashi, J. Yamaguchi, H. Jippo, R. Hayashi, N. Aratani, M. Ohfuchi, S. Sato, H. Yamada, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 6204–6210.

[3] Q. Sun, X. Yu, M. Bao, M. Liu, J. Pan, Z. Zha, L. Cai, H. Ma, C. Yuan, X. Qiu, W. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4035–4038.

[4] S. Haq, F. Hanke, J. Sharp, M. Persson, D. B. Amabilino, R. Raval, *ACS Nano,* **2014**, *8*, 8856–8870.

[5] C. J. Villagómez, T. Sasaki, J. M. Tour, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16848–16854.

[6] S. Bedwani, D. Wegner, M. F. Crommie, A. Rochefort, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 216105.

[7] J. Lobo-Checa, M. Matena, K. Muller, J. H. Dil, F. Meier, L. H. Gade, T. A. Jung, M. Stohr, *Science,* **2009**, *325*, 300–303.

[8] P. Liljeroth, I. Swart, S. Paavilainen, J. Repp, G. Meyer, *Nano Letters,* **2010**, *10*, 2475–2479.

[9] A. Floris, S. Haq, M. In't Veld, D. B. Amabilino, R. Raval, L. Kantorovich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5837–5847.

[10] S. Haq, F. Hanke, M. S. Dyer, M. Persson, P. Iavicoli, D. B. Amabilino, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12031–12039.

[11] F. Hanke, S. Haq, R. Raval, M. Persson, *ACS Nano,* **2011**, *5*, 9093–9103.

[12] Y. Okawa, M. Aono, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2317–2322.

[13] A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquière, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir*, **2003**, *19*, 6474–6482.

[14] J. D. Teeter, P. S. Costa, M. Mehdi Pour, D. P. Miller, E. Zurek, A. Enders, A. Sinitskii, *Chem.Commun.* **2017**, *53*, 8463–8466.

[15] S.-T. Chiu, H.-Y. Chiang, Y.-J. Lin, Y.-Y. Lu, H. Tanaka, T. Hosokai, M. Horie, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5546–5549.

[16] C. Liu, E. Park, Y. Jin, J. Liu, Y. Yu, W. Zhang, S. Lei, W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1869–1873.

[17] D. Heim, D. Écija, K. Seufert, W. Auwärter, C. Aurisicchio, C. Fabbro, D. Bonifazi, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6783–6790.

[18] D. Ecija, M. Marschall, J. Reichert, A. Kasperski, D. Nieckarz, P. Szabelski, W. Auwärter, J. V. Barth, *Surf. Sci.* **2016**, *643*, 91–97.

[19] L. Cai, Q. Sun, M. Bao, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *ACS Nano,* **2017**, *11*, 3727–3732.

[20] J. He, K. J. Myerson, M. B. Zimmt, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3636–3639.

[21] A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5039–5040.

[22] I. Thomsen, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 158.

Chapitre 5 : Vers la synthèse de molécules chirales

I. Introduction 174

II. Incorporation de groupements -O-CH_3 ou -O-CH_2-R 175

II.1. Stratégie de synthèse A : hydrolyse de l'amide après formation de la porphyrine 175

II.2. Stratégie de synthèse B : cyclisation intramoléculaire à partir de l'amide 178

II.3. Stratégie de synthèse C : hydrolyse de l'amide avant formation de la porphyrine 179

II.4. Stratégie de synthèse D 180

II.5. Évaluation de la barrière d'énantiomérisation 181

III. Incorporation de groupements -CH_3 184

IV. Références bibliographiques 187

I. Introduction

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Certaines molécules chirales sont présentées en figure 1.[1] Les composés possédant un centre de chiralité sont très fréquents dans la littérature, notamment pour les produits naturels. Cette chiralité est généralement ponctuelle et portée par un atome, par exemple le carbone tétraédrique. Les diméthylallènes et les biphényles sont souvent cités comme exemples de molécules possédant une chiralité axiale, certains cyclophanes pour leurs chiralités planaires et l'hexahélicène est un exemple de molécule portant une chiralité hélicoïdale. La chiralité topologique concerne les molécules de topologie complexe. Cette propriété s'applique notamment aux nœuds moléculaires et aux rubans de Möbius.[2]

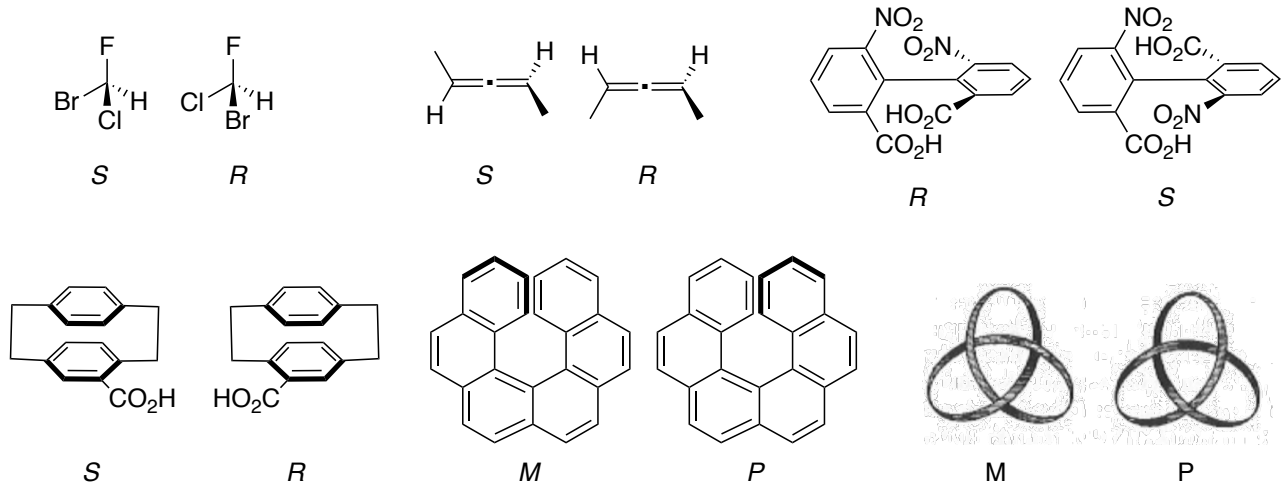
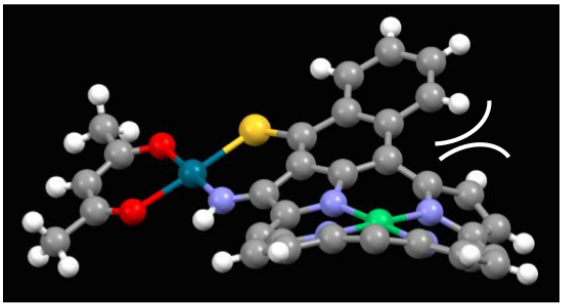


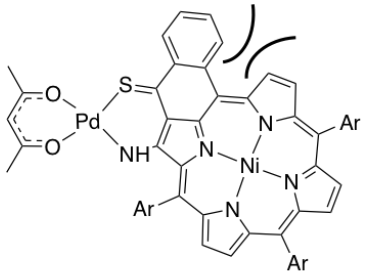
Figure 1. *Exemples de molécules chirales et leurs descripteurs de configuration[1]*

Dans certains cas, la stabilité des énantiomères dépend de la barrière d'énantiomérisation entre les deux formes. Dans le cas des biphényles ou des hélicènes la stabilité des deux formes provient de l'encombrement stérique. Si la barrière d'énantiomérisation est suffisamment élevée pour isoler les deux formes alors les deux composés sont dits atropoisomères l'un par rapport à l'autre. Par exemple, une barrière d'énergie d'environ 92 kJ.mol^{-1} à 27 °C correspond à un temps de demi-vie d'environ 15 minutes.[1] L'atropoisomérisme a été observé pour la première fois en 1922 puis défini par R. Kuhn en 1933.[3] Par la suite, cette propriété a largement été étudiée sur les composés naturels et exploités pour la catalyse asymétrique.[4][5] Pour les porphyrines, l'atropoisomérie a été approfondie à la suite des travaux de Collman et coll.[6]

La structure de **M-1d** met en évidence la chiralité du monomère (Fig. 2). Cette chiralité, pouvant se définir à mi-chemin entre l'axiale et l'hélicoïdale, est probablement provoquée par la gêne stérique entre l'atome d'hydrogène du phényle cyclisé et celui du pyrrole voisin. Le pyrrole et le phényle cyclisé peuvent alors être considérés comme un bi-aryle chiral ne possédant pas de centre

stéréogénique. Cependant, la barrière d'énantiomérisation entre les deux atropoisomères est trop faible en solution (à température ambiante) pour permettre de séparer les deux énantiomères. Le but de cette partie est d'augmenter la valeur de cette barrière d'énantiomérisation en introduisant des groupements encombrants sur le phényle cyclisé. Les groupements utilisés sont les groupements méthoxy, éthoxy, benzyloxy et méthyle. Lorsque cela a été possible, les barrières d'énantiomérisation ont été évaluées et comparées à l'aide de la spectroscopie RMN.





M-1d

Figure 2. *Structure par diffraction des rayons X de* ***M-1d****, les groupements* Ar *ont été omis pour plus de clarté*

II. Incorporation de groupements -O-CH_3 ou -O-CH_2-R

Pour différentes raisons pratiques (solubilité, crystallisation, simplification des spectres RMN, ...), les porphyrines comporteront des groupements tolyles en positions *meso*. Afin de simplifier la synthèse, la fonction éther a été sélectionnée pour introduire des groupements encombrants. Les groupements alkyl- ou aryl-oxys sont plus faciles à introduire que les groupements alkyles ou aryles. Par ailleurs, l'introduction de groupements -O-CH_2-R sur le phényle cyclisé a été préférée pour permettre d'évaluer la barrière d'énantiomérisation des composés par RMN ^{1}H. En effet, si la molécule présente une chiralité, les protons CH_2-R seront diastéréotopes et présenteront des caractéristiques particulières en RMN ^{1}H.

II.1. Stratégie de synthèse A : hydrolyse de l'amide après formation de la porphyrine

La stratégie de synthèse **A** est présentée en schémas 1 et 2. Le composé **2** est obtenu après formation du chlorure d'acyle à partir de l'acide carboxylique **1**, puis substitution du chlorure par la diéthylamine (Sch. 1). La fonction diéthylamide du composé **2** joue le rôle de groupement directeur lors de l'ortholithiation. La régiosélectivité de la réaction est améliorée par la présence du groupement -O-CH_3, également directeur. Après ajout du diméthylformamide, l'aldéhyde **3** est obtenu avec un rendement modéré de 50 %.

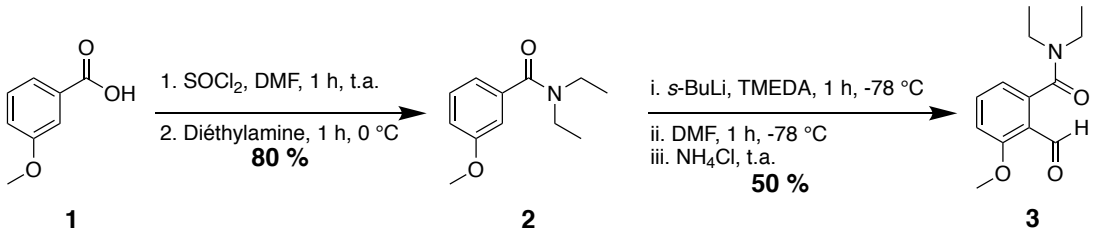


Schéma 1**. Synthèse du composé **3

La porphyrine **4** est obtenue par réaction de l'aldéhyde **3**, du tolualdéhyde et de pyrrole en présence d'un acide de Lewis (Sch. 2). Cette réaction donne lieu à la formation de plusieurs porphyrines, comportant entre une et quatre fonctions diéthylamide, qui sont séparées par chromatographie sur colonne. Le site de coordination interne est ensuite complexé par du nickel(II) pour obtenir le composé **5**.

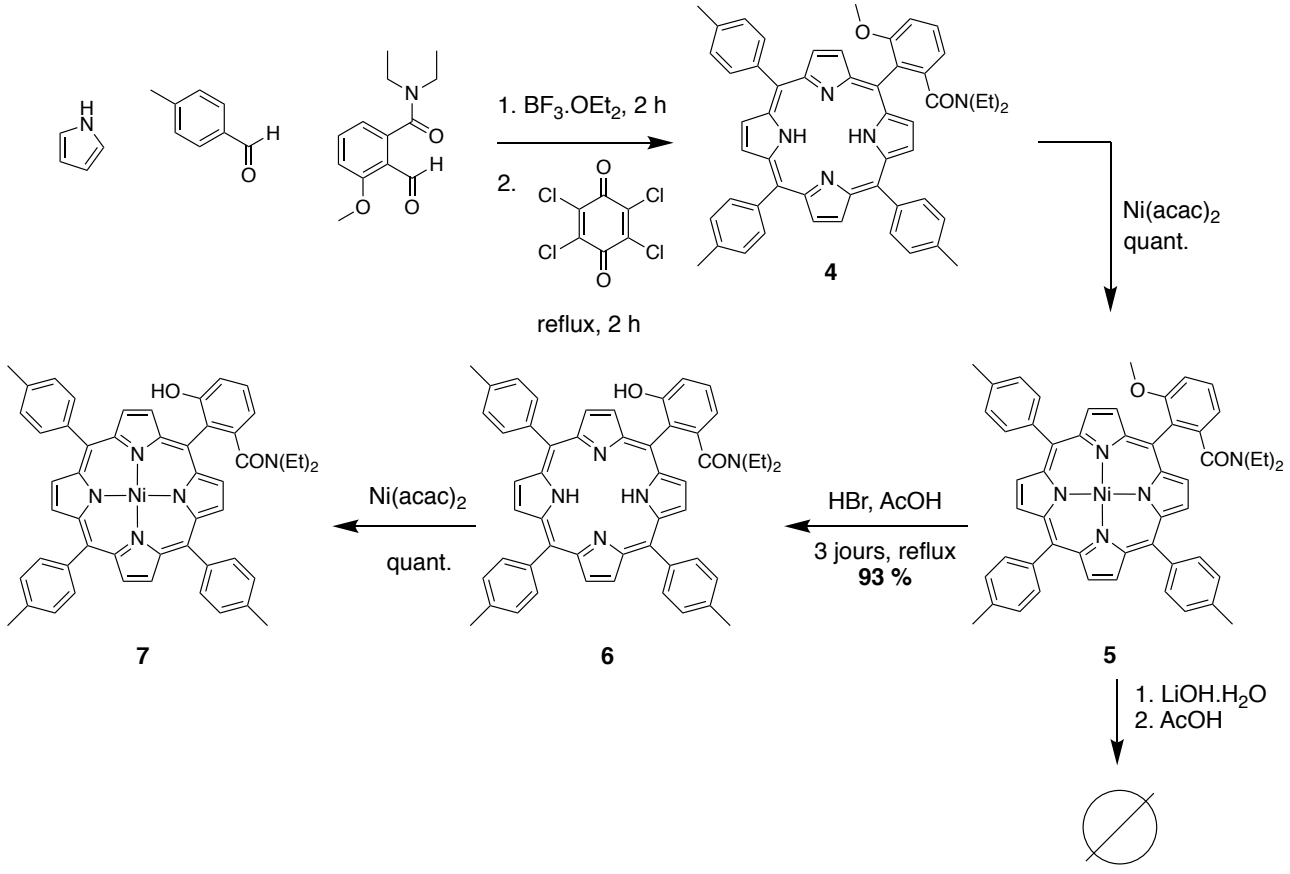


Schéma 2**. Essais d'hydrolyse de l'amide porté par la porphyrine **5

La stratégie envisagée consiste à réaliser une cyclisation intramoléculaire à partir du chlorure d'acyle (issu de l'acide carboxylique) et du pyrrole voisin. La structure de la molécule est alors plus rigide permettant de créer une éventuelle chiralité. Des essais d'hydrolyse de l'amide ont été menés afin d'obtenir un acide carboxylique. Cependant, les conditions basiques classiquement utilisées dans les précédents chapitres n'ont pas permis d'hydrolyser la fonction amide. La presque totalité du produit de départ a toutefois été récupérée. Des conditions acides ont alors été appliquées sur le composé **5** (Sch. 2). La conversion de la porphyrine **5** et l'apparition d'un produit plus polaire ont

été suivies par chromatographie sur couche mince. Le produit **6** obtenu a ensuite été purifié par chromatographie sur colonne puis complexé quantitativement avec du nickel(II). La structure du composé a été établie par spectrométrie de masse. La fonction éther, bien que généralement plus stable que les fonctions amides, s'est avérée plus réactive alors que l'amide est toujours présent après trois jours de reflux dans ce milieu acide. Le composé **7** a été isolé avec un rendement d'environ 93 %.

Ce résultat surprenant n'est pour l'instant pas encore expliqué de façon certaine. A l'aide d'une structure par diffraction des rayons X préliminaire obtenue pour le composé **7,** nous pouvons postuler quelques hypothèses (Fig. 3). La géométrie du cation métallique est presque plan-carré avec des distances Ni-N d'environ 1,9 Å. Le corps porphyrinique complexé avec le nickel(II) forme pratiquement un plan par rapport auquel les quatre substituants *meso* sont presque orthogonaux. Ainsi, nous remarquons que la fonction amide n'est pas plus encombrée que la fonction phénol. Cela suggère que les fonctions éther et amide du composé **5** possèdent un encombrement similaire.

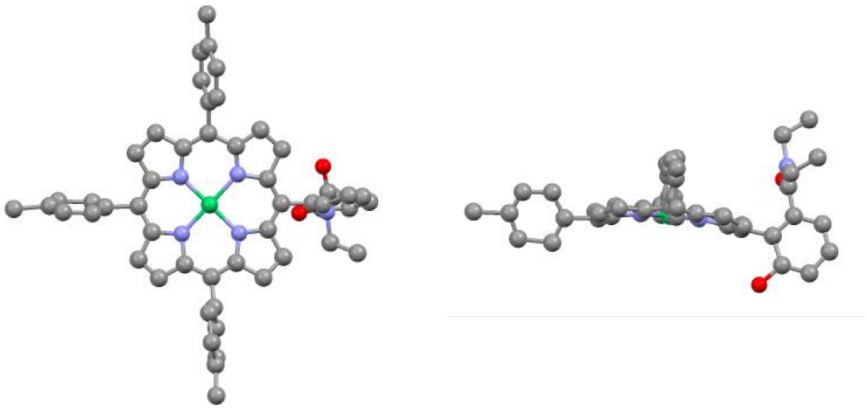


Figure 3. *Structure par diffraction des rayons X (préliminaire) du composé* ***7***

Précédemment au laboratoire, une porphyrine similaire portant un ester éthylique avait été soumise aux conditions basiques classiquement utilisées pour saponifier l'ester méthylique. L'hydrolyse n'a pas eu lieu, comme dans le cas de la fonction amide. Il est possible que la densité électronique importante due à la présence de la porphyrine gêne l'approche d'un nucléophile sur le carbonyle. Nous suggérons donc que l'hydrolyse de l'ester méthylique s'effectue par une substitution nucléophile sur le méthyle. Cette réaction de substitution est nettement plus difficile, voire impossible dans le cas des fonctions esters éthyliques ou diéthylamides. Actuellement, seule l'hydrolyse du méthyl ester positionné en *ortho* du groupement *meso*-phényle a été réalisée avec succès (Sch. 3). Dans la partie II.3, nous effectuerons l'hydrolyse de l'amide avant la formation de la porphyrine par pallier cette difficulté.

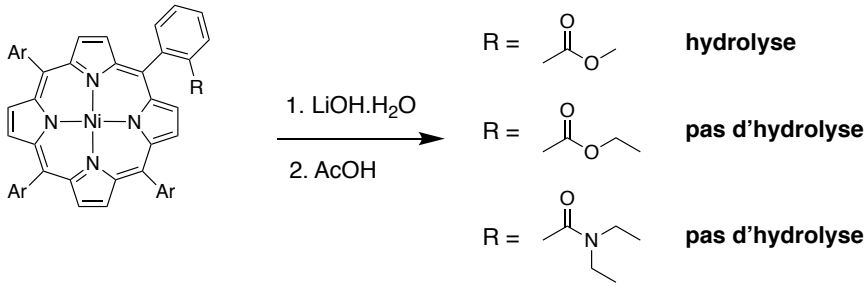


Schéma 3. *Hydrolyse en milieu basique de deux esters et d'un amide*

II.2. Stratégie de synthèse B : cyclisation intramoléculaire à partir de l'amide

Afin d'essayer de valoriser cette approche, la fonction phénol du composé **7** a été alkylée avec du 1-bromoéthane (Sch. 4). Puis une cyclisation intramoléculaire, effectuée en présence de trichlorure de phosphoryle dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane à 110 °C, a permis d'obtenir la porphyrine **M-19** avec un rendement de 13 % sur les deux étapes. La synthèse de **M-19** a été réalisée conjointement avec H. Dekkiche.

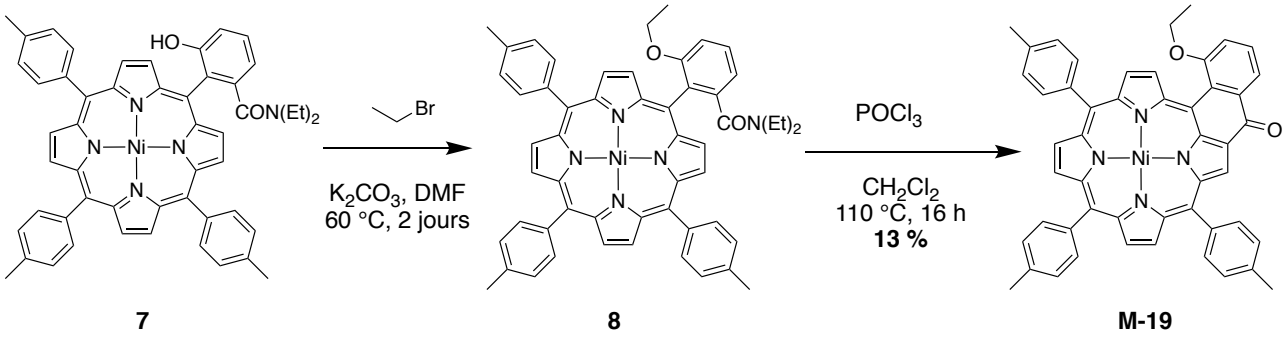


Schéma 4. *Synthèse du composé **M-19***

Un mécanisme de la formation de **M-19** par cyclisation intramoléculaire est proposé en Schéma 5. Ce mécanisme est très similaire à celui de la réaction de Vilsmeier-Haack.[7]

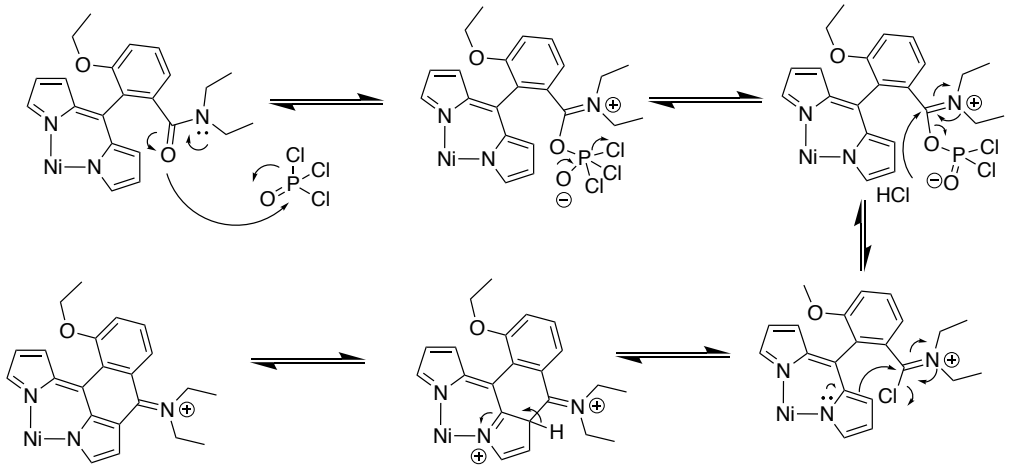


Schéma 5*. Mécanisme proposé pour la formation de **M-19** par cyclisation intramoléculaire*

Le faible rendement de 13 % obtenu lors de cette étape de cyclisation peut s'expliquer par :

- l'alkylation difficile, non complète,
- l'encombrement stérique entre les protons pyrroliques adjacents et les deux substituants *ortho* du phényle,
- l'hydrolyse généralement lente et difficile de l'iminium intermédiaire.

II.3. Stratégie de synthèse C : hydrolyse de l'amide avant formation de la porphyrine

Comme mentionné dans la partie II. 1, l'hydrolyse de l'amide peut être réalisée avant la formation de la porphyrine. Le composé **9** a ainsi été obtenu avec un très bon rendement de 97 % (Sch. 6). L'acide carboxylique est ensuite transformé en ester méthylique afin d'obtenir l'aldéhyde **10**. Ceci permet d'obtenir des porphyrines moins polaires et plus faciles à purifier par chromatographie.

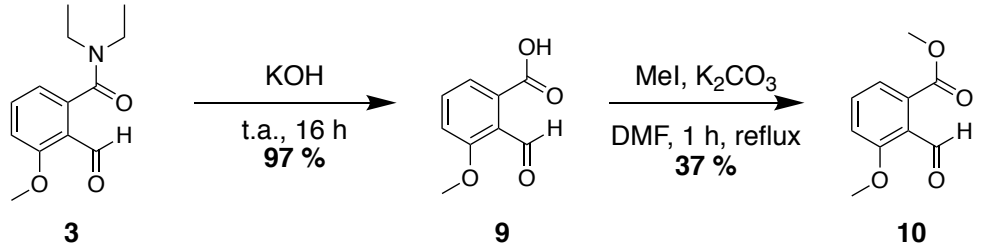


Schéma 6. *Synthèse de l'aldéhyde* ***10***

La porphyrine **11** est obtenue par réaction de l'aldéhyde **10**, du tolualdéhyde et de pyrrole en présence d'un acide de Lewis (Sch. 7). Les divers produits obtenus sont séparés par chromatographie. Le site de coordination interne est ensuite complexé par du nickel(II) pour obtenir le composé **12**. Après saponification de la fonction ester, la cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts permet d'obtenir la porphyrine **M-20** avec un rendement de 48 %. La porphyrine **M-21** résultant de la déméthylation de l'éther a été obtenue avec un rendement de 13 %. Ce sous-produit a été valorisé lors de la synthèse de porphyrine portant des groupements aromatiques sur le phényle cyclisé. Cette méthode est développée dans la partie suivante II. 4.

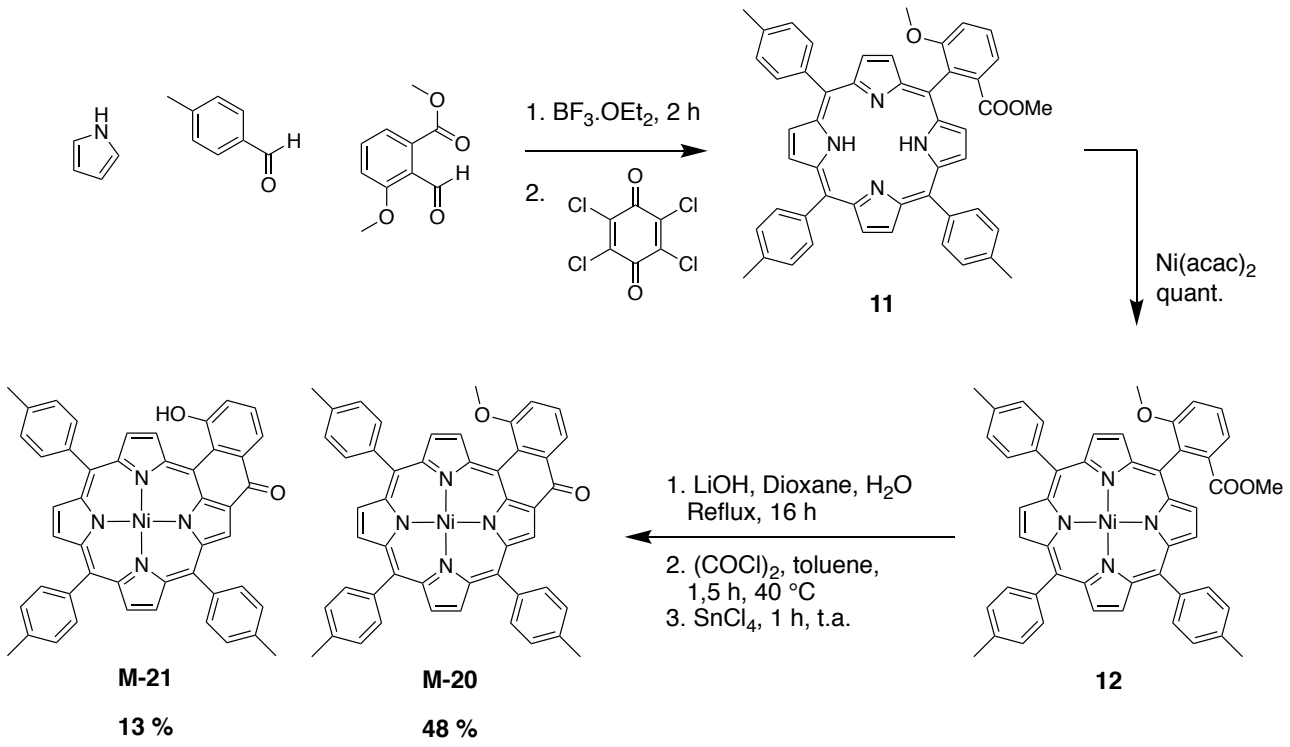


Schéma 7. *Synthèse de* ***M-20*** *et* ***M-21***

II.4. Stratégie de synthèse D

La substitution nucléophile de la fonction phénol de **M-21** sur le bromobenzyle conduit à la formation de **M-22** avec un rendement de 93 % (Sch. 8). Il est prévu de réaliser la même réaction sur le 1-(bromométhyl)-4-(tert-butyl)-2,6-diméthylbenzène. Pour cela, il est nécessaire de produire davantage de **M-21**. Une tentative de déprotection de la fonction phénol par du bromure d'hydrogène a été réalisée dans l'acide acétique, à reflux pendant plusieurs jours sans succès. La seconde voie de synthèse envisagée est la déméthylation de l'éther de **M-20** par du tribromure de bore. Cette stratégie présente l'avantage de permettre de modifier aisément le groupement encombrant porté par le phényle cyclisé. Il sera toutefois difficile de modifier la nature de la liaison (éther) entre le phényle cyclisé et le groupement encombrant. Pour lier des groupements directement au phényle par des liaisons C-C, une autre voie de synthèse a été envisagée dans la partie III.

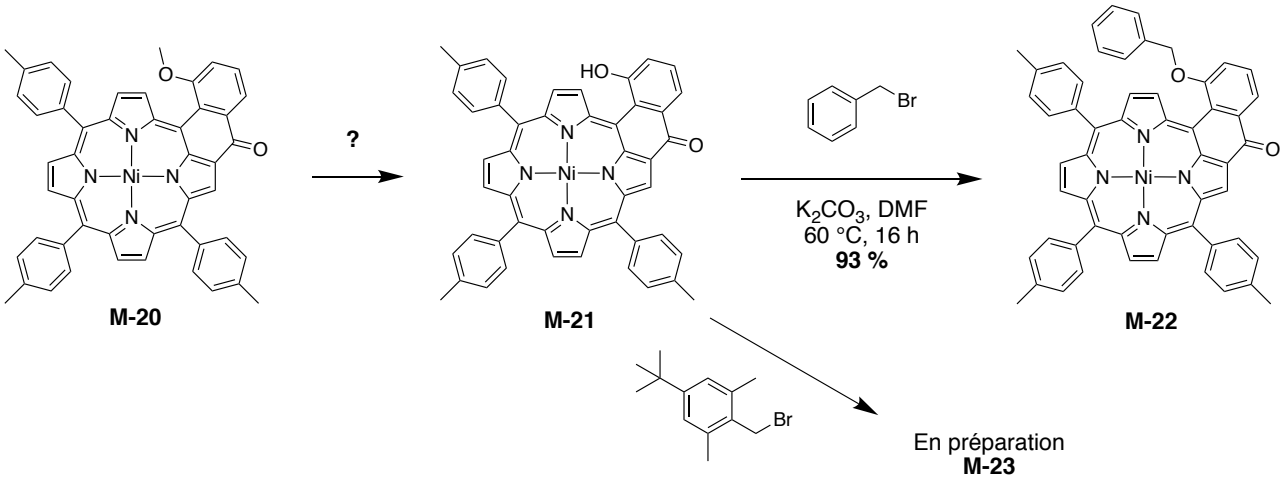


Schéma 8. *Synthèse de* ***M-22*** *et proposition de synthèse de* ***M-23***

Pour les composés **M-19** et **M-22** possédant des protons diastéréotopes, la barrière d'énantiomérisation peut être évaluée par RMN ^{1}H. Les résultats de cette étude sont développés dans la partie suivante II.5.

II.5. Évaluation de la barrière d'énantiomérisation

Les molécules **M-19** et **M-22** étant chirales, les protons CH_2 des groupements éthoxy et benzyloxy sont diastéréotopes. Si la vitesse d'inversion d'un atropoisomère à un autre est suffisamment lente, les signaux des deux protons diastéréotopes sont distincts en RMN ^{1}H. En revanche, si la vitesse d'inversion est rapide, un seul signal sera observé. La vitesse d'inversion augmente avec la température. En faisant varier les conditions réactionnelles (température et/ou fréquence de l'appareil RMN), les deux cas peuvent être présents et le passage de deux signaux distincts à un seul signal est appelé coalescence (Fig. 4). A la coalescence, le signal observé est un signal très large. On pourra déterminer la température de coalescence, nommée T_c.[8]

Nous sommes ensuite en mesure de déterminer la vitesse d'échange à la température de coalescence, nommée k_{Tc} à partir de la formule suivante :

$$k_{T_c} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} (\nu_A - \nu_B)$$

Où $|\nu_A - \nu_B|$ représente la valeur absolue de la différence (exprimée en Hz) entre les déplacements chimiques des deux signaux observés en-dessous de la température de coalescence.

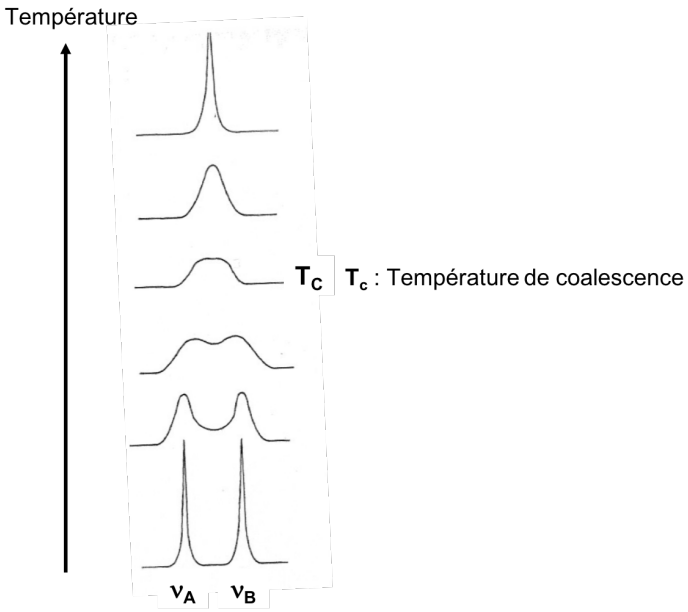


Figure 4. *Évolution du spectre RMN ^{1}H en fonction de la température*[8]

L'énergie d'activation peut également être calculée à partir de la température de coalescence T_c et de la différence entre ν_A et ν_B d'après la formule suivante :

$$\Delta G^{\ddagger} = RT_c * ln\frac{RT_c\sqrt{2}}{\pi * N_A * h * (\nu_A - \nu_B)}$$

Où R est la constante des gaz parfaits, N_A est le nombre d'Avogadro et *h* est la constante de Planck.

Des expériences RMN ^{1}H à température variable ont été réalisées pour **M-19** et **M-22** (dans du 1,1,2,2-$C_2D_2Cl_4$). À 25 °C, les multiplets correspondant aux protons -O-CH_2 de **M-19** se situent à environ 4,00 ppm et 3,77 ppm alors que le signal du -CH_3 est un triplet situé à environ 1 ppm (Fig. 5). Nous nous intéresserons aux signaux des deux protons diastéréotopes de O-CH_2. La vitesse d'échange à la température de coalescence (k_{Tc}) est donc égale à 204 Hz. Il faut à présent déterminer la température de coalescence pour en déduire l'énergie d'activation $\Delta G^{\ddagger}$. En augmentant la température, les multiplets de O-CH_2 sont transformés en singulets larges. À 105 °C, température maximale autorisée pour cette sonde RMN, les signaux des deux protons sont toujours distincts. La coalescence n'est donc pas atteinte. Afin, de visualiser la coalescence, les mesures de variations de températures devraient être effectuées à plus haute température ou sur un spectromètre à plus bas champ. Ces mesures à champ plus bas n'ont pu être effectués par manque de temps (appareil non disponible à Strasbourg). D'après l'allure des différents spectres, nous pouvons estimer que la température de coalescence se situe entre 125 °C et 145 °C. Dans ce cas, l'énergie d'activation $\Delta G^{\ddagger}$ est comprise entre 80 et 85 kJ.mol^{-1}. Cette valeur trop faible ne nous permettra pas de séparer les énantiomères par chromatographie sur colonne chirale.

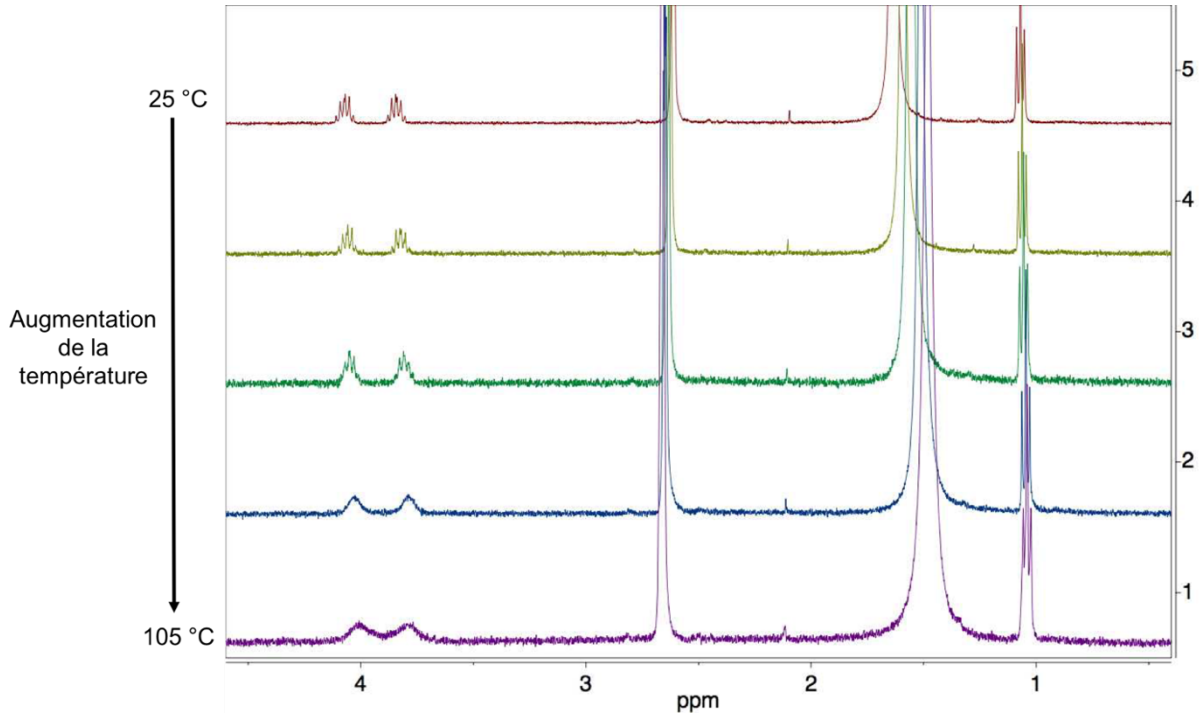


Figure 5. *Spectres RMN ^1H de* ***M-19*** *en fonction de la température (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$)*

L'hypothèse d'une séparation quasiment impossible des énantiomères de **M-19** par colonne chromatographique chirale, due à l'énergie d'activation trop faible, a été confirmée par les essais de séparation par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) chirale (Fig. 6). La colonne chirale utilisée est une colonne commerciale nommée Chiralpak® IB. La détection a été réalisée par spectrométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 467 nm, très proche du maximum d'absorption de la bande de Soret de **M-19** situé à 472 nm. La chromatographie présente un produit unique a une rétention située entre 11 et 12 minutes révélant que les deux énantiomères n'ont pas pu être séparés dans les conditions utilisées (hexane/dichlorométhane (80 : 20)). Cette étude a été menée par M. Chesse du Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (LIMA) à Strasbourg.

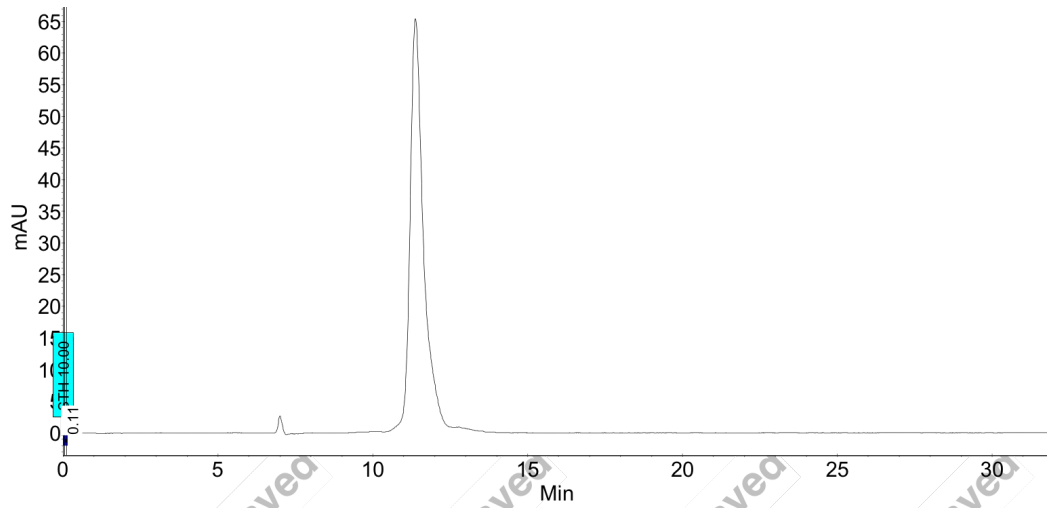


Figure 6*. Analyse par HPLC chirale, colonne Chiralpack® IB, hexane/dichlorométhane (80 : 20)*

L'étude par RMN ^{1}H du composé **M-22**, a permis de localiser les deux doublets correspondant aux protons de O-CH_2 à environ 4,29 ppm et 3,96 ppm (Fig. 7). La vitesse d'échange à la température de coalescence (k_{Tc}) est donc d'environ 220 Hz. Les doublets de O-CH_2 sont élargis en augmentant la température. De nouveau, la coalescence n'est pas atteinte puisque les signaux des deux protons sont toujours distincts à 110 °C. La température de coalescence est estimée entre 130 °C et 150 °C. Comme pour **M-19**, $\Delta G^{\ddagger}$ serait comprise entre 80 et 85 kJ.mol^{-1} ce qui, comme précédemment, est trop faible pour permettre de séparer les énantiomères par chromatographie sur colonne chirale.

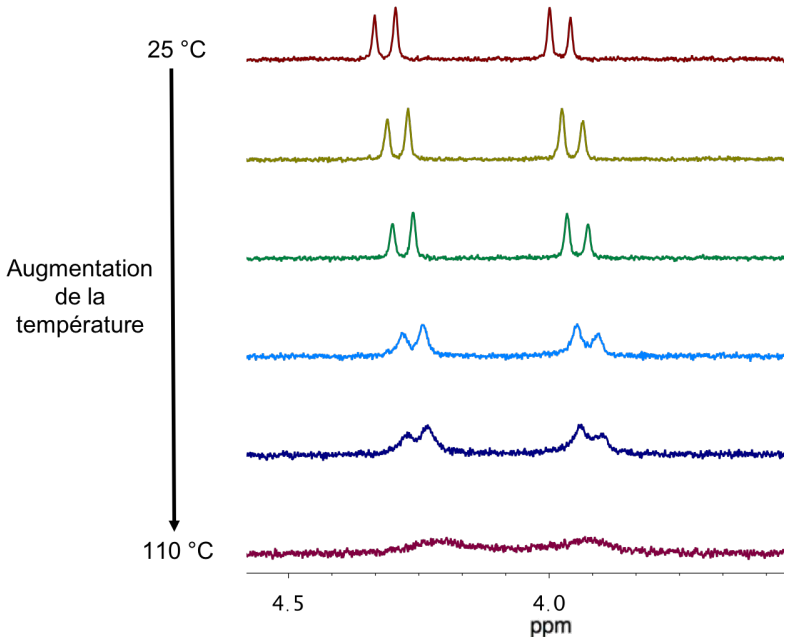


Figure 7. *Spectres RMN ^{1}H de **M-22** en fonction de la température (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$)*

Afin d'augmenter la barrière d'énantiomérisation, et ainsi augmenter la stabilité des atropoisomères en vue de leur séparation, de nouveaux groupements encombrants doivent être incorporés sur le phényle cyclisé. C'est l'objet de la partie suivante III.

III. Incorporation de groupements -CH_3

Roussel et coll. ont établi un classement de l'encombrement stérique de 20 groupements en mesurant la barrière de rotation des atropoisomères du composé N-(o-subtitué aryl)thiazoline-2-thione.[9] Ils ont mis en évidence que, pour le composé étudié, les groupements -OH et -OMe ont un effet stérique moindre que le groupement méthyle, lui-même moins encombrant que -CF_3. Nous avons choisi d'incorporer un substituant méthyle plutôt que trifluorométhyle afin de faciliter la synthèse. Le principal inconvénient de ce groupement est qu'il ne sera pas possible d'évaluer la barrière d'inversion par spectroscopie RMN ^{1}H. Il faudra donc vérifier par HPLC chirale si les deux énantiomères sont séparables à température ambiante. Ce groupement -Me doit être positionné en *meta* de l'acide carboxylique. Le composé **13**, disponible dans le commerce a été utilisé pour la

synthèse de l'aldéhyde cible **16**. L'aldéhyde **16** a été synthétisé en suivant la même voie de synthèse **C** que l'aldéhyde **10** (II.1 et II.3). Après formation de l'amide **14**, le composé **15** a été obtenu par réaction d'ortholithiation, puis d'addition sur le diméthylformamide et hydrolyse avec un faible rendement de 13 % (Sch. 9). Ici, contrairement au composé **3** qui comportait deux groupements directeurs, la molécule **14** n'est composée que d'un groupement directeur. C'est pourquoi la régiosélectivité de la réaction d'ortholithiation est plus faible pour l'obtention de l'aldéhyde **15**. Par ailleurs, le rendement est probablement plus faible dû à l'encombrement plus élevé du groupement -Me par rapport au groupement -OMe. Une hydrolyse basique suivie d'une méthylation par l'iodométhane permet d'obtenir l'aldéhyde **16** avec un rendement modéré de 57 %.

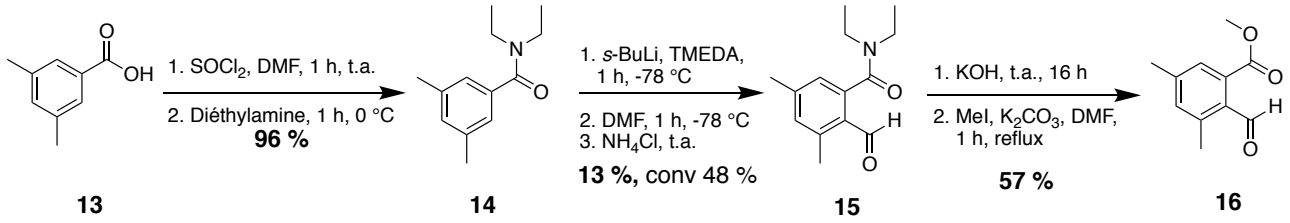


Schéma 9. *Synthèse du composé **16***

La porphyrine **17** est obtenue par réaction de l'aldéhyde **16**, du tolualdéhyde et de pyrrole en présence d'un acide de Lewis (Sch. 10). Après complexation du site interne de coordination avec le nickel(II), l'ester de la porphyrine **18** a été hydrolysé avec un rendement de 40 %. Une cyclisation intramoléculaire de type Friedel-Crafts devrait permettre d'obtenir la molécule désirée **M-24**. Cette synthèse est toutefois inachevée pour le moment, par manque de temps. Une fois la porphyrine **M-24** isolée, les essais de séparation des atropoisomères par HPLC chirale pourront débuter. En fonction des résultats, l'introduction d'autres groupements pourra être envisagée.

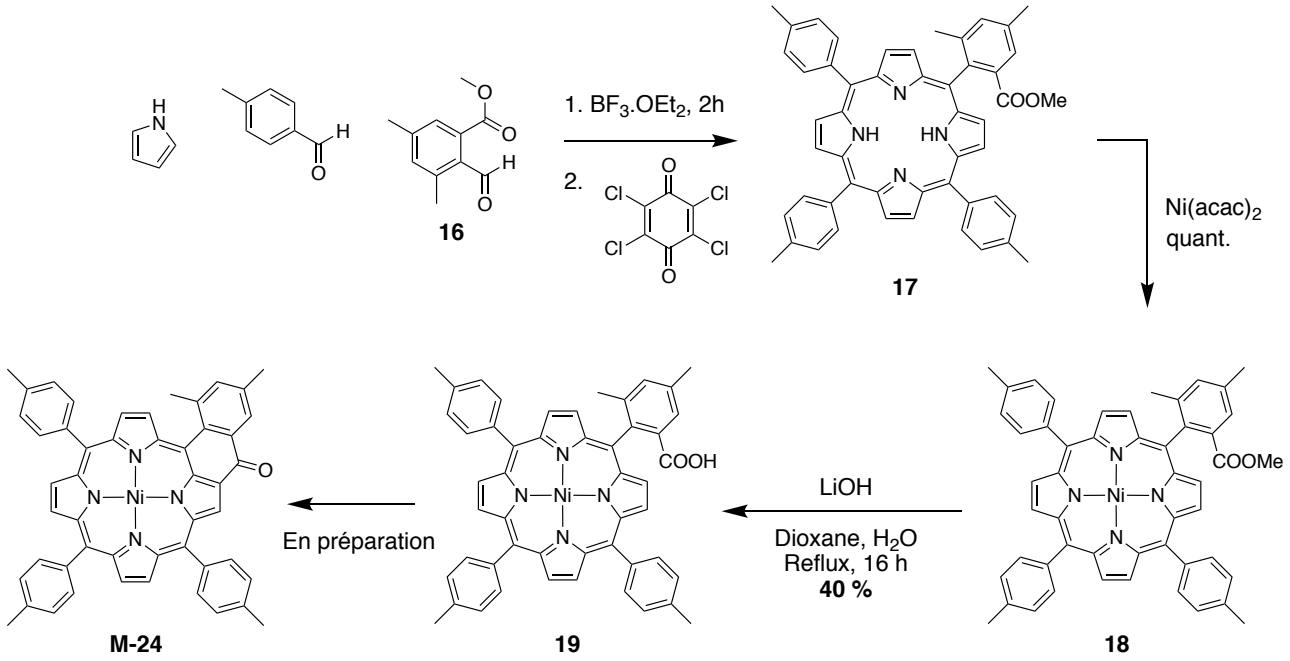


Schéma 10. *Vers la synthèse de **M-24***

L’objectif premier de cette étude préliminaire était d’obtenir des porphyrines chirales. Ces porphyrines auraient eu une chiralité hélicoïdale, ce qui permettrait d’envisager la préparation d’assemblages chiraux à l’interface HOPG/liquide. Contrairement aux monomères utilisés dans cette thèse, ces nouvelles porphyrines chirales nous auraient peut-être permis de contrôler la chiralité à l‘interface. Ces études nous ont toutefois permis de déterminer le type et la taille des substituants à introduire pour augmenter suffisamment la barrière d’énantiomérisation. Elle aura aussi mis en évidence différents problèmes de réactivité lors des essais de synthèse.

D’autre part, les porphyrines chirales ont été utilisées très souvent en catalyse asymétrique. Ces travaux se sont largement inspirés des réactions ayant lieu dans les centres réactionnels des enzymes (par exemple l’hème dans les cytochromes P-450). Ces résultats préliminaires permettent d’orienter l’étude vers la conception et la synthèse de nouvelles porphyrines chirales, qui auraient une chiralité hélicoïdale. Différents ions métalliques (Mn(III), Co(III), Fe(II/III), ...) seront facilement incorporés et par conséquent de nombreuses réactions pourraient être potentiellement catalysées.

IV. Références bibliographiques

[1] A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, L. Guy, *Molécules Chirales - Stéréochimie et Propriétés*, CNRS Editions, EDP Sciences, **2006**, pp. 71-72.

[2] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2017**, pp. 60-62.

[3] G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, *121*, 614–620.

[4] G. Bringmann, T. Gulder, T. A. M. Gulder, M. Breuning, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 563–639.

[5] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.

[6] J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7868–7870.

[7] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series),* **1927**, *60*, 119–122.

[8] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 94 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1987**, pp. 94.

[9] V. Belot, D. Farran, M. Jean, M. Albalat, N. Vanthuyne, C. Roussel, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10188–10200.

Conclusion générale

Afin de mimer et d'améliorer les propriétés optiques et électroniques des systèmes naturels comportant de multiples macrocycles tétrapyrroliques, les chimistes ont synthétisé des molécules comportant plusieurs porphyrines liées entre elles. Deux types de liaisons peuvent être envisagées : liaisons covalentes et liaisons de coordinations. Dans les deux cas, afin d'obtenir de fortes interactions électroniques à l'état fondamental, les espaceurs doivent être conjugués et coplanaires avec les porphyrines et les sous unités doivent également être coplanaires. De très fortes interactions électroniques sont obtenues lorsque les porphyrines sont triplement liées directement en positions β-β', *meso-meso*' et β-β'. Cependant la synthèse de ces molécules est laborieuse en raison de la difficulté des purifications et des faibles rendements des réactions. L'utilisation de la chimie de coordination permet généralement d'obtenir des assemblages multi-porphyriniques avec de meilleurs rendements. Les interactions électroniques sont toutefois usuellement plus faibles. Le laboratoire a développé, il y a quelques années, des molécules possédant un ou deux site(s) de coordination externe(s) conjugué(s) et directement relié(s) avec le corps porphyrinique. Divers dimères ont été précédemment synthétisés en liant deux molécules par un cation métallique. De fortes interactions électroniques entre les sous unités ont été mises en évidence par spectroscopie électronique, électrochimie et des études de transfert d'énergie. Des calculs DFT corroborent ces résultats en mettant en évidence un recouvrement orbitalaire entre les orbitales π du corps aromatique et les orbitales d du cation métallique, témoignant d'une conjugaison sur l'ensemble de la molécule.

Tout naturellement, nous avons voulu améliorer ces propriétés électroniques en augmentant le nombre de sous unités porphyriniques constituant les molécules. La synthèse de molécules possédant au moins trois porphyrines nécessite des monomères comportant deux sites de coordination externes. La difficulté de cette synthèse réside dans le contrôle de la taille des assemblages formés. Pour cela, la stratégie par différenciation de la réactivité des deux sites de coordinations externes a été exploitée. Sur l'un des deux sites énaminocétone (**NO**), l'atome d'oxygène a été remplacé par un atome de soufre à l'aide du réactif de Lawesson (Chap. 1). Ainsi, l'énaminocétone (**NO**) est transformée en énaminothiocétone (**NS**). Cette réaction étant statistique, nous obtenons trois molécules facilement séparables dont les deux sites de coordination externes sont **NO**/**NO**, **NO**/**NS** et **NS**/**NS**. Les cations métalliques Pd(II) ou Pt(II) mous réagiront préférentiellement avec l'atome de soufre également mou. La taille des assemblages est alors contrôlée. Cette stratégie a permis de synthétiser des assemblages comportant jusqu'à six unités porphyriniques. De fortes interactions électroniques ont été mises en évidence par spectroscopie électronique. En effet, la bande de plus faible énergie subit de forts déplacements bathochrome pour chaque ajout d'une unité de porphyrine.

Atteignant les limites de caractérisation en solution avec ces assemblages à six porphyrines, dûes à la faible solubilité des assemblages, une autre stratégie a été exploitée. Cette méthode consiste à visualiser les oligomères par STM à l'interface HOPG-solvant. Avant d'étudier ces systèmes complexes, le comportement à l'interface HOPG-solvant de porphyrines hautement symétriques ne

possédant aucun site de coordination externe a été visualisé par STM (Chap. 2). Ces porphyrines forment des assemblages hautement organisés à l'interface. Cet auto-assemblage est dû à des interactions corps aromatique/support, chaines lipophiles/support et chaines/chaines. Cet organisation 2D a été comparée à l'assemblage 3D au sein de cristaux obtenus par diffraction des rayons X. Il a été mis en évidence que la co-adsorption du solvant dans le réseau 2D influence grandement l'assemblage et permet d'obtenir une organisation semblable à celle observée en 3D. Dans ce même chapitre, l'organisation, à l'interface HOPG-phényloctane, de dimères de porphyrines possédant un seul site de coordination externe a été observée par STM. Ces premières organisations à l'interface solide/liquide de molécules multi-porphyriniques ont encouragé la poursuite de ce projet dont la finalité est l'auto-assemblage d'oligomères de porphyrines à l'interface HOPG-solvant.

Ainsi, le résultat de la réaction de dimérisation de porphyrines possédant un unique site de coordination externe par ajout d'un cation métallique a été observé par STM, à l'interface HOPG-solvant (Chap. 3). Toutes les molécules étudiées forment des assemblages en lignes de dimères après ajout de l'ion métallique. Ces lignes sont suffisamment espacées les unes des autres pour permettre aux chaines lipophiles de s'adsorber à la surface. Ces assemblages ont été comparés à ceux obtenus avec les mêmes monomères avant ajout du cation métallique. Au contraire des assemblages des dimères, tous similaires, les assemblages des monomères présentent des différences en fonction du nombre d'atomes constituant les chaines lipophiles. Les monomères possédant 12 atomes de carbones sur leurs chaines alkoxy s'auto-assemblent en paires à l'interface HOPG-solvant. Ces paires forment ensuite des lignes semblables aux lignes de dimères. Les monomères possédant 18 atomes sur leur chaines alkyles ou alkoxy s'assemblent côte-à-côte pour former des lignes suffisamment espacées les unes des autres pour permettre aux chaines lipophiles de s'adsorber à la surface. Ainsi, les assemblages avant et après ajout du cation métallique sont nettement différents pour les molécules possédant 18 atomes sur les chaines lipophiles. De plus, l'hypothèse du chiralité 2D a été mise en avant pour les trois assemblages observés (lignes de dimères, lignes de paires de monomère, lignes de monomères). Enfin, des variations de concentrations ont été réalisée afin d'étudier les effets sur les assemblages. Encore une fois, ces résultats ont encouragé la poursuite de ce projet. Nous nous sommes alors orientés vers l'auto-assemblage d'oligomères de porphyrines à l'interface HOPG-solvant.

La réaction d'oligomérisation de porphyrines possédant deux sites de coordination externes identiques par ajout d'un cation métallique a été observée par STM, à l'interface HOPG-solvant (Chap. 4). Plusieurs types d'assemblages ont été observés. La majorité des oligomères de porphyrines forment un assemblage en lignes. À fortes concentrations, ces lignes sont très proches les unes et autres excluant la possibilité d'adsorption des chaines lipophiles à la surface. À plus faibles concentrations, les lignes sont suffisamment espacées pour permettent l'adsorption des chaines lipophiles. Pour les gammes de concentrations intermédiaires, ces deux d'assemblages sont présents. Pour l'un des monomères étudiés l'assemblage diffère fortement de ceux précédemment décrits. En effet, les lignes d'oligomères sont très distantes les unes des autres permettant à une colonne de dimère de s'adsorber entre deux lignes. Les assemblages de nano-rubans de porphyrines

(oligomères) ont été comparés aux assemblages des monomères avant ajout du cation métallique. Là encore, plusieurs types d'assemblages ont été visualisés pour les monomères. Dans le cas le plus fréquent, les monomères s'assemblent côte-à-côte formant des lignes suffisamment espacées pour permettre l'adsorption des chaines lipophiles à la surface. Dans ces assemblages et en fonction des monomères, les porphyrines se positionnent soit de manière équidistante avec ses deux voisines soit plus proche d'une des deux voisines formant ainsi des paires au sein de la ligne. Un dernier type d'assemblage a été visualisé pour un monomère comportant 12 atomes de carbones sur les chaines alkoxy. Ce monomère s'auto-assemble en paires pour former des lignes, un peu comme les monomères possédant 12 atomes sur leurs chaines dans la chapitre 3. Pour l'ensemble des monomères testés, les assemblages avant et après ajout de cation métallique sont nettement différents à fortes concentration. Cela confirme la formation de nano-rubans de porphyrines à l'interface HOPG-phényloctane. En perspective de ce projet, les interactions électroniques au sein de ces nano-rubans pourront être étudiées.

Dans un tout autre domaine, un dernier projet a été initié (Chap. 5). Dans le but de synthétiser des molécules chirales dont les atropoisomères sont suffisamment stables pour être isolés, des groupements encombrants ont été placés sur des porphyrines asymétriques. Les premiers groupements encombrants ont été reliés à la porphyrine par une fonction éther. Grâce à une étude RMN, l'énergie d'inversion peut être estimée et nous pouvons savoir si la séparation des atropoisomères est envisageable sur HPLC chirale. Malheureusement, pour l'instant les différents groupements éther introduits n'ont pas permis d'obtenir une barrière d'énantiomérisation suffisamment élevée. La synthèse de molécules où le groupement encombrant est directement lié à la porphyrine est en cours de réalisation. Des essais de séparation par HPLC chirale devront être réalisés sur ces molécules.

SOMMAIRE DE LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

General procedure A: Synthesis of free base porphyrin type A_3B_1 197

General procedure B: Synthesis of free base porphyrin type A_2B_2..... 198

General procedure C: Metalation of free base porphyrin type A_3B_1 or A_2B_2 199

General procedure D: Intramolecular Friedel-Crafts cyclisation of metalated porphyrin type A_3B_1 199

General procedure E: Intramolecular Friedel-Crafts cyclisation of metalated porphyrin type A_2B_2 200

General procedure F: β-amination of ketone porphyrin type A_3B_1..... 201

General procedure G: β-amination of ketone porphyrin type A_2B_2 202

General procedure H: Thionation of mono- and bis- enaminoketone porphyrins..... 203

Synthesis of D-2..... 216

Synthesis of D-3..... 217

Synthesis of M-1d..... 218

Synthesis of M-2b and M-2c..... 220

Synthesis of D-1a..... 222

Synthesis of D-1c..... 223

Synthesis of D-4a..... 225

Synthesis of D-4c..... 227

Synthesis of D-4d..... 229

Synthesis of T-1..... 231

Synthesis of M-3b and M-3c..... 232

Synthesis of D-5a..... 234

Synthesis of D-5c..... 236

Synthesis of D-5d..... 238

Synthesis of T-2..... 240

Synthesis of M-4, M-5, M-6 and M-7 (a and b)..... 245

Synthesis of M-8a..... 249

Synthesis of M-8c..... 250

Synthesis of M-8d..... 251

Synthesis of D-7..... 252

Synthesis of D-8a..... 254

Synthesis of D-8c..... 256

Synthesis of T-3 ..... **258**
Synthesis of M-9a **260**
Synthesis of M-9c **261**
Synthesis of M-10a **263**
Synthesis of M-10c **264**
Synthesis of M-11a **266**
Synthesis of M-11c **267**
Synthesis of M-12a **270**
Synthesis of M-14a **271**
Synthesis of M-13a **274**
Synthesis of M-13c **275**
Synthesis of M-15a **279**
Synthesis of M-15c **280**
Synthesis of M-16a **285**
Synthesis of M-17a **289**
Synthesis of M-17c **291**
Synthesis of M-18a **295**
Synthesis of M-18c **296**
Synthesis of M-19 ..... **304**
Synthesis of M-20 and M-21 ..... **308**
Synthesis of M-22 ..... **310**

Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

^{1}H, ^{13}C, DEPT and COSY NMR data were recorded either on Bruker Advance 400, 500 or 600 MHz spectrometers. $CDCl_3$ or $C_2D_2Cl_4$ were used as solvents. Chemical shift (δ) are expressed in ppm (*vs* TMS). The abbreviations s, d, t, m were used for multiplicity of signals: singlet, doublet, triplet, and multiplet. The data were recorded at 25 °C (unless otherwise specified). Due to the low concentrations of the compounds and the presence of water in solvents leading to proton exchange, the NH signals of the external enaminoketone were extremely broad and difficult to observe. Due to restricted rotations of the *meso*-aryl groups, the ortho aromatic protons are often broadened. Measurement of self-diffusion coefficients were performed on a BRUKER 600 MHz spectrometer - Avance III, equipped with a Bruker BBI probe developing a pulsed field gradient of 5.1 G/cm/A. Diffusion NMR data were acquired at 298 K using a Stimulated Echo pulse sequence with smoothed square bipolar z gradients in 34 increments. The duration of half gradients were 1 ms and the diffusion time was optimized for each sample between 120 and 140 ms. A recycle delay of at least 4 seconds was respected between each scans. DOSY spectra were generated by the dedicated module of NMRNotebook or MestReNova software, using Inverse Laplace Transform (ILT) driven by maximum entropy. DOSY experiments were conducted by B. Vincent (Service de RMN, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg) in $CDCl_3$ on the Brucker Avance 600 MHz.

Mass spectrometry

ESI-TOF and MALDI-TOF (337 nm nitrogen laser for desorption, dithranol as matrix) were used to obtain mass data. The ions (*m/z*) were analysed on a Bruker daltonic microTOF for ESI and a Bruker Autoflex II TOF-TOF for MALDI. Mass spectra were recorded by S. Coutin (Service de Spectrométrie de Masse, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg).

Elemental analysis

Elemental Analyses were performed on a ThermoFisher Scientific Flash2000 instrument by the Service d'Analyses of the University of Strasbourg (M. Heinrich, N. Bourgeois).

Chiral HPLC separations

Chiral HPLC separations were performed on a Shimadzu system with a quaternary low-pressure LC-20AD pump, an automatic SIL-20A HT injector, a CTO-10 AS oven and a SPD-M20 A diode array detector (DAD). The injection volume was 1 μL, the temperature of the oven set to 35°C and the concentration of the sample around 1 g/L. Chiral HPLC separations were conducted by M. Chesse (Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Application, Université de Strasbourg, Strasbourg)

Electronic spectroscopy (UV-Vis)

UV-Vis spectra were recorded on a Cary 5000 UV-Vis-NIR double-beam spectrometer. Concentrations of analyzed samples were between 5.10^{-7} and 5.10^{-5} mol. L^{-1} in dichloromethane (distilled from calcium hydride).

X-Ray diffraction

X-Ray diffraction data collection was carried out on a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid nitrogen device, using either Mo (λ = 0.71073 Å) or Cu-Kα radiation (λ = 1.54178 Å). The crystal-detector distance was 40mm. The X-Ray structures were solved by L. Karmazin and C. Bailly (Service de Cristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg).

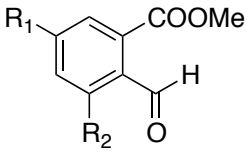
STM measurement

Two-dimensional structures of molecules were visualized by using low-current STM (Nanoscope IIIa: Digital Instruments, CA) at HOPG/1-phenyloctane or HOPG/1-octanoic acid interface. Pt/Ir wire (90/10) was mechanically cut for a STM tip. The compounds were dissolved in 1-phenyloctane or 1-octanoic acid at a concentration below 1 mM, and the solution was deposited on HOPG (ZYB grade, NT-MDT, Russia). The reproducibility of the STM images was checked by using different tips and samples. All STM images were obtained in the constant current mode, and analyzed with the SPIP software (Image Metrology, Denmark). The STM images were corrected by a HOPG lattice under the physisorbed monolayer. The STM measurement were performed jointly by M. Nagasaki, Y. Kikkawa and M.-A. Carvalho at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, 1-1-1 Higashi, TSUKUBA, Ibaraki 305-8562, Japan).

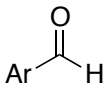
Synthesis

Chromatographic separations were performed with Merck TLC silica gel 60 F254 and Kieselgel Si 60 (35-60μm) and gel permeation with Bio-Beads S-X1 reticulized polystyrene microspheres from Bio-Rad. Toluene and tetrahydrofuran were distilled from sodium/benzophenone ketyl and CH_2Cl_2 was distilled over calcium hydride. Other commercially available solvents and reagents were used without further purification.

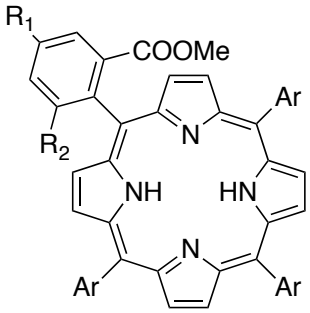
General procedure A: Synthesis of free base porphyrin type A_3B_1



aldehyde type A



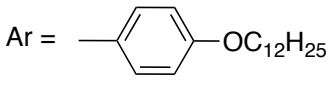
aldehyde type B

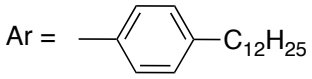


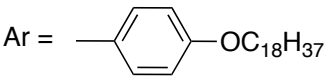
porphyrin type A_3B_1

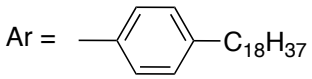
R_1 = Me, H

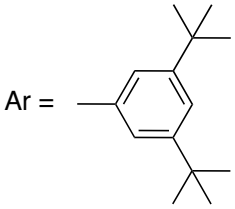
R_2 = Me, H, OMe, OEt, OBz

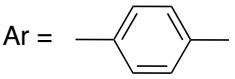


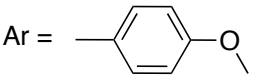






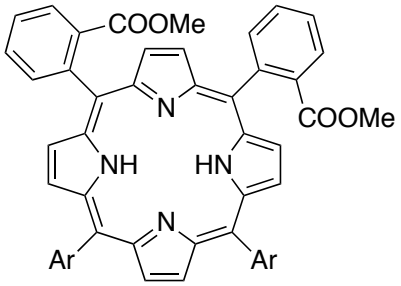




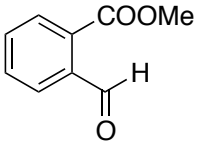


Argon was bubbled for 30 min through a solution of pyrrole (4 eq), aldehyde type A (1 eq) and aldehyde type B (3 eq) in freshly distilled CH_2Cl_2 (500 mL for 13.3 mmol of pyrrole). After addition of borontrifluoride diethyl etherate (5.7 mmol/L of CH_2Cl_2), the reaction was stirred for 1.5 h in the dark under argon. Chloranil (3 eq) was added and the mixture was stirred for 30 min. The solution was filtered on alumina column and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (9:1) to cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3) as eluent) afforded the expected product generally as a red solid.

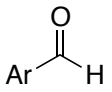
General procedure B: Synthesis of free base porphyrin type A_2B_2



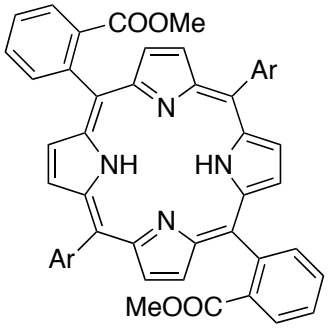
5,10-porphyrin type A_2B_2



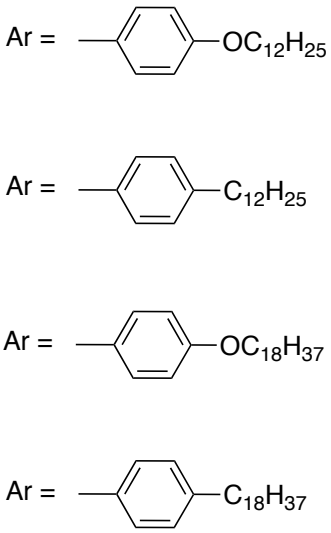
aldehyde type A

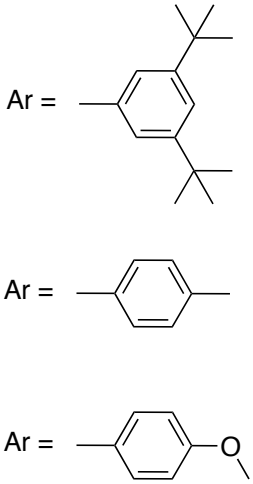


aldehyde type B



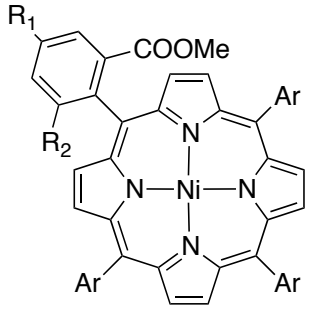
5,15-porphyrin type A_2B_2



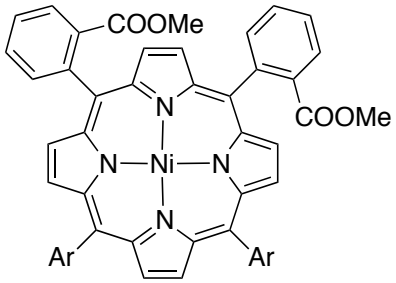


This procedure is similar to general procedure **A** by using pyrrole (4 eq), aldehyde type A (2 eq) and aldehyde type B (2 eq).

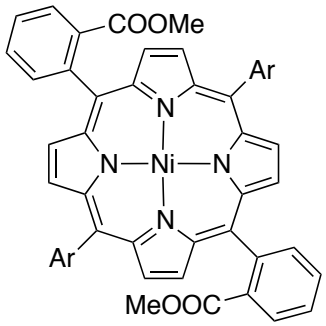
General procedure C: Metalation of free base porphyrin type A_3B_1 or A_2B_2



porphyrin type A_3B_1



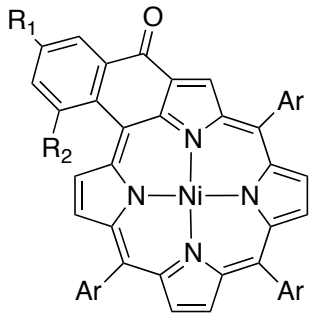
5,10-porphyrin type A_2B_2



5,15-porphyrin type A_2B_2

A solution of free base porphyrin and $Ni(acac)_2$ (excess) in chlorobenzene was refluxed for 2 h and cooled to r.t. The mixture was filtered through a short pad of alumina and the solvent was removed under vacuum. Precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH afforded the expected product generally as a red-orange solid.

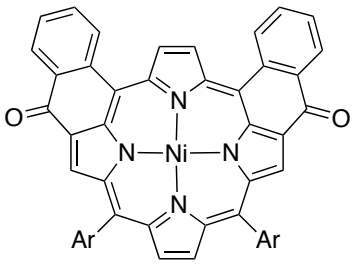
General procedure D: Intramolecular Friedel-Crafts cyclisation of metalated porphyrin type A_3B_1



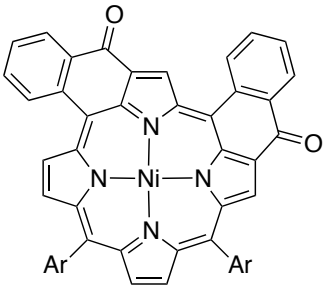
mono-ketone porphyrin type A_3B_1

A solution of mono-ester Ni(II)-porphyrin and LiOH (excess) in dioxane/water (5:3) was refluxed overnight. After the mixture was cooled to r.t., dichloromethane was added and the organic layer was washed several times with water, washed a last time with acidified water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and the solvents were evaporated under reduced pressure. Toluene and oxalyl chloride (excess) were added and the mixture was stirred at 40 °C for 1.5 h. Excess of oxalyl chloride was removed by distillation, $SnCl_4$ (excess) was added and the mixture was stirred for 1 h at r.t. CH_2Cl_2 was added, followed by an aqueous NaOH solution (conc, excess). The organic layer was washed several times with water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and solvents were removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, gradient from cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2) to cyclohexane/CH_2Cl_2 (2:1) as eluent) afforded the expected compound usually as a green solid.

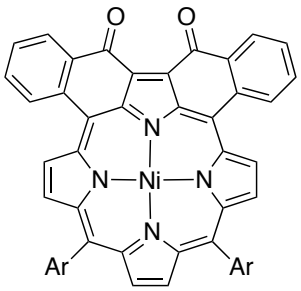
General procedure E: Intramolecular Friedel-Crafts cyclisation of metalated porphyrin type A_2B_2



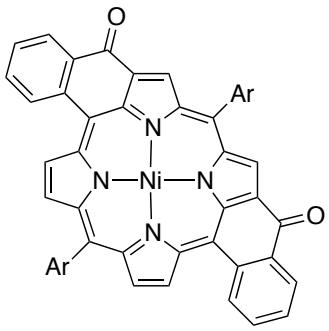
5,10-bi-ketone1-porphyrin



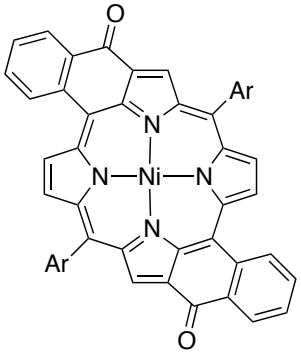
5,10-bi-ketone2-porphyrin



5,10-bi-ketone3-porphyrin



5,15-bi-ketone1 porphyrin



5,15-bi-ketone2 porphyrin

A solution of diester Ni(II)-porphyrin and LiOH (excess) in dioxane/water (10:1) was refluxed overnight. The mixture was then cooled to r.t. Dichloromethane was added followed by water. The organic layer was washed several times with water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and the solvents were evaporated under reduced pressure. Toluene and oxalyl chloride (excess) were added and the mixture was stirred at 40 °C for 2 h. The excess of oxalyl chloride was removed by distillation, $SnCl_4$ (0.1 mL, 0.8 mmol) was added and the mixture was stirred for 1 h at r.t. Dichloromethane was added followed by an aqueous NaOH solution (conc, excess). The organic layer was washed several times with water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and the solvents were removed under vacuum.

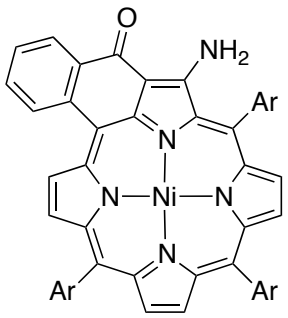
5,10 porphyrins

Purification by column chromatography (silica gel, gradient from cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4) to CH_2Cl_2, then AcOEt/CH_2Cl_2 (1:1)) afforded three compounds; pink-red diketone-1, violet-purple diketone-2 and red-orange diketone-3.

5,15 porphyrins

Purification by column chromatography (silica gel, gradient from cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3) to CH_2Cl_2, then AcOEt/CH_2Cl_2 (1:1)) afforded two compounds; brown diketone-1 and yellow diketone-2.

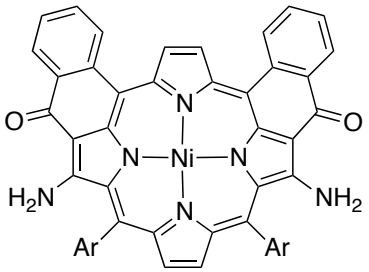
General procedure F: β-amination of ketone porphyrin type A_3B_1



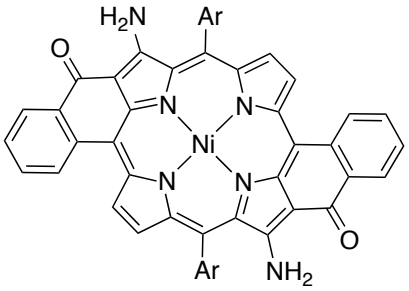
mono-enaminoketone porphyrin

A solution of the mono-ketone Ni(II)-porphyrin, 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (1 - 6 eq) and NaOH (excess) in toluene/EtOH (10:1) were refluxed for 1 h. After addition of water, the organic layer was washed several times with water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and the solvents were removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH afforded the expected product as a green solid.

General procedure G: *β*-amination of ketone porphyrin type A_2B_2



5,10-bis-enaminoketone porphyrin



5,15-bis-enaminoketone porphyrin

A solution of bis-enaminoketone Ni(II)-porphyrin, 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (4 - 10 eq) and NaOH (excess) in toluene/ethanol (5:1) were refluxed for 2 h and cooled to r.t. After addition of TFA (excess to have an acidic solution), the mixture was refluxed for an additional hour. After addition of CH_2Cl_2, the organic layer was washed several times with water, dried over Na_2SO_4 (anhydrous) and solvents were removed under vacuum.

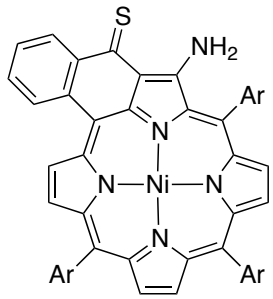
5,10 porphyrins

Purification by column chromatography (silica gel, toluene/CH_2Cl_2 (4:6) as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:0.5:0.5) afforded the expected product usually as a red/violet solid.

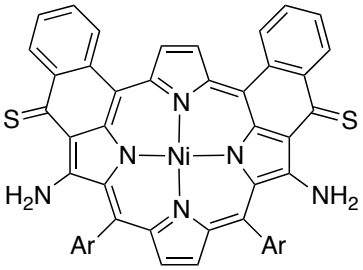
5,15 porphyrins

Purification by column chromatography (silica gel, toluene/CH_2Cl_2/EtOAc (9:1:0.1) as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (2:1:2) afforded the expected product usually as an orange/green solid.

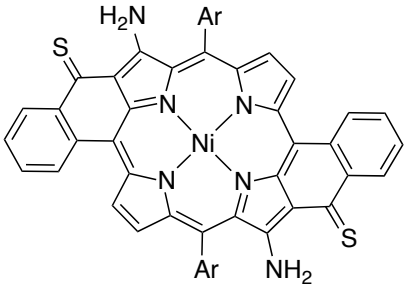
General procedure H: Thionation of mono- and bis- enaminoketone porphyrins



mono-enaminothioketone



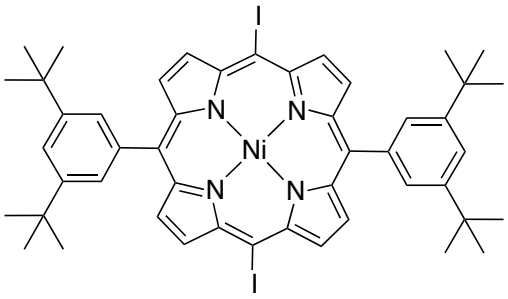
5,10-bis-enaminothioketone



5,15-bis-enaminothioketone

A mixture of bis-enaminoketone porphyrin and Lawesson's reagent (1 - 10 eq) in toluene were refluxed for 45 min, cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (2:1) as eluent) followed by precipitation from hexane/ CH_2Cl_2/MeOH afforded the expected product.

Synthesis of the nickel(II)-5,15-diiodo-10,20-di-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin

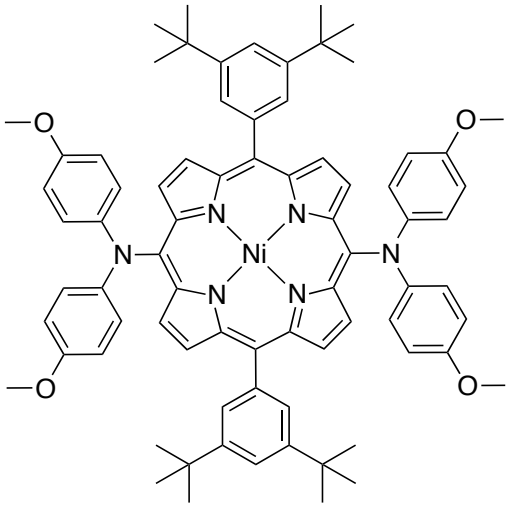


Chemical Formula: $C_{48}H_{50}I_2N_4Ni$
Exact Mass: 994,15
Molecular Weight: 995,44

A mixture of 5,15-diiodo-10,20-di-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (220 mg, 0.23 mmol) and $Ni(acac)_2$ (120 mg, 0.46 mmol) in chlorobenzene (50 mL) was refluxed for 2 h and cooled to r.t. The mixture was filtered through a short pad of alumina and the solvent was removed under vacuum. Crystallization from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:1:0.5) followed by washings with methanol afforded the title compound (188 mg, 0.19 mmol, 82%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.42 (d, 4H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.71 (d, 4H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.77 (d, 4H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.74 (t, 2H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.48 (s, 36H, *t*-Bu).

Synthesis of the nickel(II)-5,15-di(anisylamin)-10,20-di-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-porphyrin



Chemical Formula: $C_{76}H_{78}N_6NiO_4$
Exact Mass: 1196,54
Molecular Weight: 1198,16

A previously oven-dried Schlenk tube was charged with 4,4'-dimethoxy-diphenylamine (415 mg, 1.80 mmol, 10 eq), *t*-BuOK (2.0 g, 18 mmol, 100 eq), $Pd(OAc)_2$ (20 mg, 0.09 mmol), *rac*-BINAP (78.5 mg, 0.13 mmol, 0.7 eq) and 18-crown-6 (20 mg, 0.08 mmol), dried under vacuum for 1 h and backfilled with argon. A solution of fhe nickel(II)-5,15-diiodo-10,20-di-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (180 mg, 0.18 mmol) in distilled THF (60 mL) was added to the reaction mixture *via* cannula and this solution was stirred at 70 °C under argon. After 15 h, the mixture was cooled to r.t. and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3) as eluent) followed by crystallisation from chlorobenzene/isopropanol (1:2:1) afforded the title compound (49 mg, 0.04 mmol, 23%) as red crystals. A few crystals were suitable for X-Ray diffraction analysis.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.00 (d, 4H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.59 (d, 4H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.75 (d, 4H, J = 1.7 Hz, $H_{t\text{-BuPh-}ortho}$), 7.65 (m, 2H, $H_{t\text{-BuPh-}para}$), 7.12 (d, 8H, J = 9.1 Hz, $H_{anisyl\text{-}ortho}$), 6.71 (d, 8H, J = 9.1 Hz, $H_{anisyl\text{-}meta}$) 1.42 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR (CDCl3, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 153.6, 148.9, 146.0, 145.3, 142.4, 139.5, 133.4 (CH), 130.6 (CH), 128.4 (CH), 122.9 (CH), 122.2, 121.3 (CH), 120.3, 114.5 (CH), 55.5 (CH_3), 35.0, 31.7 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{76}H_{78}N_6NiO_4$ ($M^{\bullet+}$) 1196.5433; found 1196.5439.

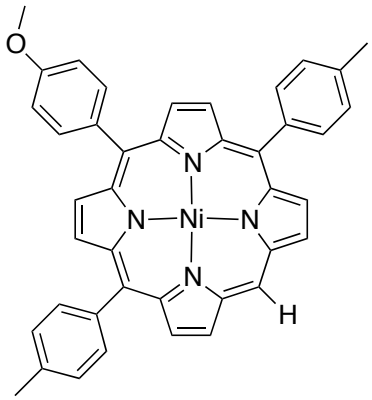
Elem. Anal. Calc. for $C_{76}H_{78}N_6NiO_4.H_2O$: C 75.06, H 6.63, N 6.90; found: C 75.11, H 6.48, N 6.93

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 296 nm (ε = 48900 L.cm^{-1}. mmol^{-1}), 401 (115500), 477 (52900), 545 (10500), 622 (11300).

Crystal data: From chlorobenzene-isopropanol, $C_{76}H_{78}NiN_6O_4$, M = 1198.15 g.mol^{-1}, 0.50 x 0.50 x 0.50, triclinic, space group P-1, *a* = 10.7094 (10) Å, *b* = 14.9585 (16) Å, *c* = 20.634 (2) Å, α = 97.122° (5), β = 90.811° (5), γ = 99.452° (2), V = 3233.4 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173

K, CuKα = 1.54178, 3.932 < θ < 66.975, 44205 reflections measured, 11200 unique reflections, R_1 = 0.0888, wR_2 = 0.2262, GoF = 1.030.

Synthesis of the nickel(II)-5-anisyl-10,20-ditolyl-porphyrin

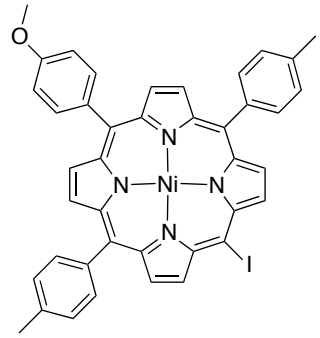


Chemical Formula: $C_{41}H_{30}N_4NiO$
Exact Mass: 652,18
Molecular Weight: 653,40

To a solution of 4-bromoanisole (1.5 mL, 11.8 mmol, 6 eq) in dry THF (300 mL) was added *t*-BuLi (14 mL, 1.7 mM in hexane, 23.8 mmol, 12 eq) at -78 °C and under argon. The mixture was stirred at -78 °C for 1 h, then at r.t. for 20 min and at -78 °C for 30 min. This mixture was cannulated to a solution of the nickel(II)-10,20-ditolyl-porphyrin (1.8 g, 2.0 mmol) in dry THF (300 mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C for 20 min, then at r.t. for 20 min. A mixture of degassed water (10 mL) and THF (40 mL) was added to the previous mixture. After 30 min of stirring, DDQ (2.4 g, 10.4 mmol, 5 eq) was added. After an additional hour of stirring, the mixture was filtered through alumina and the solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 250 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3)) followed by precipitation from MeOH/CH_2Cl_2 afforded the title compound (1.05 g, 1.61 mmol, 80%) as a pink-purple solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.80 (s, 1H, H_{meso}), 9.12 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.91 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.80 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.93 (dd, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}ortho}$), 7.92 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.50 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 7.21 (dd, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}meta}$), 4.05 (s, 3H, OCH_3), 2.67 (s, 6H, CH_3 tolyl).

Synthesis of the nickel(II)-5-iodo-15-anisyl-10,20-ditolyl-porphyrin

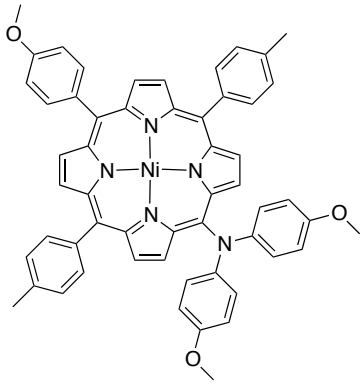


Chemical Formula: $C_{41}H_{29}IN_4NiO$
Exact Mass: 778,07
Molecular Weight: 779,29

To a light protected solution of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (197 mg, 0.46 mmol, 1.5 eq) in $CHCl_3$ (20 mL) at r.t. was added a solution of iodine (93 mg, 0.37 mmol, 1.2 eq) in $CHCl_3$ (10 mL). Few drops of pyridine were added until the solution turned light yellow. The resulting mixture was added dropwise to a light protected solution of the nickel(II)-5-anisyl-10,20-ditolyl-porphyrin (200 mg, 0.31 mmol) in $CHCl_3$ (180 mL) at r.t. over a period of 40 min and the mixture was stirred for additional 2 h. It was washed twice with a saturated solution of $Na_2S_2O_3$ (2 x 70 mL) and dried over Na_2SO_4 (anhydrous). Evaporation of the solvent and precipitation from CH_2Cl_2/MeOH (1:1) afforded the title compound (235 mg, 0.30 mmol, quantitative) as a pink-red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.48 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.76 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.69 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.87 (2d, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}ortho}$), 7.85 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.48 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 7.19 (2d, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}meta}$), 4.04 (s, 3H, OCH_3 anisyl), 2.65 (s, 6H, CH_3 tolyl).

Synthesis of the nickel(II)-5-dianisylamin-15-anisyl-10,20-ditolyl-porphyrin



Chemical Formula: $C_{55}H_{43}N_5NiO_3$
Exact Mass: 879,27
Molecular Weight: 880,66

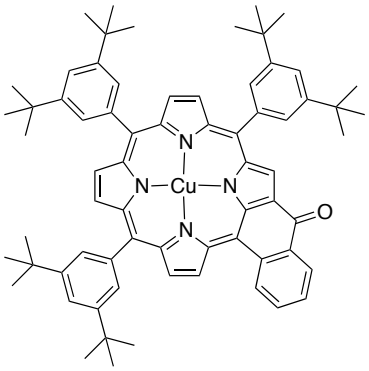
In a previously oven-dried Schlenck tube were introduced $Pd(OAc)_2$ (14 mg, 0.06 mmol, 0.5 eq), *t*-BuOK (1.5 g, 13.37 mmol, 10 eq), 4,4'-dimethoxyphenylamine (298 mg, 1.95 mmol, 15 eq), 18-crown-6 (15 mg, 0.06 mmol, 0.5 eq), BINAP (58 mg, 0.09 mmol, 0.7 eq). These solids were dried under vacuum for 2 h and the tube backfilled with argon. A solution of the nickel(II)-5-iodo-15-anisyl-10,20-ditolyl-porphyrin (100 mg, 0.13 mmol) in dry THF (60 mL) was added via cannula to the reaction mixture. It was stirred at 70 °C under argon for 16 h. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3) then cyclohexane/CH_2Cl_2 (1:1) as eluant) and precipitation from CH_2Cl_2/MeOH afforded the dehalogenated compound (30 mg, 0.05 mmol, 35%) and the expected product (35 mg, 0.04 mmol, 31%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.04 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.67 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.66 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.64 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.87 (dd, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}ortho}$), 7.82 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.42 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 7.18 (dd, 2H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{anisyl\text{-}meta}$), 6.70 (dd, 4H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{dianisylamine\text{-}meta}$), 6.12 (dd, 4H, J = 6.7 Hz and 2.0 Hz, $H_{dianisylamine\text{-}ortho}$), 4.02 (s, 4H, OCH_3 anisyl), 3.68 (s, 6H, OCH_3 dianisylamine), 2.60 (s, 6H, CH_3 tolyl).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 159.4, 153.7, 164.1, 145.2, 143.2, 143.1, 142.0, 137.7, 137.4, 134.7 (CH), 133.6 (CH), 133.2, 133.1 (CH), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 130.8 (CH), 127.6 (CH), 123.0 (CH), 122.0, 119.1, 119.0, 114.5 (CH), 112.4 (CH), 55.6 (CH_3), 55.5 (CH_3), 21.5 (CH_3).

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 295 nm (ε = 31900 L.cm^{-1}. mmol^{-1}), 334 (12800 sh), 410 (151700), 570 (27900 sh), 541 (12800), 595 (7100).

Synthesis of the copper(II)-ketone porphyrin



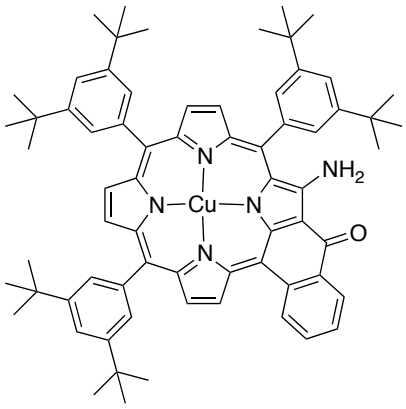
Chemical Formula: $C_{69}H_{74}CuN_4O$
Exact Mass: 1037,52
Molecular Weight: 1038,90

The free-base-ketone porphyrin (125 mg, 0.13 mmol, 1eq), $Cu(OAc)_2$ (60 mg, 0.33 mmol, 2.6 eq) were dissolved in chlorobenzene (50 mL) and refluxed for 2 h under argon. After addition of toluene (50 mL), the solvents were removed under reduced pressure. Filtration on alumina (150 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (1:1)) followed by evaporation of the solvents and precipitation from CH_2Cl_2/MeOH afforded the title compound (121 mg, 0.12 mmol, 91%) as a green solid.

R_f (CH_2Cl_2/cyclohexane (1:1)) = 0.5

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 328 nm (ε = 25 300 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 328 (25300), 390 (41000), 464 (161100), 600 (58300), 653 (16400), 696 (11700).

Synthesis of the copper(II)-enaminoketone porphyrin



Chemical Formula: $C_{69}H_{75}CuN_5O$
Exact Mass: 1052,53
Molecular Weight: 1053,91

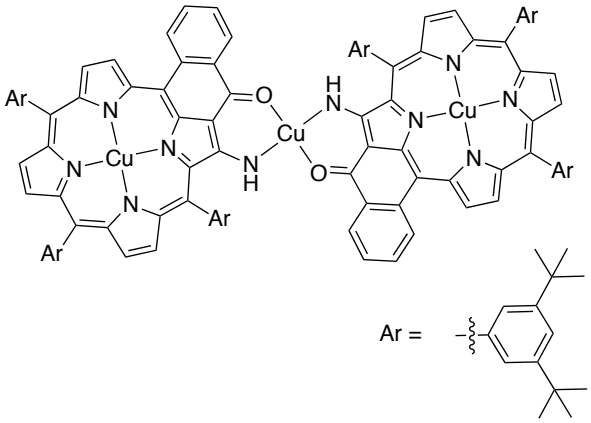
Following general procedure **F** and using the copper(II)-ketone porphyrin (430 mg, 0.42 mmol, 1 eq), toluene (250 mL), ethanol (25 mL), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (348 mg, 4.1 mmol, 10 eq) and NaOH (2.0 g), the title compound (106 mg, 0.10 mmol, 91%) was obtained as a green solid.

R_f (CH_2Cl_2/cyclohexane (4:6)) = 0.24

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 309 nm (ε = 29400 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 380 (33500), 398 (34800), 464 (173800), 556 (4900), 603 (12300), 656 (30900).

IR: ν (C=O) = 1624 cm^{-1} ν (C- NH) = 3467 cm^{-1}.

Synthesis of the dimer of copper(II)-porphyrins linked by copper(II)



Chemical Formula: $C_{138}H_{148}Cu_3N_{10}O_2$
Exact Mass: 2165,97
Molecular Weight: 2169,36

To a solution of the copper(II)-enaminoketone porphyrin (50 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in toluene (20 mL) was added $Cu(OAc)_2$ (14 mg, 0.08 mmol, 1.5 eq). The mixture was refluxed for 18 h under argon. Evaporation of the solvent and crystallization from CH_2Cl_2/hexane/MeOH (2:1:0.5) afforded the title compound (49 mg, 0.02 mmol, 90%) as green-dark crystals. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from chlorobenzene-methanol.

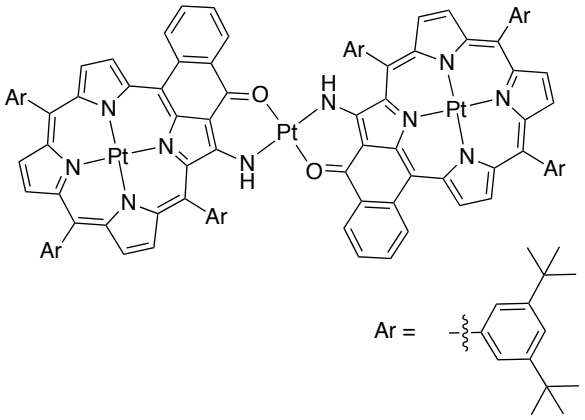
MALDI-TOF (*m/z*): Calcd for $C_{138}H_{149}Cu_3N_{10}O_2$ ($[M + H]^+$) 2166.970; found 2166.073.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 373 nm (ε = 60900 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 413 (78400), 486 (292300), 624 (26900), 661 (42000), 680 (59200).

IR: ν (C=O) =1608 cm^{-1} ν (C-NH) = 3350 cm^{-1}.

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{138}H_{148}Cu_3N_{10}O_2$, M = 2169.36 $g.mol^{-1}$, 0.35 x 0.25 x 0.10, green plate, triclinic, space group P-1, *a* = 9.3827 (2) Å, *b* = 15.4981 (4) Å, *c* = 24.8388 (7) Å, α = 73.993° (2), β = 81.347° (2), γ = 86.276° (2), V = 3431.30 $Å^3$, Z = 1, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 1.868 < θ < 66.892, 42895 reflections measured, 11993 unique reflections, R_1 = 0.0642, *w*R_2 = 0.1552, GoF = 1.028.

Synthesis of the platinum(II) linked dimer of platinum(II)-porphyrins



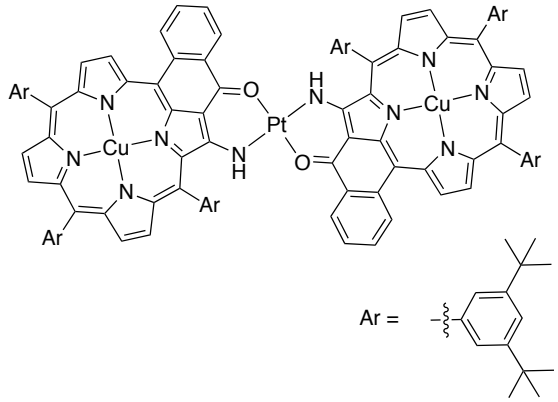
Chemical Formula: $C_{138}H_{148}N_{10}O_2Pt_3$
Exact Mass: 2562,07
Molecular Weight: 2563,97

To a solution of the free-base-enaminoketone-porphyrin (50 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in benzonitrile (20 mL) was added $PtCl_2$ (19.3 mg, 0.07 mmol, 1.5 eq). The mixture was refluxed under argon for 3 days. The solvent was removed under vacuum and column chromatography (silica gel, 500 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2)) followed by precipitation from CH_2Cl_2/hexane/MeOH (2:1:0.5) afforded the title compound (10 mg, 3.9 μmol, 16%) as a brown solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.39 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 9.12 (s, 2H, NH), 8.84 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.71 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.64 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.48 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.45 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.42 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (t, 2H, J = 1.4 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.10 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 6.9 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.07 (d, 4H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 8.02 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 7.97 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 6.9 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.95 (d, 4H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.89 (d, 4H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.77 (t, 2H, J = 1.4 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.72 (t, 2H, J = 1.4 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.59 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.53 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.48 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

R_f (CH_2Cl_2/cyclohexane (2:6)) = 0.51

Synthesis of the dimer of copper(II)-porphyrins linked by platinum(II)



Chemical Formula: $C_{138}H_{148}Cu_2N_{10}O_2Pt$
Exact Mass: 2298,00
Molecular Weight: 2300,89

To a solution of the copper(II)-enaminoketone porphyrin (50 mg, 47 μmol, 2 eq) in dichlorobenzene (20 mL) was added $Pt(acac)_2$ (98%, 9.5 mg, 24 μmol, 1 eq). The mixture was refluxed under argon for 2 days. The solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 500 mL, hexane (50 mL), hexane/CH_2Cl_2 (100 mL, 9:1) hexane/CH_2Cl_2 (150 mL, 85:15), hexane/CH_2Cl_2 (200 mL, 8:2)) followed by crystallization from CH_2Cl_2/hexane/MeOH (3:3:1) afforded the title compound (5 mg, 2.1 μmol, 9%) as brown crystals.

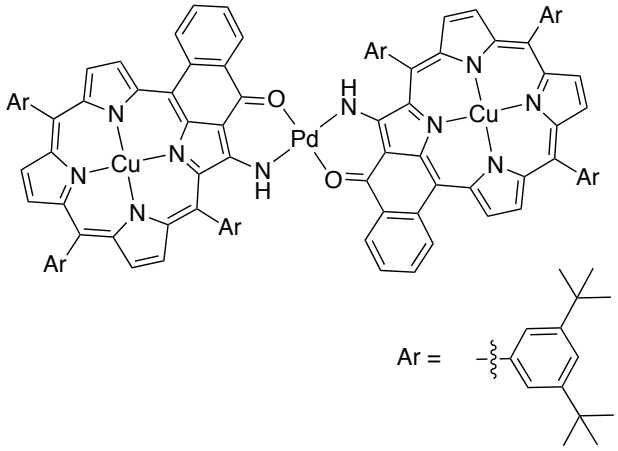
R_f (CH_2Cl_2/cyclohexane (2:6)) = 0.78

MALDI-TOF (*m/z*): Calcd for $C_{138}H_{148}Cu_2N_{10}O_2Pt$ ($M^{\bullet+}$) 2299.010; found 2298.981.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 378 nm (ε = 66200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 446 (115700), 475 (99200), 512 (155000), 673 (32500), 729 (61200).

IR: ν (C=O) = 1602 cm^{-1} ν (C-NH) = 3343 cm^{-1}.

Synthesis of the dimer of copper(II)-porphyrins linked by paladium(II)



Chemical Formula: $C_{138}H_{148}Cu_2N_{10}O_2Pd$
Exact Mass: 2208,94
Molecular Weight: 2212,23

To a solution of the copper(II)-enaminoketone porphyrin (50 mg, 47 μmol, 2 eq) in toluene (20 mL) was added $Pd(OAc)_2$ (5.3 mg, 24 μmol, 1 eq). The mixture was strirred at 80 °C under argon for 18 h. The solvent was removed under reduced pressure and column chromatography (silica gel, 500 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2)) followed by crystallization from CH_2Cl_2/hexane/MeOH (2:1:0.5) afforded the title compound (10 mg, 4.5 μmol, 19%) as brown crystals. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown from chlorobenzene-methanol.

R_f (CH_2Cl_2/cyclohexane (1:1)) = 0,87

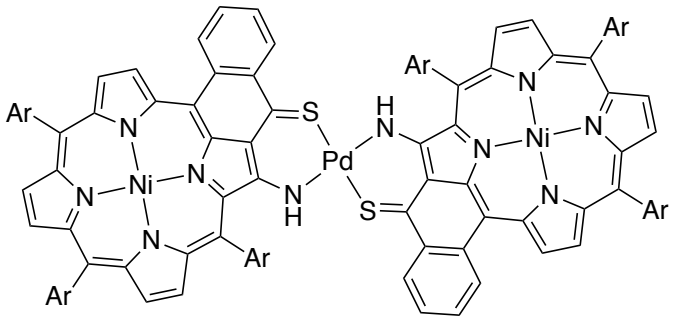
MALDI-TOF (*m/z*): Calcd for $C_{138}H_{148}Cu_2N_{10}O_2Pd$ ($M^{\bullet+}$) 2208.944; found 2208.827.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 377 nm (ε = 51500 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 423 (81900), 471 (101500), 496 (219000), 633 (26300), 662 (30300), 695 (62300).

IR: ν (C=O) = 1592 cm^{-1} ν (C-NH) = 3339 cm^{-1}.

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{150}H_{156}Cl_4Cu_2N_{10}O_2Pd$, M = 2506.12 $g.mol^{-1}$, 0.40 x 0.18 x 0.12, black prism, triclinic, space group P-1, *a* = 15.6352 (9) Å, *b* = 16.9970 (11) Å, *c* = 20.0876 (12) Å, α = 105.830° (2), β = 106.0470° (10), γ = 93.3380° (10), V = 4883.9 $Å^3$, Z = 1, Z' = 0, T = 173 K, MoKα = 0.71073, 1.403 < θ < 28.032, 87752 reflections measured, 23526 unique reflections, R_1 = 0.0637, wR_2 = 0.1734, GoF = 1.023.

Synthesis of D-2



Chemical Formula: $C_{138}H_{148}N_{10}Ni_2PdS_2$
Exact Mass: 2230,907
Molecular Weight: 2234,699

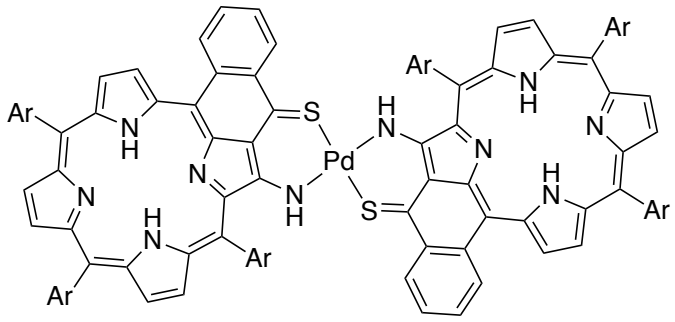
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

To a solution of **M-1c** (160 mg, 0.15 mmol) in 1,2-dichloroethane (130 mL) was added $Pd(OAc)_2$ (portionwise, 17 mg, 0.075 mmol, 0.5 eq) at 80 °C over a period of 1.5 hours. The mixture was stirred for an additional hour at 80 °C. Column chromatography (silica gel, cyclohexane/ CH_2Cl_2 (80/20) and crystallisation from CH_2Cl_2/MeOH afforded the title compound (158 mg, 0.07 mmol, 94 %) as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.31 (dd, 2H, J = 8.0 and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 9.02 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.62 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.45 (s, 2H, NH), 8.36 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.34 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 - 8.18 (m, 4H, 2H_{pyrr}, 2$H_{Ar\text{-}para}$), 8.14 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 7.40 - 7.90 (broad, 12H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.89 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.79 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}),7.65 (t, 2H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.62 (t, 2H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.61 (t, 2H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.53 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.45 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.40 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.1, 155.6, 152.2, 149.3, 149.2, 146.5, 143.5, 143.0, 141.4, 139.5, 139.3, 138.7, 138.5, 136.2, 134.9 (CH), 134.6 (CH), 133.7, 133.6, 132.4 (CH), 132.0, 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.2, 128.9 (CH), 128.0, 127.5, 126.3, 125.9, 124.9 (CH), 124.0, 122.6 (CH), 121.4 (CH), 115.7, 102.2, 35.4, 35.0, 34.9, 31.8 (CH_3), 31.7 (CH_3), 31.6 (CH_3).

Synthesis of D-3



Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

Chemical Formula: $C_{138}H_{152}N_{10}PdS_2$
Exact Mass: 2119,068
Molecular Weight: 2121,344

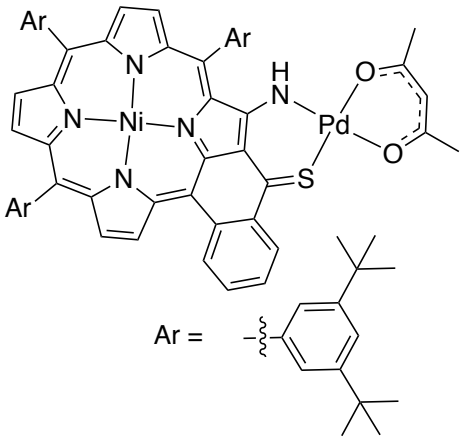
To a solution of **D-2** (243 mg, 0.11 mmol) in TFA (7 mL) was added H_2SO_4 (3 mL) and the mixture was stirred for 4 hours at r.t. The mixture was poured on ice and CH_2Cl_2 (200 mL) was added followed by an aqueous NaOH solution. The organic layer was washed with water and dried over Na_2SO_4. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (80/20)) afforded the title compound (130 mg, 0.06 mmol, 56%) as green crystals. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown from chlorobenzene-methanol.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.35 (dd, 2H, J = 8.0 and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.16 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.89 (s, 2H, NH), 8.74 (dd, 2H, J = 8.0 and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.51(d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.39 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.23 (m, 2H, H_{pyrr}), 7.88 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 7.87 - 7.83 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.82 (d, 4H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 8.79 - 8.71 (m, 6H, 2H_{cyclPh}, 2$H_{Ar\text{-}para}$, 2H_{pyrr}), 7.75 (d, 4H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.74 (d, 4H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.58 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.53 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.45 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.34 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.29 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), -0.24 - -0.68 (m, 4H, NH).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 168.7, 155.9, 153.7, 153.3, 152.1, 150.63, 149.1, 148.9, 145.8, 140.48, 140.46, 138.1, 137.2, 136.5 (CH), 136.1, 135.4, 133.4 (CH), 133.3 (CH), 132.2, 130.4 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.3, 128.1 (CH), 128.0, 126.0 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 124.9, 122.6 (CH), 121.4 (CH), 121.2 (CH), 114.3, 105.0, 35.4, 35.1, 35.0, 32.0, 31.9 (CH_3), 31.8 (CH_3), 31.7 (CH_3).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{162}H_{172}Cl_4N_{10}PdS_2$, M = 2571.41 g.mol^{-1}, 0.40 x 0.18 x 0.12, black prism, triclinic, space group P-1, *a* = 15.4924 (4) Å, *b* = 16.7772 (5) Å, *c* = 17.7716 (5) Å, α = 108.027° (2), β = 105.457° (2), γ = 101.993° (2), V = 4015.6 Å^3, Z = 1, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 4.497 < θ < 67.001, 77737 reflections measured, 14074 unique reflections, R_1 = 0.0765, *w*R_2 = 0.2199, GoF = 1.091.

Synthesis of M-1d



Chemical Formula: $C_{74}H_{81}N_5NiO_2PdS$
Exact Mass: 1267,450
Molecular Weight: 1269,668

Under argon, a solution of **M-1c** (160 mg, 0.15 mmol) in 1,2-dichloroethane (130 mL) was added dropwise over a period of 8.5 h to a solution of $Pd(acac)_2$ (930 mg, 3.05 mmol, 20 eq) in 1,2-dichloroethane (100 mL) at 60 °C. After cooling down to r.t., the solvent was removed under vacuum. Cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2, 50 mL) were added to the mixture and the obtained suspension was filtered. $Pd(acac)_2$ (783 mg) was recovered as a solid. Purification of the dried filtrate by column chromatography (silica gel, 300 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (2:8)) and cristalization from hexane/dichloromethane/MeOH afforded the title compound (177 mg, 0.14 mmol, 92%) as green crystals. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were grown from chlorobenzene-methanol.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.15 (dd, 1 H, J = 8.0 and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.00 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.62 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.32 (dd, 1 H, J = 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.26 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.16 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.03 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 7.93 (s, 1H, NH), 7.40 - 7.90 (broad, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.79 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.73 (t, 1H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.65 (t, 1H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.61 (t, 1H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.57 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 5.37 (s, 1H, CH acac), 2.07 (s, 6H, CH_3 acac), 1.44 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu), 1.41 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu), 1.39 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 186.2, 185.9, 164.9, 153.3, 151.9, 149.4, 149.3, 146.1, 143.5, 143.1, 141.4, 139.6, 138.8, 138.7, 138.6, 136.2, 135.1 (CH), 134.5 (CH), 133.5, 132.7, 132.4 (CH), 131.4, 131.0 (CH), 130.9 (CH), 130.1 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 126.1 (CH), 125.9, 125.5 (CH), 124.2, 122.2 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 116.0, 102.2, 100.2 (CH), 35.2, 35.02, 34.98, 31.7 (CH), 31.63 (CH_3), 31.60 (CH_3), 27.9 (CH_3), 27.0, 26.9 (CH_3).

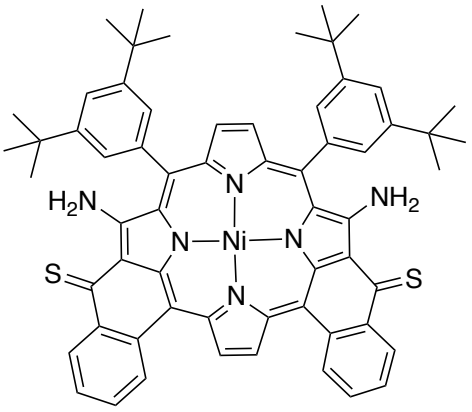
MALDI-TOF (*m/z*): Calcd for $C_{74}H_{81}N_5NiO_2PdS$ 1267.451 ($M^{\bullet+}$); found 1267.299.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 367 nm (ε = 41600 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 396 (51200), 431 (97200), 466 (64300), 497 (76400), 652 (18900), 685 (20000), 705 (30600).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{74}H_{81}N_5O_2PdS$, M = 1269.60 g.mol^{-1}, 0.50 x 0.30 x 0.20, green prism, triclinic, space group P-1, *a* = 13.8668 (6) Å, *b* = 17.0190 (7) Å, *c* = 18.6347 (8) Å, α = 82.8880° (10), β = 81.7040° (10), γ = 67.2960° (10), V = 4003.3 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, MoKα = 0.71073, 1.601 < θ < 30.056, 109013 reflections measured, 23382 unique reflections, R_1 = 0.0522, *w*R_2 = 0.1399, GoF = 1.108.

Synthesis of M-2b and M-2c

A solution of **M-2a** (350 mg, 0.36 mmol) in toluene (150 mL) was stirred at 80 °C for 10 min. Lawesson's reagent (115 mg, 0.28 mmol, 1.2 eq) was added portionwise, under argon, over a period of 2 h. The mixture was cooled to r.t. and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 200 mL, CH_2Cl_2 as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:1:1) afforded **M-2c** (3 mg, 3.0 μmol, 1%), **M-2b** (69 mg, 69 μmol, 19%) and **M-2a** (279 mg, 0.29 mmol, 79%). Slow crystallization of **M-2c** and **M-2b** from chlorobenzene-methanol afforded mono-crystals suitable for X-Ray diffraction analysis.



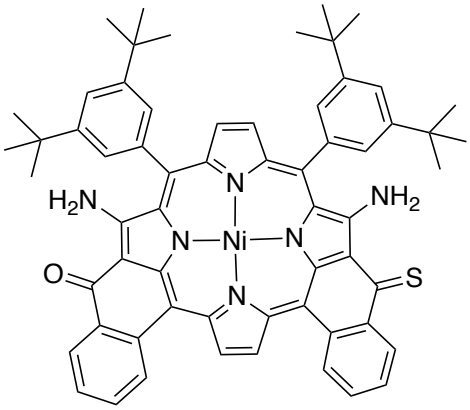
Chemical Formula: $C_{62}H_{58}N_6NiS_2$
Exact Mass: 1008,35
Molecular Weight: 1009,99

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.70 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 9.16 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.03 (dd, 2H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.05 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.03 (dd, 2H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.75 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.69 (ddd, 2H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.53 (ddd, 2H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 5.92 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 1.39 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.7, 163.3, 152.6, 141.8, 140.5, 139.8, 136.9, 135.6, 135.0 (CH), 134.0, 133.5 (CH), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 128.4, 128.1 (CH), 126.7 (CH), 125.4, 124.8 (CH), 123.1 (CH), 122.3, 117.3, 105.8, 35.3, 31.5 (CH_3).

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 355 nm (0.68), 409 (0.69), 540 (0.80), 588 (1.00), 697 (0.25), 720 (0.25), 770 (0.16).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{62}H_{58}N_6NiS_2$, M = 1009.97 g.mol^{-1}, 0.50 x 0.35 x 0.15, monoclinic, space group C, 2/c, *a* = 23.4306 (4) Å, *b* = 14.1313 (3) Å, *c* = 34.3928 (7) Å, α = 90.0°, β = 91.5200° (10), γ = 90.0°, V = 11383.6 Å^3, Z = 8, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 2.570 < θ < 66.760, 55133 reflections measured, 10045 unique reflections, R_1 = 0.0574, *w*R_2 = 0.1572, GoF = 1.044.



Chemical Formula: $C_{62}H_{58}N_6NiOS$
Exact Mass: 992,37
Molecular Weight: 993,92

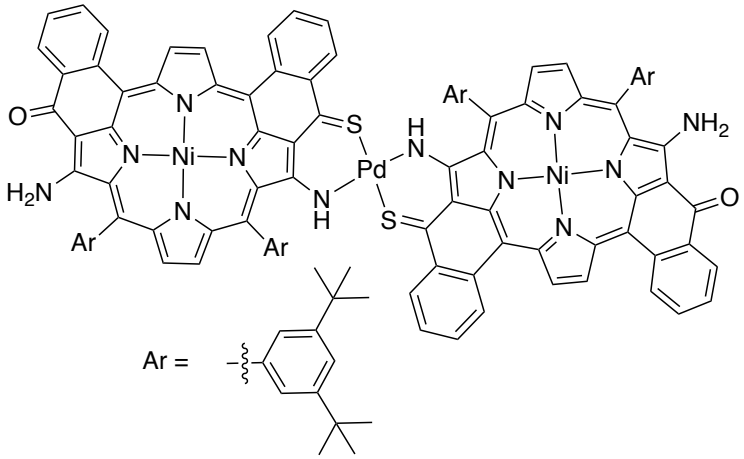
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.75 (d, 1H, J = 4.7 Hz, NH), 9.18 (m, 2H, H_{pyrr}), 9.03 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.50 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.17 (broad, 1H, NH), 8.09 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.07 - 8.03 (m, 3H, $1H_{pyrr}$, $1H_{cyclPh}$, $1H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.74 (t, 1H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.01 (d, 1H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.72 (t, 1H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.69 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}) 7.63 - 7.41(m, 5H, $3H_{cyclPh}$, $2H_{Ar\text{-}ortho}$), 5.96 (d, 1H, J = 4.7 Hz, NH), 5.05 (broad, 1H, NH), 1.39 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.38(s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.5, 180.7, 163.7, 159.4, 152.6, 152.2, 142.7, 142.0, 141.5, 140.7, 139.5, 138.56, 136.9, 135.8, 135.8, 135.2 (CH), 134.9 (CH), 134.2, 133.7, 133.6 (CH), 133.5 (CH), 131.8 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 128.3, 128.2 (CH), 127.9, 127.8 (CH), 127.4 (CH), 127.0 (CH), 126.5, 126.1, 125.0 (CH), 125.0, 124.8 (CH), 123.0 (CH), 122.8 (CH), 122.5, 111.4, 104.9, 104.8, 35.29, 35.26, 31.52 (CH_3), 31.51 (CH_3).

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 318 nm (0.53), 355 (0.62), 382 (0.51), 467 (0.65), 515 (0.78), 565 (1.00), 672 (0.21 sh), 740 (0.15).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{62}H_{58}N_6NiOS$, M = 993.91 g.mol^{-1}, 0.50 x 0.40 x 0.30, monoclinic, space group C, 2/c, *a* = 23.3114 (6) Å, *b* = 14.1663 (4) Å, *c* = 34.3124 (10) Å, α = 90.0°, β = 90.3370° (10), γ = 90.0°, V = 11331.0 Å^3, Z = 8, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 3.792 < θ < 66.600, 54991 reflections measured, 9895 unique reflections, R_1 = 0.0640, *w*R_2 = 0.1693, GoF = 1.062.

Synthesis of D-1a



Chemical Formula: $C_{124}H_{114}N_{12}Ni_2O_2PdS_2$
Exact Mass: 2088,64
Molecular Weight: 2092,25

To a solution of **M-2b** (170 g, 0.17 mmol) in 1,2-dichloroethane (150 mL) at reflux, under argon was added $Pd(OAc)_2$ (20 mg, 0.09 mmol, 0.5 eq). The mixture was stirred for 2 hours at reflux. Purification by column chromatography (silica gel, 70 mL, CH_2Cl_2 then AcOEt as eluent) followed by precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:1:1) afforded the title compound (130 mg, 72 %) as a grey/blue solid.

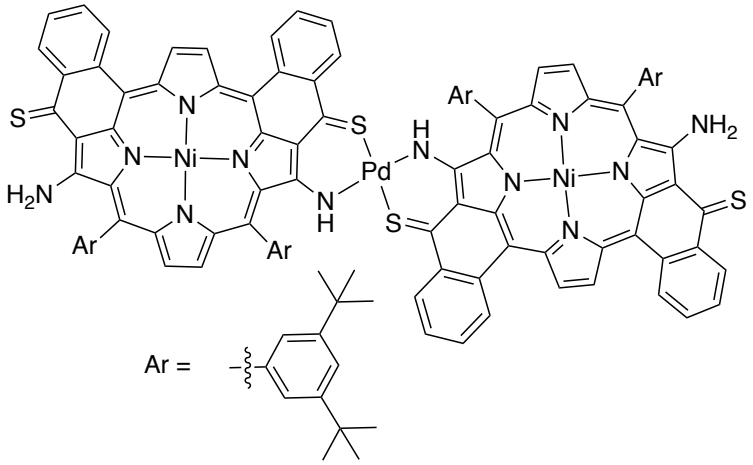
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.24 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.23 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.19 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.53 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.22 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.14 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.12 (s, 2H, NH), 8.09 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.87 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.87 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.79 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.74 (t, 2H, J = 1.8. Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.72 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.56 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 1.54 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.41 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): extremely low solubility (only CH and CH_3 were observed) δ_C (ppm) = 134.4 (CH), 134.1 (CH), 133.2 (CH), 133.0 (CH), 131.3 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 125.2 (CH), 122.3 (CH), 122.2 (CH), 31.2 (CH_3), 31.0 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{124}H_{114}N_{12}Ni_2O_2PdS_2$ ($M^{\bullet+}$) 2088.629; found 2088.550.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 360 nm (0.36), 412 (0.46), 482 (0.54), 550 (0.47sh), 590 (1.00), 638 (0.35), 690 (0.19), 720 (0.17), 798 (0.16).

Synthesis of D-1c



Chemical Formula: $C_{124}H_{114}N_{12}Ni_2PdS_4$
Exact Mass: 2120,591
Molecular Weight: 2124,407

A solution of **D-1a** (110 mg, 53 μmol) and Lawesson's reagent (200 mg, 0.5 mmol) in freshly distilled toluene (100 mL) was refluxed under argon for 1 h. After cooling, the mixture was passed through a short pad of alumina to eliminate the precipitated Lawesson reagent. After evaporation of the solvent, **D-1c** (102 mg, 48 μmol, 91%) was isolated by precipitation from *n*-hexane/CH_2Cl_2/methanol and afforded grey/blue crystals. Crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained from chlorobenzene-methanol.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.50 (d, 2H, J = 5.0 Hz, NH), 9.25 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.22 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.19 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.09 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.32 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.24 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.12 (s, 2H, NH), 8.11 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.08 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.91 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.90 (d, 2H, J = 4.7 Hz, H_{pyrr}), 7.83 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.78 (t, 2H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.72 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.58 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 5.81 (d, 2H, J = 5.0 Hz, NH), 1.55 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu), 1.44 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C,): δ_C (ppm) = 194.6, 165.1, 161.9, 157.0, 152.4, 144.0, 140.6, 140.2, 139.9, 139.2, 137.8, 137.1, 135.8, 135.6, 134.9 (CH), 134.2 (CH), 133.9, 133.8 (CH), 133.3 (CH), 133.1, 132.4, 132.2, 130.7 (CH), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.5 (CH), 127.1 (CH), 127.4, 126.9 (CH), 126.1, 125.81 (CH), 122.9 (CH), 122.5 (CH), 120.5, 107.5, 103.8, 35.4, 35.3, 31.7 (CH), 31.5 (CH_3).

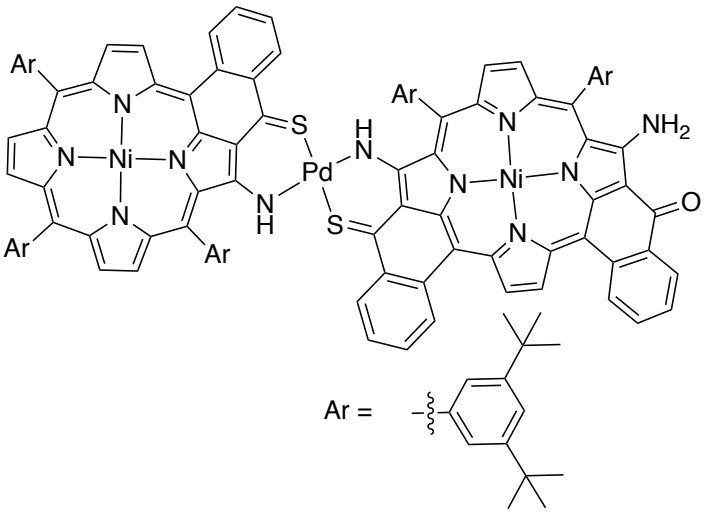
MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{124}H_{115}N_{12}Ni_2PdS_4$ ($[M + H]^+$) 2121.601; found 2121.667.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 341 nm (0.48), 362 (0.51), 429 (0.64), 463 (0.49), 506 (0.51), 619 (1.00), 659 (0.49), 718 (0.32), 765 (0.25 sh), 841 (0.25).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{154}H_{139}Cl_5N_{12}Ni_2PdS_4$, M = 2687.07 g.mol^{-1}, 0.50 x 0.40 x 0.30, monoclinic, space group P, 21/c, *a* = 20.6340 (8) Å, *b* = 26.9516 (16) Å, *c* = 28.2022 (13) Å, α = 90.0°, β = 112.533° (10), γ = 90.0°, V = 14486.5 Å^3, Z = 4, Z' = 0, T

= 130 K, CuKα = 1.54178, 4.000 < θ < 66.622, 109226 reflections measured, 25034 unique reflections, R_1 = 0.1637, wR_2 = 0.4055, GoF = 1.200.

Synthesis of D-4a



Chemical Formula: $C_{131}H_{131}N_{11}Ni_2OPdS_2$
Exact Mass: 2159,77
Molecular Weight: 2163,45

A solution of **M-1d** (127 mg, 0.10 mmol) in 1,2-dichloroethane (70 mL) was added dropwise to a solution of **M-2b** (100 mg, 0.10 mmol) in 1,2-dichloroethane (80 mL) under argon at 80 °C over a period of 2.5 h. The mixture was cooled to r.t. Precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:2:0.5) afforded the title compound (202 mg, 0.09 mmol, 93%) as a green solid.

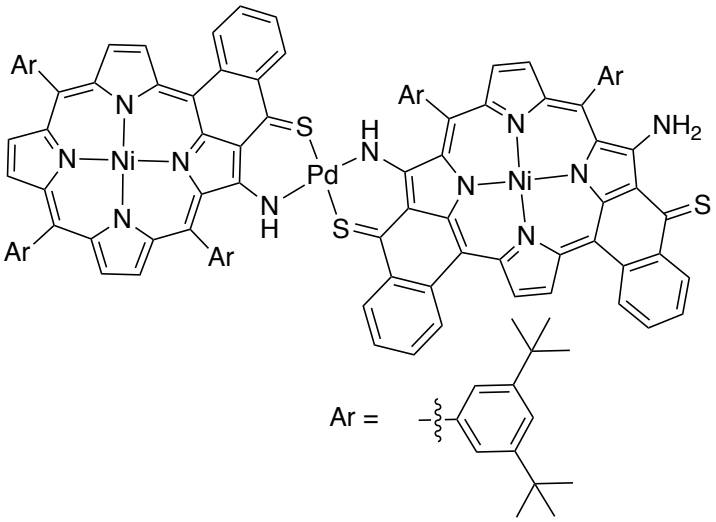
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.27 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.21 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 9.18 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 9.01 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.62 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.51 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.41 (s, 1H, NH), 8.36 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.23 - 8.25 (m, 2H, 1H_{pyrr}, 1$H_{Ar\text{-}para}$), 8.22 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.18 - 8.14 (m, 2H, 1H_{pyrr}, 1NH), 8.12 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, $H_{Ph\text{-}cycl}$), 8.07 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.06 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 7.84 - 7.94 (m, 3H, 1H_{pyrr}, 2H_{cyclPh}), 7.80 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.76 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.68 - 7.74 (m, 2H, 1$H_{Ar\text{-}para}$, 1H_{cyclPh}), 7.66 (t, 1H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.62 (t, 1H, J = 1.8 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.54 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 1.28 - 1.66 (m, 90H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 166.1, 165.3, 158.0, 157.2, 155.4, 152.4, 152.2, 152.0, 149.4, 149.3, 146.5, 144.3, 143.1, 143.1, 141.5, 141.4, 141.2, 140.9, 139.6, 139.5, 1393, 138.7, 138.5, 138.5, 137.6, 136.3, 136.0, 135.7, 134.9 (CH), 134.8 (CH), 134.5 (CH), 133.9, 133.8 (CH), 133.7, 133.6, 133.5 (CH), 133.3, 132.4, 132.4 (CH), 132.1, 131.9, 131.6 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.0, 127.5 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.8, 126.3, 126.2, 125.9, 125.6 (CH), 125.0, 124.9 (CH), 124.1, 122.7 (CH), 122.6 (CH), 122.6 (CH), 121.45 (CH), 121.4 (CH), 120.1, 115.8, 111.5, 106.6, 103.3, 102.2, 35.4, 35.2, 35.00, 34.95, 31.76 (CH_3), 31.74 (CH_3), 31.7 (CH_3), 31.6 (CH_3), 31.5 (CH_3).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for $C_{131}H_{132}N_{11}Ni_2OPdS_2$ ($[M + H]^+$) 2160.775; found 2160.654.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 406 nm (ε = 70700 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 443 (81000), 477 (82500), 505 (78900), 576 (99300), 647 (36000), 682 (30300), 729 (27800), 799 (12700).

Synthesis of D-4c



Chemical Formula: $C_{131}H_{131}N_{11}Ni_2PdS_3$
Exact Mass: 2175,75
Molecular Weight: 2179,52

A mixture of **D-4a** (200 mg, 0.09 mmol) and Lawesson's reagent (220 mg, 0.54 mmol) in toluene (90 mL) were refluxed under argon for 45 min, cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. Filtration through a pad of alumina and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:1:2) afforded the title compound (166 mg, 0.08 mmol, 85%) as a green solid.

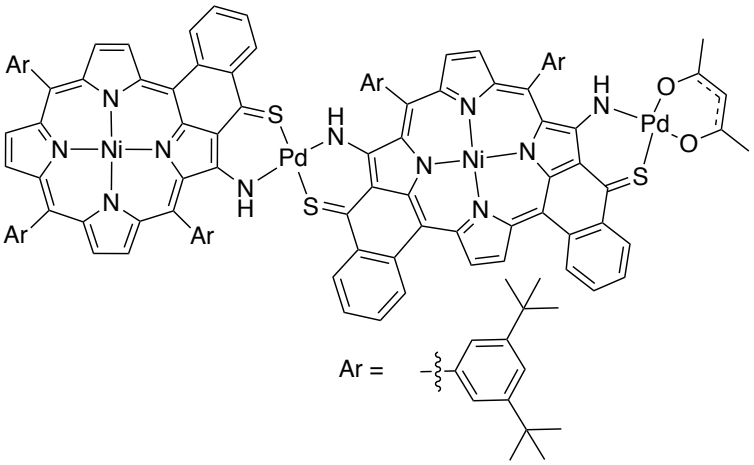
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.52 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 9.31 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.30 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.24 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 9.22 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 9.10 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.67 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.46 (s, 1H, NH), 8.41 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.40 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.34 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.24 - 8.30 (m, 3H, 1H_{pyrr}, 2$H_{Ar\text{-}para}$), 8.19 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.17 (s, 1H, NH), 8.13 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, $H_{Ph\text{-}cycl}$), 8.10 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.08 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 7.89 - 7.96 (4H, 2H_{pyrr}, 2H_{cyclPh}), 7.86 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.81 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.78 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.74 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.71 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.68 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.60 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 5.82 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 1.28 - 1.66 (m, 90H, *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.6, 166.1, 165.1, 161.9, 157.3, 155.4, 152.4, 152.2, 149.4, 149.3, 146.4, 144.1, 143.5, 143.1, 141.4, 140.7, 140.2, 139.9, 139.5, 139.3, 139.2, 138.7, 138.6, 137.8, 137.1, 136.3, 135.8, 135.6, 134.9 (CH), 134.9 (CH), 134.6 (CH), 134.3 (CH), 133.9, 133.8 (CH), 133.7, 133.6, 133.3 (CH), 133.1, 132.5, 132.4 (CH), 132.2, 131.9, 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (CH), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 127.9, 127.5 (CH), 127.4, 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.3, 126.1, 126.00, 125.8 (CH), 124.9 (CH), 124.8, 124.1, 122.9 (CH), 122.8 (CH), 122.6 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 120.5, 115.8, 107.4, 103.9, 102.2, 35.4, 35.3, 35.00, 34.95, 31.76 (CH_3), 31.73 (CH_3), 31.66 (CH_3), 31.61 (CH_3), 31.5 (CH_3).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for $C_{131}H_{132}N_{11}Ni_2PdS_3$ ($[M + H]^+$) 2176.759; found 2176.783.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 365 nm (ε = 54100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 408 (60800), 441 (83500), 473 (68800), 509 (85900), 607 (77900), 659 (40400), 728 (29700), 843 (10900).

Synthesis of D-4d



Chemical Formula: $C_{136}H_{137}N_{11}Ni_2O_2Pd_2S_3$
Exact Mass: 2379,69
Molecular Weight: 2384,04

A solution of **D-4c** (120 mg, 55 μmol) in 1,2-dichloroethane (250 mL) was added dropwise under argon over a period of 2 h to a solution of $Pd(acac)_2$ (500 mg, 1.65 mmol, 30 eq) in 1,2-dichloroethane (50 mL) at 60 °C. The mixture was cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. The mixture was dissolved into a mixture of cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2, 100 mL). Filtration afforded excess $Pd(acac)_2$ as a solid residue. Purification of the filtrate by column chromatography (silica gel, 100 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2)) as eluent), gel permeation column and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (0.2:1:0.5) afforded the title compound (42 mg, 18 μmol, 32%) as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.31 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.30 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.26 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.23 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.16 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.05 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.66 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.46 (s, 1H, NH), 8.40 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.37 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.34 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.26 - 8.30 (m, 3H, 1H_{pyrr}, 2$H_{Ar\text{-}para}$), 8.18 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.10 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.09 (s, 1H, NH), 7.95 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.92 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.92 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.90 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.86 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.80 (2ddd, 2H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.75 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.70 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.66 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.65 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.55 (s, 1H, NH), 5.40 (s, 1H, CH acac), 2.10 (s, 3H, CH_3 acac), 2.09 (s, 3H, CH_3 acac), 1.28-1.66 (m, 90H, CH_3 *t*-Bu).

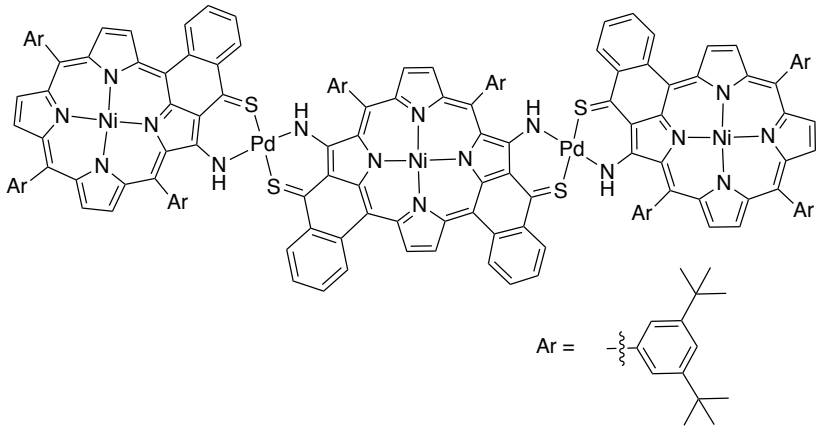
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 186.2, 185.9, 166.1, 164.6, 163.3, 156.7, 155.4, 154.3, 152.3, 151.9, 149.4, 149.3, 146.4, 143.5, 143.1, 141.8, 141.4, 141.3, 139.5, 139.3, 139.2, 138.7, 138.7, 138.5, 137.9, 137.5, 137.5, 136.3, 135.7, 135.0 (CH), 134.6 (CH), 134.0 (CH), 133.8 (CH), 133.8 (CH), 133.7, 133.6, 133.1, 132.9, 132.8, 132.4 (CH), 132.1, 131.9, 131.5, 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.4, 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 128.0, 127.7, 127.6 (CH),

127.5, 127.4 (CH), 126.6 (CH), 126.3, 126.3, 126.0 (CH), 125.9, 125.3 (CH), 124.9 (CH), 124.1, 122.7 (CH), 122.6 (CH), 122.3 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 121.4, 121.1, 115.7, 105.1, 105.0, 102.2, 100.2 (CH), 35.4, 35.01, 34.96, 31.78 (CH_3), 31.75 (CH_3), 31.68 (CH_3), 31.63 (CH_3), 31.58 (CH_3), 27.8 (CH_3), 26.8 (CH_3).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for $C_{136}H_{137}N_{11}Ni_2O_2Pd_2S_3$ ($M^{\bullet+}$) 2379.692; found 2379.543.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 362 nm (0.62), 400 (0.77 sh), 453 (0.99), 477 (0.95), 510 (1.00), 610 (0.80), 665 (0.51), 718 (0.42), 800 (0.10), 896 (0.23).

Synthesis of T-1



Chemical Formula: $C_{200}H_{204}N_{16}Ni_3Pd_2S_4$
Exact Mass: 3343,15
Molecular Weight: 3349,05

A solution of **M-1d** (38 mg, 0.03 mmol, 2 eq) in toluene (15 mL) was added dropwise over a period of 1.5 h to a solution of **M-2c** (15 mg, 15 μmol, 1 eq) in toluene (15 mL) at 70 °C under argon. The mixture was stirred at this temperature for an additional hour, cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, 150 mL, CH_2Cl_2/hexane (2:8) as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (0.5:1:0.5) afforded the title compound (17 mg, 5.1 μmol, 34%) as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.33 (dd, 4H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.29 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.06 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.67 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.48 (s, 2H, NH), 8.41 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.40 (dd, 4H, J = 8.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 - 8.32 (m, 4H, 2H_{Pyrr}, 2$H_{Ar\text{-}para}$), 8.27 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.19 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.09 (s, 2H, NH), 7.98 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.94 (ddd, 4H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.88 (ddd, 2H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.82 (2ddd, 2H, J = 8.2 Hz, 7.7 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.71 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.67 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.28 - 1.66 (m, 144H, CH_3 *t*-Bu).

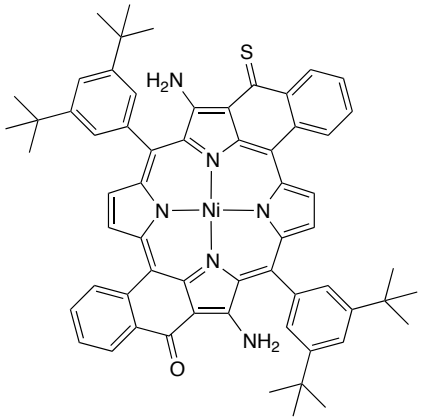
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.1, 164.5, 156.6, 155.5, 152.2, 149.3, 149.2, 146.4, 143.5, 143.1, 141.7, 141.4, 139.5, 139.3, 139.2, 138.7, 138.5, 137.5, 136.3, 135.7, 134.9 (CH), 134.6 (CH), 133.9 (CH), 133.7, 133.6, 133.1, 132.8, 132.4 (CH), 131.9, 131.4, 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.0, 127.5 (CH), 126.3, 126.3, 126.0 (CH), 125.9, 124.9 (CH), 124.08, 122.7 (CH), 122.6 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 121.2, 115.7, 105.1, 102.2, 35.4, 35.01, 34.96, 31.8 (CH_3), 31.7 (CH_3), 31.6 (CH_3).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for $C_{200}H_{205}N_{16}Ni_3Pd_2S_4$ ([M + H]$^+$) 3344.158; found 3344.228.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 402 nm (ε = 105800 L.cm^{-1}.mol^{-1}), 447 (138400), 515 (162700), 624 (103000), 680 (77200), 731 (61900), 814 (9500), 922 (21400).

Synthesis of M-3b and M-3c

To a solution of **M-3a** (230 mg, 0.24 mmol) in toluene (40 mL), the Lawesson's reagent (115 mg, 1.2 eq, 0.28 mmol) was added portionwise at 80 °C under argon for 1 h. The solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel gel, 50 mL, CH_2Cl_2 as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (0.5:2:0.2) afforded **M-3c** (7 mg, 7 μmol, 3%) as a orange/brown solid, **M-3b** (78 mg, 78 μmol, 33%) as a orange solid and **M-3a** (145 mg, 0.15 mmol, 62%).



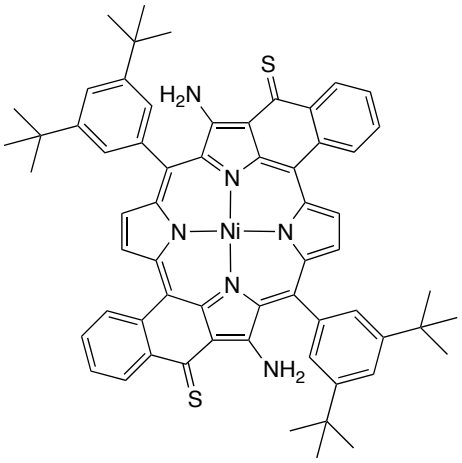
Chemical Formula: $C_{62}H_{58}N_6NiOS$
Exact Mass: 992,37
Molecular Weight: 993,92

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.92 (d, 1 H, J = 4.3 Hz, NH), 9.06 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.97 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.95 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.50 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.41 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.22 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.80 (t, 1H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.77 (t, 1H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.73 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.54 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 6.01 (d, 1 H, J = 4.3 Hz, NH), 1.54 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu), 1.46 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.7, 180.6, 162.4, 158.3, 152.5, 152.1, 142.3, 141.0, 140.5, 139.9, 138.3, 137.8, 136.8, 136.0, 134.4 (CH), 134.3 (CH), 134.0, 133.8, 132.6 (CH), 132.3 (CH), 131.8 (CH), 131.2 (CH), 130.9 (CH), 130.7, 130.7 (CH), 130.5 (CH), 129.7, 127.4 (CH), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 126.0, 125.9, 125.8, 123.1 (CH), 122.9 (CH), 122.4, 120.5, 112.0, 108.5, 107.8, 35.3, 31.6 (CH_3).

Elem. Anal. Calc. for $C_{62}H_{58}N_6SONi.CH_3OH$: C 73.75, H 6.09, N 8.19, S 3.12; found: C 73.75, H 6.11, N 7.83, S 2.96

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 436 nm (ε = 40800 L.cm^{-1}.mol^{-1} sh), 466 (61400 sh), 504 (100500), 700 (26300), 747 (17000 sh), 809 (21900).



Chemical Formula: $C_{62}H_{58}N_6NiS_2$
Exact Mass: 1008,35
Molecular Weight: 1009,99

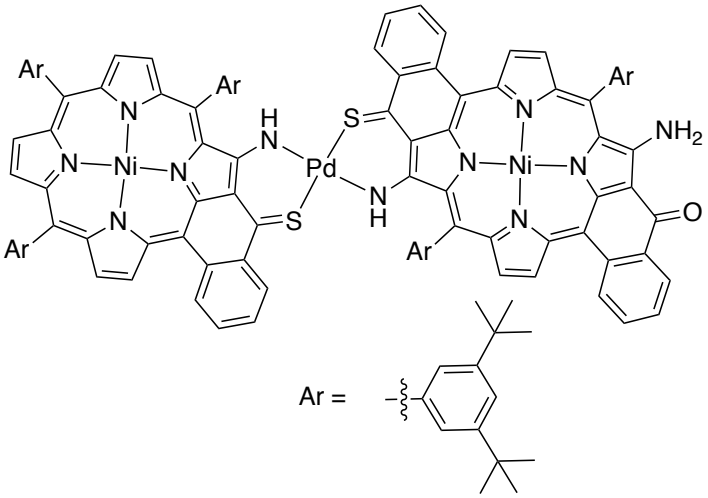
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.86 (d, 2H, J = 4.3 Hz, NH), 9.06 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.93 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.36 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.21 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.80 (t, 2H, J = 1.7 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.73 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.55 (ddd, 2H, J = 7.7 Hz, 7.7 Hz and 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 5.97 (d, 2H, J = 4.3 Hz, NH), 1.54 (s, 36H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.8, 162.1, 152.5, 141.4, 140.9, 138.0, 136.8, 135.8, 134.2 (CH), 133.8, 132.3 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.5 (CH), 130.4, 127.0 (CH), 125.7, 123.2 (CH), 122.8, 121.7, 109.0, 35.4, 31.6 (CH_3).

Elem. Anal. Calc. for $C_{62}H_{58}N_6NiS_2.CH_3OH$: C 72.62, H 6.00, N 8.06, S 6.15; found: C 72.77, H 5.97, N 7.63, S 6.08.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 310 nm (ε = 37900 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 360 (43000), 394 (31000), 471 (47000), 508 (108300), 726 (32000), 772 (22000 sh), 836 (22600).

Synthesis of D-5a



Chemical Formula: $C_{131}H_{131}N_{11}Ni_2OPdS_2$
Exact Mass: 2159,77
Molecular Weight: 2163,45

A solution of **M-3b** (95 mg, 96 μmol) in 1,2-dichloroethane (65 mL) was added dropwise to a solution of **M-1d** (121 mg, 96 μmol) in 1,2-dichloroethane (200 mL) under argon at 60 °C over a period of 80 min. The mixture was cooled to r.t. and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 200 mL; cyclohexane/CH_2Cl_2 (1:1)) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:2:0.5) afforded the title compound (174 mg, 80 μmol, 84%) as a green solid.

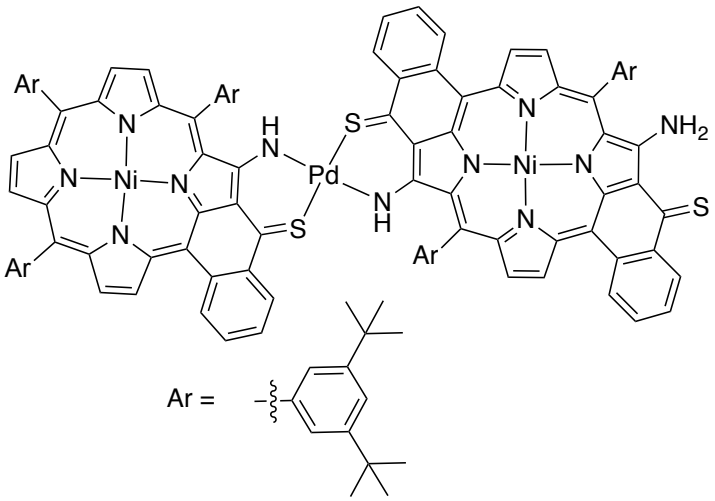
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.36 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 9.34 (d, 1H, J = 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 9.07 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.95 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.88 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.67 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.55 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 8.53 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 8.49 (broad, 1H, NH), 8.44 - 8.37 (m, 3H, 2H_{pyrr}, 1H_{cyclPh}), 8.33 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.30 - 8.27 (m, 2H, 1H_{pyrr}, 1$H_{Ar\text{-}para}$), 8.25 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 8.23 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.19 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (broad, 1H, NH), 8.10 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 7.95 (2ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 7.85 (2ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 7.81 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.76 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.66 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.59 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 1.57 - 1.39 (s, 90H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.2, 164.9, 157.1, 152.3, 152.0, 149.4, 149.3, 146.5, 145.2, 143.6, 143.1, 141.5, 141.5, 139.8, 139.5, 139.3, 138.8, 138.7, 138.6, 138.4, 138.2, 136.3, 136.1, 135.7, 135.0, 135.0 (CH), 134.6 (CH), 134.3 (CH), 134.3 (CH), 133.9, 133.8, 133.6, 133.2, 132.5 (CH), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 132.0 (CH), 131.8 (CH), 131.6 (CH), 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.0, 128.0, 127.9, 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.3, 126.0, 125.9, 125.8 (CH), 125.8, 125.7 (CH), 125.0 (CH), 124.7, 124.1, 122.9 (CH), 122.8 (CH), 122.6 (CH), 121.5 (CH), 121.5 (CH), 116.3, 115.8, 112.0, 108.6, 106.2, 102.2, 35.4, 35.03, 34.98, 31.8 (CH_3), 32.00 (CH_3), 31.7 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{131}H_{132}N_{11}Ni_2OPdS_2$ ([M □ H]$^+$) 2160.790; found 2161.086.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 374 nm (ε = 37700 L.cm^{-1}.mol^{-1}), 405 (50000 sh), 424 (50900 sh), 453 (58400), 488 (56300), 531 (117200), 662 (17900 sh), 793 (31400), 730 (17200), 710 (8800 sh), 841 (18400).

Synthesis of D-5c



Chemical Formula: $C_{131}H_{131}N_{11}Ni_2PdS_3$
Exact Mass: 2175,749
Molecular Weight: 2179,553

A mixture of **D-5b** (115 mg, 53 μmol) and Lawesson's reagent (44 mg, 0.11 mmol) in toluene (90 mL) were refluxed under argon for 90 min, and cooled to r.t. Evaporation of the solvent followed by precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (1:1:0.2) afforded the title compound (90 mg, 41 μmol, 78%) as a green solid.

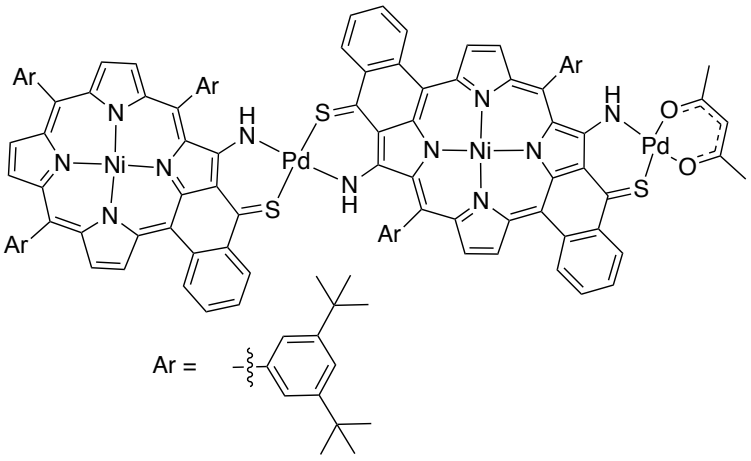
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.65 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 9.36 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.34 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.11 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.07 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.93 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.87 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.67 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.52 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.48 (s, 1H, NH), 8.46 (s, 1H, NH), 8.41 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.40 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.36 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.34 (t, 1H, J = 1.5Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.28 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (t, 1H, J = 1.5Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.25 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.23 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.19 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.10 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.95 (2ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.90 - 7.85 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.84 (t, 1H, J = 1.5Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.76 (ddd, H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.71 (t, 1H, J = 1.5Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.67 (t, 1H, J = 1.5Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.60 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 5.83 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 1.57 - 1.39 (s, 90H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.8, 166.2, 164.5, 160.8, 155.9, 155.5, 152.4, 152.3, 152.2, 149.4, 149.3, 146.4, 144.2, 143.5, 143.1, 141.4, 141.3, 139.6, 139.5, 139.3, 139.1, 138.7, 138.6, 138.5, 137.7, 136.9, 136.3, 136.0, 135.5, 134.9, 134.8, 134.6, 134.2, 134.1, 133.8, 133.7, 133.5, 133.1, 132.5, 132.4 (CH), 132.2 (CH), 131.9, 131.8 (CH), 131.8 (CH), 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.5 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.6, 128.0, 127.5 (CH), 127.0 (CH), 126.3, 126.0, 125.9 (CH), 125.9, 125.6 (CH), 124.9 (CH), 124.1, 123.9, 123.1 (CH), 123.0, 122.9 (CH), 122.5 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 117.3, 115.8, 109.7, 106.6, 102.2, 43.5, 35.4, 35.00, 34.95, 31.74 (CH_3), 31.66 (CH_3), 31.61 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{131}H_{132}N_{11}Ni_2PdS_3$ ($[M + H]^+$) 2176.759; found 2176.6456.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 390 nm (0.50), 443 (0.65), 500 (0.65 sh), 531 (1.00), 597 (0.20), 653 (0.20) 726 (0.40), 788 (0.10), 877 (0.15).

Synthesis of D-5d



Chemical Formula: $C_{136}H_{137}N_{11}Ni_2O_2Pd_2S_3$
Exact Mass: 2379,69
Molecular Weight: 2384,04

A solution of **D-5c** (22 mg, 10 μmol) in 1,2-dichloroethane (100 mL) was added dropwise under argon over a period of 5 h to a solution of $Pd(acac)_2$ (350 mg, 1.15 mmol, 88 eq) in 1,2-dichloroethane (150 mL) at 63 °C. The mixture was cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. The mixture was dissolved in a mixture of cyclohexane/CH_2Cl_2 (2:8). Filtration afforded $Pd(acac)_2$ (2.46 g) as a solid residue. Purification of the filtrate by column chromatography (silica gel, 100 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2) as eluent) and precipitation from hexane/CH_2Cl_2/MeOH (0.5:1:1) afforded the title compound (18 mg, 7.6 μmol, 76%) as a green solid.

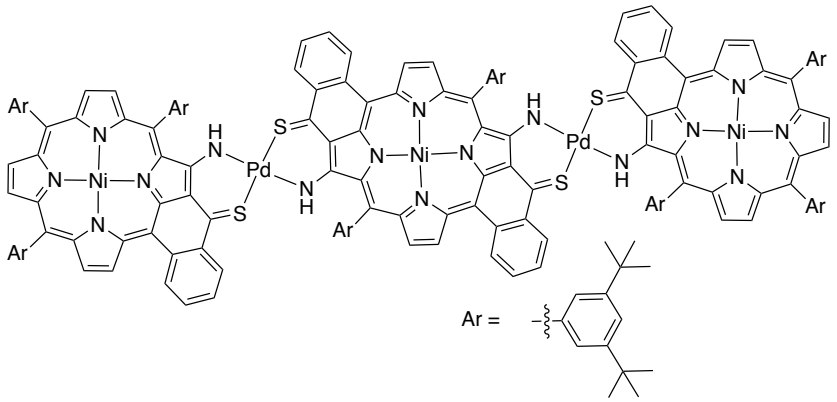
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, 50 °C): δ_H (ppm) = 9.36 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.33 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.19 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.07 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.90 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.88 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.67 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.49 (m, 3H, $2H_{cyclPh}$, 1NH), 8.46 - 3.37 (m, 2H, $1H_{pyrr}$, $1H_{cyclPh}$), 8.33 (t, H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.31 (s, 1H, NH), 8.29 - 8.22 (m, 4H, $1H_{Ar\text{-}para}$, $3H_{pyrr}$), 8.19 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.10 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.94 (2ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.90 - 7.82 (m, 3H, H_{cyclPh}), 7.81 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.77 (s, 1H, NH), 7.70 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.68 - 7.64 (m, 2H, $1H_{cyclPh}$, $1H_{Ar\text{-}para}$), 5.42 (s, 1H, CH acac), 2.14 (s, 3H, CH_3 acac), 2.11 (s, 3H, CH_3 acac), 1.57 - 1.39 (s, 90H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 186.2, 185.8, 166.1, 163.9, 162.6, 155.8, 155.6, 153.5, 152.2, 151.8, 149.4, 149.2, 146.5, 143.5, 143.1, 141.4, 141.3, 140.8, 139.5, 139.3, 139.2, 138.7, 138.6, 137.9, 137.4, 136.3, 135.7, 135.6, 134.9 (CH), 134.6 (CH), 134.5 (CH), 134.3 (CH), 133.7, 133.6, 133.1, 133.0, 132.9, 132.6, 132.4 (CH), 132.0, 131.9, 131.6 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.3 (CH), 130.3 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8, 128.0, 127.5, 127.5, 126.6 (CH), 126.3, 126.2, 126.0 (CH), 125.9, 124.9 (CH), 124.1, 122.8 (CH), 122.5 (CH), 122.4 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 119.4, 119.2, 115.7, 107.2, 107.0, 102.2, 100.1 (CH), 35.4, 35.00, 34.95, 31.9, 31.74 (CH_3), 31.66 (CH_3), 31.61 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{136}H_{138}N_{11}Ni_2O_2Pd_2S_3$ ($[M + H]^+$) 2380.692; found 2380.758.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 360 nm (0.40), 389 (0.45), 412 (0.60), 535 (1.00), 652 (0.15), 714 (0.40), 818 (0.10), 914 (0.25).

Synthesis of T-2



Chemical Formula: $C_{200}H_{204}N_{16}Ni_3Pd_2S_4$
Exact Mass: 3343,15
Molecular Weight: 3349,05

A solution of **M-1d** (38 mg, 30 mmol, 2 eq), in distilled toluene (15 mL) was added dropwise over a period of 2 h to a solution of **M-3c** (15 mg, 15 μmol, 1 eq) in toluene (15 mL) at 70 °C under argon. The mixture was stirred at 70 °C under argon for an additional hour, cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, 150 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (8:2) as eluent) afforded the title compound (32 mg, 9.6 μmol, 64%).

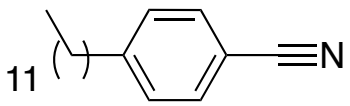
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, 50 °C): δ_H (ppm) = 9.33 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.29 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.02 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.85 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.63 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.48 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.44 (s, 2H, NH), 8.42 - 8.32 (m, 4H, 2H_{pyrr}, 2H_{cyclPh}), 8.29 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 8.26 - 8.22 (m, 6H, 2NH, 2$H_{Ar\text{-}para}$, 2H_{pyrr}), 8.21 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.14 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.06 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.94 - 7.86 (m, 4H, H_{cyclPh}), 7.86 - 7.78 (m, 4H, H_{cyclPh}), 7.66 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 7.62 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar\text{-}para}$), 1.77 (s, 18H, CH_3 *t*-Bu), 1.50 - 1.40 (s, 126H, CH_3 *t*-Bu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.1, 163.9, 155.7, 155.6, 152.3, 152.2, 149.3, 149.2, 146.4, 143.5, 143.1, 141.4, 141.3, 139.5, 139.3, 139.3, 138.7, 138.5, 137.9, 136.2, 135.7, 134.9 (CH), 134.6 (CH), 134.5 (CH), 133.7, 133.6, 133.1, 133.0, 132.6, 132.4 (CH), 132.0, 131.4 (CH), 131.0 (CH), 130.8 (CH), 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.4, 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.0, 127.5 (CH), 126.3 (CH), 126.2, 126.0 (CH), 125.9, 125.0 (CH), 124.1, 122.8 (CH), 122.5 (CH), 121.5 (CH), 119.3, 115.7, 107.1, 102.2, 35.4, 35.01, 34.96, 32.0 (CH_3), 31.76 (CH_3), 31.68 (CH_3), 31.63 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{200}H_{205}N_{16}Ni_3Pd_2S_4$ ($[M + H]^+$) 3344.158; found 3344.228.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 391 nm (ε = 103700 L.cm^{-1}.mol^{-1}), 445 (142900), 472 (112000 sh), 517 (124400 sh), 547 (223500), 653 (47300), 723 (87500), 831 (13700), 933 (37400).

Synthesis of the intermediate 4-dodecyl-benzonitrile



Chemical Formula: $C_{19}H_{29}N$
Exact Mass: 271,23
Molecular Weight: 271,44

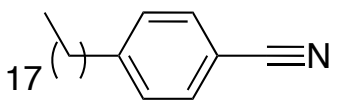
A 500 mL-three-necked round-bottomed flask previously oven-dried was flushed with argon and charged with 4-chlorobenzonitrile (2.01 g, 14.6 mmol), $Fe(acac)_3$ (0.3 g, 0.85 mmol), freshly distilled THF (80 mL) and NMP freshly distilled over CaH_2 (5 mL). The flask was immerged in an ice bath and dodecylmagnesium bromide (18.3 mL, 18.3 mmol, 1 M in Et_2O) was quickly added with a syringe. The colour of the mixture immediately turned from orange-red to black-violet. The ice bath was removed and the mixture was stirred for additional 15 min at r.t. Et_2O (30 mL), followed by aqueous HCl (50 mL, 1 M) were added to the mixture. The aqueous phase was separated and extracted with Et_2O (50 mL). The combined organic phases were washed with a saturated aqueous $NaHCO_3$ solution (80 mL) followed by water (2 x 100 mL). The brownish organic phase was dried over Na_2SO_4. Filtration followed by evaporation of the solvent under reduced pressure afforded a brownish solid. Purification by column chromatography (silica gel, 350 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4)) was carried out. Evaporation of the solvents under vacuum afforded the title compound (3.27 g, 12.0 mmol, 83%) as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.52 (d, 2H, J = 7.7 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.23 (d, 2H, J =7.7 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.62 (t, 2H, J = 7.7 Hz, CH_2 alkyl), 1.57 (m, 2H, CH_2 alkyl), 1.25 (m, 18H, CH_2 alkyl), 0.84 (t, 3H, J = 6.8 Hz, CH_3 alkyl).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 148.7, 132.1 (CH), 129.2 (CH), 119.3, 109.2, 36.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.0 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.2 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{19}H_{30}N$ ($[M + H]^+$) 272.2373; found 272.2372.

Synthesis of the intermediate 4-octadecyl-benzonitrile



Chemical Formula: $C_{25}H_{41}N$
Exact Mass: 355,32
Molecular Weight: 355,60

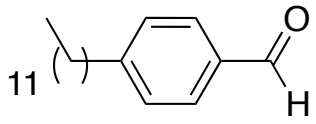
A 100 mL-two-necked round-bottomed flask previously dried at 110 °C was flushed with argon and charged with magnesium turnings (0.6 g, 25 mmol), 1,2-dibromoethane (0.3 mL) and freshly distilled THF (6 mL). A solution of 1-bromooctadecane (5.0 g, 18 mmol) in THF (30 mL) was added *via* an addition funnel over 20 min. After completion of the addition, the mixture was refluxed for 20 min. The mixture was cooled to r.t. In the meantime, a 500 mL-three-necked round-bottomed flask previously dried at 110 °C was flushed with argon and charged with 4-chlorobenzonitrile (1.98 g, 14.4 mmol) $Fe(acac)_3$ (0.2 g, 0.85 mmol), freshly distilled THF (80 mL) and NMP freshly distilled over CaH_2 (5 mL). The flask was immerged in an ice bath and the octadecylmagnesium bromide solution previously prepared was quickly added with a syringe. The colour of the mixture immediately turned from orange-red to black-violet. The ice bath was removed after one min and the mixture was stirred for additionnal 30 min at r.t.. Et_2O (60 mL) followed by aqueous HCl (50 mL, 1 M) were added to the mixture and the color turned green. The aqueous phase was separated and extracted with Et_2O (60 mL). The organic phases were combined and washed with a saturated aqueous $NaHCO_3$ solution (100 mL) followed by water (2 x 100 mL). The brownish organic phase was dried over Na_2SO_4. Filtration followed by evaporation of the solvent under reduced pressure afforded a brownish solid. Purification by column chromatography through silica gel (350 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4)) was carried out. Evaporation of the solvents afforded the title compound (1.72 g, 4.8 mmol, 33%) as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.54 (d, 2H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.25 (d, 2H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.62 (t, 2H, J = 7.8 Hz, CH_2 alkyl); 1.59 (m, 2H, J = 7.2 Hz, CH_2 alkyl), 1.23 (m, 30H, CH_2 alkyl), 0.84 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH_3 alkyl).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 148.7, 132.1 (CH), 129.2 (CH), 119.3 (CH_2), 109.46 (CH_2), 36.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.0 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{25}H_{41}NNa$ ($[M + Na]^+$) 378.3131; found 378.3154.

Synthesis of intermediate 4-dodecyl-benzaldehyde

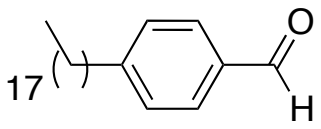


Chemical Formula: $C_{19}H_{30}O$
Exact Mass: 274,23
Molecular Weight: 274,44

A solution of 4-dodecylbenzonitrile (1.2 g, 4.40 mmol, 1 eq) in freshly distilled toluene (10 mL) was added dropwise to a solution of Dibal-H (4.6 mL, 1 M in THF, 4.6 mmol, 1 eq) in freshly distilled toluene (5 mL) at 0 °C. The mixture was stirred for 1 hour at 0 °C under argon. At 0 °C, a mixture of toluene/methanol (20 mL, 1:1) was added, followed by HCl (aq, 2 M, 20 mL). This mixture was stirred for additional 2 h at r.t. The mixture was filtered through celite. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with ether (2 x 50 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4. The solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 500 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4)) afforded the title compound (1.01 g, 3.7 mmol, 84%) as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.89 (s, 1H, CHO), 7.71 (d, 2H, J = 7.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.25 (d, 2H, J = 7.8 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.60 (t, 2H, J = 7.9 Hz, CH_2 alkyl), 1.56 (m, 2H, CH_2 alkyl), 1.23 (m, 18H, CH_2 alkyl), 0.80 (t, 3H, J = 6.8 Hz, CH_3 alkyl).

Synthesis of the intermediate 4-octadecyl-benzaldehyde



Chemical Formula: $C_{25}H_{42}O$
Exact Mass: 358,32
Molecular Weight: 358,60

A solution 4-dodecylbenzonitrile (3.4 g, 9.6 mmol, 1 eq) in freshly distilled toluene (25 mL) was added dropwise to a solution of Dibal-H (10 mL, 1 M in THF, 10 mmol, 1 eq) in toluene (15 mL) at 0 °C. The mixture was stirred for 1 hour at 0 °C under argon. At 0 °C, a mixture of toluene/methanol (20 mL, 1:1) was added, followed by aqueous HCl (2 M, 30 mL) at 0 °C. The mixture was stirred for additional 2 h at r.t. The mixture was filtered through celite. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with ether (2 x 50 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4. The solvents were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 500 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4)) afforded the title compound (2.69 g, 7.5 mmol, 78%) as a white solid.

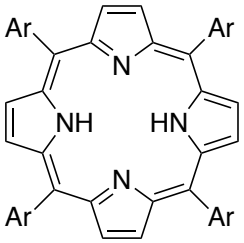
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.97 (s, 1H, CHO), 7.80 (d, 2H, J = 7.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.34 (d, 2H, J = 7.8 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.68 (t, 2H, J = 8.5 Hz, CH_2 alkyl), 1.64 (m, 2H, CH_2 alkyl), 1.31 (m, 30H, CH_2 alkyl), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz, CH_3 alkyl).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{25}H_{43}O$ ($[M + H]^+$) 359.3308; found 359.3292.

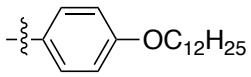
Synthesis of M-4, M-5, M-6 and M-7 (a and b)

M-4a, **M-5a**, **M-6a** and **M-7a** were obtained following general procedure **A**.

Following general procedure **C** and using **M-4a**, **M-5a**, **M-6a** and **M-7a**, nickel(II) porphyrins were obtained. Mono-crystals suitable for X-Ray diffraction analysis were obtained for **M-4a**, **M-4b**, **M-5a** and **M-5b**.

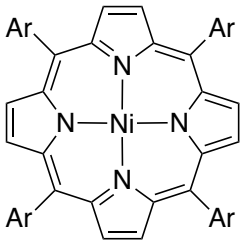


Chemical Formula: $C_{92}H_{126}N_4O_4$
Exact Mass: 1350,978
Molecular Weight: 1352,044

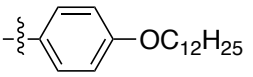
Ar = 

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{92}H_{127}N_4O_4$ ($[M + H]^+$) 1351.9852; found 1351.9815.

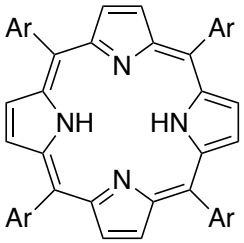
Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{104}H_{136}Cl_2N_4O_4$, M = 1577.06 g.mol^{-1}, 0.48 x 0.20 x 0.08, monoclinic, space group P, 21/c, *a* = 24.3009 (9) Å, *b* = 19.0301 (8) Å, *c* = 9.9954 (5) Å, α = 90.0°, β = 91.047° (3), γ = 90.0°, V = 4621.6 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 2.949 < θ < 66.884, 42101 reflections measured, 8130 unique reflections, R_1 = 0.0862, *w*R_2 = 0.2197, GoF = 1.036.



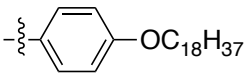
Chemical Formula: $C_{92}H_{124}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1406,898
Molecular Weight: 1408,721

Ar = 

Crystal data: From $CHCl_3$-MeOH, $C_{94}H_{126}Cl_6N_4NiO_4$, M = 1647.39 g.mol^{-1}, 0.30 x 0.20 x 0.10, monoclinic, space group P, 21/c, *a* = 23.0333 (7) Å, *b* = 18.7744 (6) Å, *c* = 10.3301 (3) Å, α = 90.0°, β = 90.054° (2), γ = 90.0°, V = 4467.1 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 1.918 < θ < 66.636, 36104 reflections measured, 7807 unique reflections, R_1 = 0.0663, *w*R_2 = 0.1793, GoF = 1.034.



Chemical Formula: $C_{116}H_{174}N_4O_4$
Exact Mass: 1687,354
Molecular Weight: 1688,692

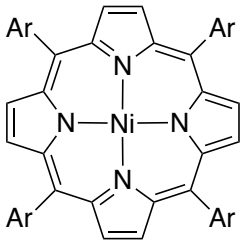
Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.89 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.52 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 8.48 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.13 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.52 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.32 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 3.30 - 2.46 (m, 8H, OCH_2), 2.24 - 1.83 (m, 8H, CH_2), 1.51 - 1.06 (m, 120H, CH_2), 0.90 (m, 12H, CH_3), -2.72 (s, 2H, NH).

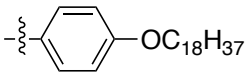
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 161.1, 159.0, 146.3, 140.3 (CH), 135.6 (CH), 134.5, 119.8, 114.5 (CH), 112.7 (CH), 68.4 (CH_2), 31.95 (CH_2), 31.94 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.57 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.38 (CH_2), 26.3 (CH_2), 22.72 (CH_2), 22.71 (CH_2), 14.1 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{116}H_{175}N_4O_4$ ($[M + H]^+$) 1688.3608; found 1688.3599.

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{128}H_{184}Cl_2N_4O_4$, M = 1913.68 g.mol^{-1}, 0.45 x 0.30 x 0.12, monoclinic, space group P, 21/c, *a* = 29.7376 (5) Å, *b* = 19.9238 (4) Å, *c* = 9.7265 (2) Å, α = 90.0°, β = 98.5940° (10), γ = 90.0°, V = 5698.11 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 2.679 < θ < 66.777, 47977 reflections measured, 10051 unique reflections, R_1 = 0.0812, *w*R_2 = 0.2153, GoF = 1.051.



Chemical Formula: $C_{116}H_{172}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1743,273
Molecular Weight: 1745,369

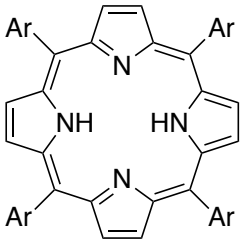
Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.78 (s, 8H, H_{pyrr}), 7.92 (d, 8H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.22 (d, 7H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.20 (t, 8H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.15 - 1.72 (m, 8H, CH_2), 1.53 - 1.15 (m, 120H, CH_2), 0.90 (t, 12H, J = 6.8 Hz, CH_3).

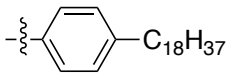
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): extremely low solubility (only CH and CH_3 were observed) δ_C (ppm) = 134.7 (CH), 132.0 (CH), 112.2 (CH), 68.29 (CH_2), 31.94 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.49 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.23 (CH_2), 22.70 (CH_2), 14.13 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{116}H_{172}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1743.2727; found 1743.2127.

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{128}H_{182}Cl_2N_4NiO_4$, M = 1970.38 g.mol^{-1}, 0.35 x 0.22 x 0.15, monoclinic, space group P, 21/c, *a* = 31.0096 (11) Å, *b* = 18.9394 (6) Å, *c* = 9.8972 (3) Å, α = 90.0°, β = 98.865° (2), γ = 90.0°, V = 5743.2 Å^3, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 4.888 < θ < 66.776, 55073 reflections measured, 10103 unique reflections, R_1 = 0.0999, *w*R_2 = 0.2651, GoF = 1.031.



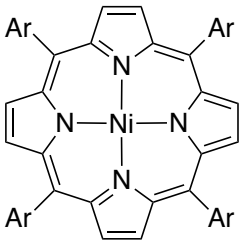
Chemical Formula: $C_{116}H_{174}N_4$
Exact Mass: 1623,374
Molecular Weight: 1624,696

Ar = 

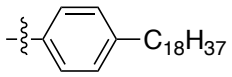
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.88 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.55 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.52 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 8.14 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.82 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.57 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 3.30 - 2.46 (m, 8H, CH_2), 2.24 - 1.83 (m, 8H, CH_2), 1.51 - 1.06 (m, 120H, CH_2), 0.90 (m, 12H, CH_3), -2.73 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 146.1, 142.3, 139.0 (CH), 139.5, 134.6 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 36.0 (CH_2), 31.95 (CH_2), 31.93 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.77 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.37 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{116}H_{175}N_4$ ($[M + H]^+$) 1624.3811; found 1624.3755.



Chemical Formula: $C_{116}H_{172}N_4Ni$
Exact Mass: 1679,294
Molecular Weight: 1681,373

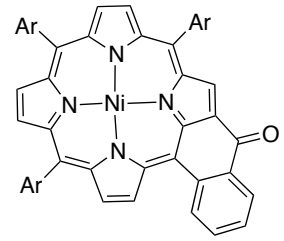
Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.77 (s, 8H, H_{pyrr}), 7.92 (d, 8H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.50 (d, 8H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.91 (m, 8H, CH_2), 2.12 - 1.74 (m, 8H, CH_2), 1.44 - 1.04 (m, 120H, CH_2), 1.03 - 0.77 (m, 12H, CH_3)

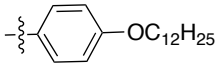
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 142.7, 142.4, 133.7 (CH), 132.1 (CH), 126.9 (CH), 35.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.57 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.13 (CH_3.

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{116}H_{173}N_4Ni$ ($[M + H]^+$) 1680.3008; found 1680.2942.

Synthesis of the intermediate ketone



Chemical Formula: $C_{81}H_{98}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1248,69
Molecular Weight: 1250,36

Ar = 

The nickel(II)porphyrin bearing one ester group was obtained following general procedure **A** and **C**. Following general procedure **D** and using, the nickel(II)porphyrin bearing one ester group (150 mg, 0.12 mmol), LiOH (150 mg, 3.6 mmol), dioxane/water (105 mL, 100:5), toluene (100 mL), oxalyl chloride (5 mL, 58 mmol) and tin(IV) tetrachloride (1mL, 8 mmol), the title compound (127 mg, 0.102 mmol, 87%) was obtained as a green solid.

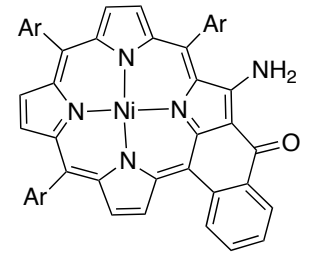
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.19 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.17 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.67 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.52 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.49 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.45 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.41 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.94 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.77 - 7.81 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.68 (ddd, 1H, J = 7.6 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (ddd, 1H, J = 7.6 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.15 - 7.19 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.18 (m, 6H, O-CH_2), 1.92 (m, 6H, CH_2), 1.57 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.48 (m, 48H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.6, 159.4, 159.2, 159.1, 145.6, 145.1, 144.1, 143.6, 143.2, 141.1, 140.7, 139.6, 139.4, 135.5, 135.3 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 134.3 (CH), 134.2 (CH), 133.7 (CH), 133.2 (CH), 132.9 (CH), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 131.8 (CH), 131.7, 131.1, 129.2 (CH), 127.4 (CH), 125.4, 121.5, 118.6, 113.3 (CH), 113.2 (CH), 108.6, 68.34 (CH_2), 68.31 (CH_2), 68.28 (CH_2), 31.97 (CH_2), 31.96 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.40 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 22.74 (CH_2), 14.18 (CH_3).

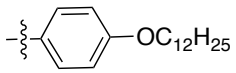
Elem. Anal. Calc. for $C_{81}H_{98}N_4NiO_4.H_2O$: C 76.70, H 7.95, N 4.42; found: C 76.34, H 8.16, N 4.27.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 466 nm (ε = 108000 L.cm^{-1}.mol^{-1}), 650 (15000), 690 (9500 sh).

Synthesis of M-8a



Chemical Formula: $C_{81}H_{99}N_5NiO_4$
Exact Mass: 1263,71
Molecular Weight: 1265,38

Ar = 

Following general procedure **F** and using the intermediate ketone (223 mg, 0.178 mmol), NaOH (900 mg, 22.5 mmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (180 mg, 2.1 mmol), and toluene/ethanol (132 mL, 10:1), **M-8a** (210 mg, 0.166 mmol, 92%) was obtained.

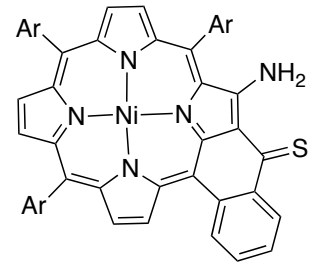
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.15 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.71 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.6 (very broad, 1H, NH), 8.54 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.48 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.32 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.81 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.78 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.72 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.50 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.25 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.16 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.15 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.45 (very broad, 1H, NH), 4.18 (m, 6H, O-CH_2), 1.90 - 1.96 (m, 6H, CH_2), 1.56-1.60 (m, 6H, CH_2), 1.26 -1.47 (m, 48H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.9, 160.2, 159.9, 159.1, 159.0, 144.5, 143.9, 142.4, 141.5, 141.4, 141.1, 140.7, 139.3, 135.1 (CH), 134.8 (CH), 134.5 (CH), 134.2 (CH), 133.4, 132.4 (CH), 132.0 (CH), 131.9, 131.6 (CH), 131.4 (CH), 130.9 (CH), 129.4 (CH), 129.3, 129.2, 127.2 (CH), 126.2 (CH), 123.4, 119.5, 119.3, 115.0 (CH), 113.2 (CH), 113.1 (CH), 112.0, 102.6, 68.4 (CH_2), 68.28 (CH_2), 63.26 (CH_2), 31.97 (CH_2), 31.96 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.4 (CH_2)1, 29.40 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 26.19 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

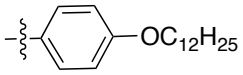
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{81}H_{100}N_5NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1264.7123; found 1264.7080.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 464 nm (ε = 65000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 598 (7900), 650 (13600).

Synthesis of M-8c



Chemical Formula: $C_{81}H_{99}N_5NiO_3S$
Exact Mass: 1279,68
Molecular Weight: 1281,44

Ar = 

Following general procedure **H** and using **M-8a** (200 mg, 0.158 mmol), Lawesson's reagent (100 mg, 1.75 mmol) and benzene (100 mL), **M-8c** (192 mg, 0.15 mmol, 95%) was obtained as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 12.27 (d, 1H, J = 4.8 Hz, NH), 9.09 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 9.08 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.66 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.42 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.36 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.26 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.23 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 - 7.80 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.70 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.50 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.25 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.16 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.13 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6.28 (d, 1H, J = 4.8 Hz, NH), 4.17 (m, 6H, O-CH_2), 1.90 - 1.96 (m, 6H, CH_2), 1.56 - 1.60 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.47 (m, 48H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

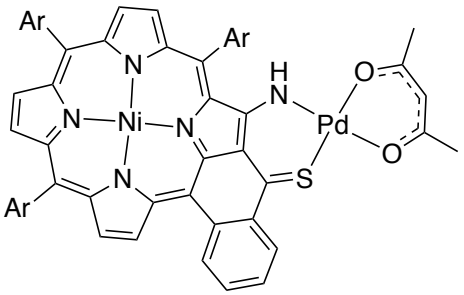
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.5, 164.1, 160.0, 159.2, 159.1, 144.4, 144.3, 142.9, 141.7, 141.2, 140.4, 138.9, 136.7, 134.8 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 134.1 (CH), 132.2 (CH), 131.9 (CH), 131.8, 131.7 (CH), 131.6, 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.3 (CH), 130.0, 129.2, 128.9, 125.9 (CH), 124.0, 122.7, 120.7, 118.8, 115.4 (CH), 113.2 (CH), 113.1 (CH), 103.8, 68.4 (CH_2), 68.3 (CH_2), 68.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.36 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 22.74 (CH_2), 22.73 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for $C_{81}H_{100}N_5NiO_3S$ ($[M + H]^+$) 1280.689; found 1280.690.

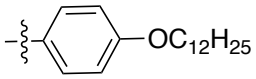
Elem. Anal. Calc. for $C_{81}H_{99}N_5NiO_3S$: C 75.92, H 7.79, N 5.47; found: C 75.69, H 7.92, N 5.30.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 426 nm (ε = 62500 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 496 (89000), 688 (22900).

Synthesis of M-8d



Chemical Formula: $C_{86}H_{105}N_5NiO_5PdS$
Exact Mass: 1483,62
Molecular Weight: 1485,96

Ar = 

Under argon, a solution of **M-8c** (50 mg, 39 μmol) in 1,2-dichloroethane (100 mL) was added dropwise over a period of 3 h to a solution of $Pd(acac)_2$ (238 mg, 720 mmol, 20 eq) in 1,2-dichloroethane (200 mL) at 60 °C. After cooling and evaporation of the solvent, two compounds were isolated after purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2 (7:3)). **D-7** (18 mg, 6.8 μmol, 34%) and **M-8d** (23 mg, 15.5 μmol, 40%) were respectively obtained after precipitaton from hexane/CH_2Cl_2/methanol.

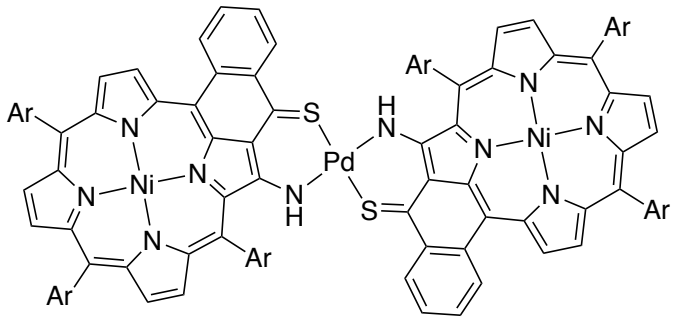
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 50 °C): δ_H (ppm) = 9.17 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.00 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.62 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.32 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.31 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.29 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.17 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.04 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.04 (s, 1H, NH), 7.80 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.79 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.75 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.66 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.58 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.25 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.17 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.13 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.41 (s, 1H, CH acac), 4.15 (m, 6H, O-CH_2), 2.09 (s, 3H, CH_3 acac), 2.07 (s, 3H, CH_3 acac), 1.88 - 1.95 (m, 6H, CH_2), 1.55 - 1.60 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.47 (m, 48H, CH_2), 0.88 - 0.91 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 186.5, 186.4, 164.5, 160.0, 159.2, 153.7, 146.5, 143.7, 143.3, 141.6, 140.0, 138.95, 138.9, 134.8 (CH), 134.4 (CH), 134.2 (CH), 133.9 (CH), 133.9 (CH), 133.4, 133.0, 132.7 (CH), 132.2 (CH), 131.8, 131.4, 130.9 (CH), 130.6 (CH), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.7, 128.5 (CH), 125.6 (CH), 124.6, 122.9, 115.5 (CH), 114.6, 113.3 (CH), 113.2 (CH), 102.4, 100.3 (CH), 68.29 (CH_2), 68.25 (CH_2), 68.1 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.50 (CH_2), 29.49 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.38 (CH_2), 26.9 (CH_3), 26.5 (CH_3), 26.3 (CH_2), 26.19 (CH_2), 26.18 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

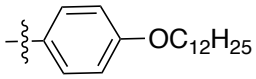
MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{86}H_{106}N_5NiO_5PdS$ ($[M + H]^+$) 1484.632; found 1484.659.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 356 nm (0.4 sh), 390 (sh, 0.53), 410 (sh, 0.59), 434 (1.00), 467 (0.69), 497 (0.82), 648 (0.20), 672 (0.23), 704 nm (0.33).

Synthesis of D-7



Chemical Formula: $C_{162}H_{196}N_{10}Ni_2O_6PdS_2$
Exact Mass: 2663,252
Molecular Weight: 2667,341

Ar = 

A solution of porphyrin **M-8c** (60 mg, 46.8 μmol) and $Pd(acac)_2$ (7 mg, 23 μmol) in 1,2-dichloroethane was heated for 2 h at 80 °C under argon. After cooling and evaporation of the solvent, the solid residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2, (7:3)). The ^1H NMR spectrum revealed the presence of two dimeric compounds (**D-6** + **D-7**). This mixture of isomers was isolated in "80% yield". A solution of this mixture (40 mg) in dichloroethane (30 mL) was then refluxed overnight under argon. After cooling and evaporation of the solvent, the solid residue was recrystallized from hexane and methanol. The pure compound **D-7** (35 mg, 13.3 μmol, 56%) was isolated from the mixture of isomers.

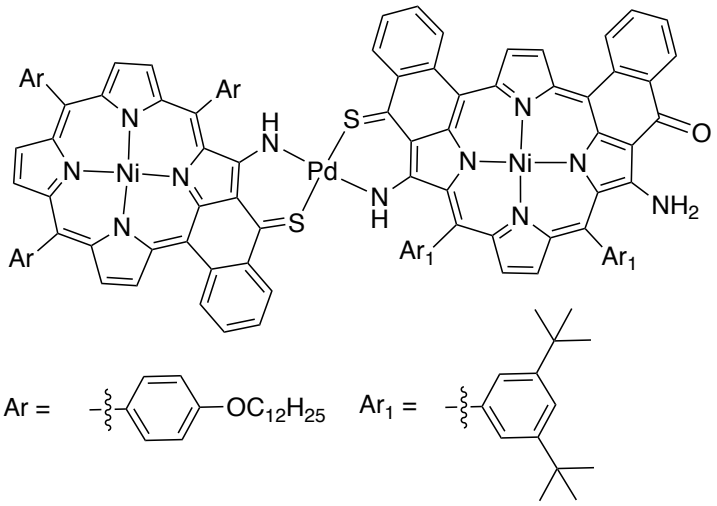
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 50 °C): δ_H (ppm) = 9.21 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.98 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.60 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.44 (s, 2H, NH), 8.30 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.30 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.16 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.05 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.81 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.81 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.76 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.75 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.73 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.51 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.17 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.13 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.29 (t, 4H, J = 6.8 Hz, O-CH_2), 4.16 (m, 8H, O-CH_2), 1.90 - 1.98 (m, 12H, CH_2), 1.21 - 1.60 (m, 108H, CH_2), 0.87 - 0.91 (m, 12H, CH_3), 0.83 (t, 6H, J = 7.0 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.0, 160.7, 159.1, 155.6, 146.8, 143.6, 143.3, 141.6, 140.0, 139.4, 138.8, 134.5 (CH), 134.2 (CH), 134.1, 133.9 (CH), 133.2 (CH), 132.3, 132.1, 131.9, 131.8, 130.9 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.0, 128.7, 128.6 (CH), 126.2, 125.4 (CH), 124.5, 124.41, 124.4, 122.7, 116.0 (CH), 114.6, 113.25 (CH), 113.16 (CH), 102.4, 68.6 (CH_2), 68.3 (CH_2), 68.2 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.64 (CH_2), 29.61 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.34 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.19 (CH_2), 26.1 (CH_2), 22.72 (CH_2), 22.66 (CH_2), 14.15 (CH_2), 14.11 (CH_3).

ESI-TOF (*m/z*): Calcd for $C_{162}H_{196}N_{10}Ni_2O_6PdS_2$ ($M^{\bullet+}$) 2663.252; found 2663.153.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 350 nm (ε = 48000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ sh), 401 (92100), 450 (110000), 480 (87000), 520 (145000), 658 (35000), 690 (31000), 730 (32000).

Synthesis of D-8a



Chemical Formula: $C_{143}H_{155}N_{11}Ni_2O_4PdS_2$
Exact Mass: 2375,945
Molecular Weight: 2379,813

A solution of **M-8c** (70 mg, 55 μmol), **M-2b** (54 mg, 55 μmol), and $Pd(acac)_2$ (16.6 mg, 55 μmol) in 1,2-dichloroethane was heated for 2 h at 80 °C under argon. After cooling and evaporation of the solvent, the mixture was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2/toluene (45:45:10)). Several dimers were isolated after crystallization from hexane/CH_2Cl_2/methanol: the mixture of dimers **D-6** and **D-7** (30 mg, 11 μmol, 20%), dimer **D-8a** (60 mg, 25 μmol, 45%) and dimer **D-1a** (22 mg, 11 μmol, 19%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.27 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.22 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.17 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.15 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.01 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.63 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.53 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.44 (s, 1H, NH), 8.33 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.26 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.23 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.22 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar1\text{-}para}$), 8.14 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.12 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.08 (s, 1H, NH), 8.06 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.00 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.67 - 7.89 (m, 13H, $1H_{Ar1\text{-}para}$, $1H_{pyrr}$, $5H_{cyclPh}$, $6H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.57 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.51 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.17 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.13 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.29 (t, 2H, J = 7.0 Hz, O-CH_2 alkoxy), 4.16 (t, 2H, J = 7 Hz, O-CH_2 alkoxy), 4.14 (t, 2H, J = 7 Hz, O-CH_2 alkoxy), 1.89 - 1.99 (m, 6H, CH_2 alkoxy), 1.28 - 1.57 (m, 90H, 36H CH_3 *t*-Bu, 54H -CH_2 alkoxy), 0.89 - 0.91 (m, 6H, -CH_3 alkoxy), 0.85 (t, 3H, J = 7.0 Hz, -CH_3 alkoxy).

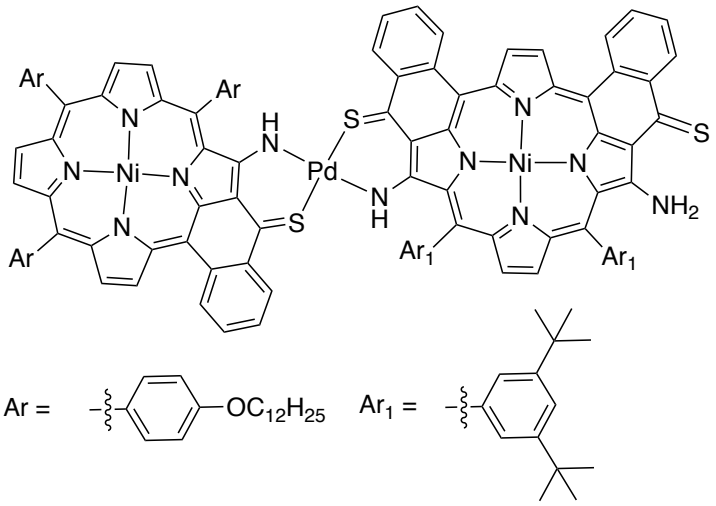
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 166.0, 165.5, 163.0, 160.8, 159.2, 159.1, 158.0, 157.0, 155.7, 152.4, 152.0, 146.9, 143.7, 143.3, 141.7, 141.5, 141.2, 141.0, 140.0, 139.6, 139.4, 138.9, 138.4, 137.6, 136.0, 135.7, 134.8 (CH), 134.7 (CH), 134.5 (CH), 134.2 (CH), 134.1, 133.9 (CH), 133.7 (CH), 133.5 (CH), 133.2 (CH), 132.7, 132.2 (CH), 132.1, 131.9, 131.8, 131.6 (CH), 130.9 (CH), 130.5 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8, 128.7 (CH), 128.6 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.2, 125.0 (CH), 124.6, 122.8, 122.7 (CH), 122.6 (CH), 120.1, 116.1 (CH), 114.7, 113.3

(CH), 113.2 (CH), 111.4, 106.6, 103.1, 102.2, 96.1, 68.7 (CH_2), 68.3 (CH_2), 68.2 (CH_2), 53.4, 50.9, 35.4, 35.2, 31.95 (CH_2), 31.93, 31.7 (CH_3), 31.5 (CH_3), 29.75 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.57 (CH_2), 29.50 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.20 (CH_2), 26.19 (CH_2), 26.1 (CH_2), 22.72 (CH_2), 22.69 (CH_2), 14.15 (CH_3), 14.13 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{143}H_{156}N_{11}Ni_2O_4PdS_2$ ($[M + H]^+$) 2376.955; found 2376.968.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 405 nm (ε = 80000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 445 (87000), 478 (89700), 503 (84000), 575 (105000), 646 (38000), 682 (32000), 728 (29000), 799 (13700).

Synthesis of D-8c



Chemical Formula: $C_{143}H_{155}N_{11}Ni_2O_3PdS_3$
Exact Mass: 2391,922
Molecular Weight: 2395,874

A solution of **D-8a** (50 mg, 21 μmol) and Lawesson's reagent (48 mg, 0.12 mmol) in freshly distilled toluene (150 mL) was heated at 80 °C under argon for 1 h. After cooling, the mixture was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH_2Cl_2, (8:2)) and **D-8c** (28 mg, 12 μmol, 56%) was isolated together with recovered **D-8a** (8 mg, 3 μmol, 16%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.48 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 9.24 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.17 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.14 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 9.13 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.06 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.99 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.61 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (s, 1H, NH), 8.31 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.26 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.25 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.24 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.21 (t, 1H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar1\text{-}para}$), 8.13 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.09 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.08 (s, 1H, NH), 8.03 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.99 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.67 - 7.88 (m, 13H, $1H_{Ar1\text{-}para}$, $5H_{cyclPh}$, $6H_{Ar\text{-}ortho,}$ $1H_{pyrr}$), 7.55 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.49 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.15 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.11 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.77 (d, 1H, J = 5.0 Hz, NH), 4.27 (t, 2H, J = 6.5 Hz, O-CH_2 alkoxy), 4.15 (t, 2H, J = 6.5 Hz, O-CH_2 alkoxy), 4.12 (t, 2H, J = 6.5 Hz, O-CH_2 alkoxy), 1.87 - 1.96 (m, 6H, CH_2 alkoxy), 1.24 - 1.60 (m, 90H, 36H CH_3 *t*-Bu, 54H -CH_2 alkoxy), 0.85 - 0.89 (m, 6H, CH_3 alkoxy), 0.83 (t, 3H, J = 7.5 Hz, 3H, CH_3 alkoxy).

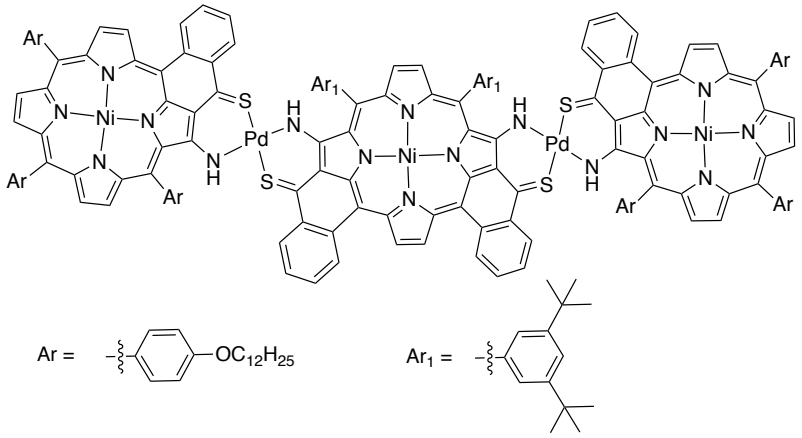
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.6, 166.0, 165.2, 161.9, 160.8, 159.2, 159.1, 157.1, 155.6, 152.4, 146.9, 144.1, 143.7, 143.3, 141.7, 140.8, 140.2, 140.0, 139.9, 139.4, 139.2, 138.9, 137.8, 137.1, 135.8, 135.6, 134.8 (CH), 134.7 (CH), 134.5 (CH), 134.3 (CH), 134.2 (CH), 134.0, 133.89 (CH), 133.86, 133.7 (CH), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 133.0, 132.8, 132.2 (CH), 132.1, 131.9, 131.8, 131.7, 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.5 (CH), 130.4, 129.8 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.8, 128.7 (CH), 128.5 (CH), 127.4, 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.4 (CH), 126.2, 126.1, 124.9 (CH), 124.8, 124.7, 122.9 (CH), 122.78, 122.76 (CH), 122.6, 120.6, 116.1 (CH), 114.7, 113.3 (CH), 113.2 (CH), 107.5, 103.9, 102.1, 68.7 (CH_2), 68.3 (CH_2), 68.2 (CH_2), 35.4, 35.3, 31.95 (CH_2), 31.93, 31.7 (CH_3), 31.5 (CH_3), 29.75

(CH_2), 29.72 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.57 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.50 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.20 (CH_2), 26.19 (CH_2), 26.09 (CH_2), 22.72 (CH_2), 22.69 (CH_2), 14.15 (CH_3), 14.13 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{143}H_{156}N_{11}Ni_2O_3PdS_3$ ($[M + H]^+$) 2392.932; found 2393.009.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 365 nm (ε = 67000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 403 (79000 sh), 425 (90000 sh), 443 (104000), 483 (81000), 509 (105000), 607 (98700), 658 (50200), 727 (36600), 840 (14400).

Synthesis of T-3



Chemical Formula: $C_{224}H_{252}N_{16}Ni_3O_6Pd_2S_4$
Exact Mass: 3775,49
Molecular Weight: 3781,68

A solution of **M-8d** (10 mg, 7 μmol) and **M-3c** (3.5 mg, 3.5 μmol) in 1,2-dichloroethane (20 mL) was heated at 60 °C under argon for 1 h. After cooling down to r.t. and evaporation of the solvent, purification by gel permeation chromatography (biobeads S-X1, CH_2Cl_2) afforded **T-3** (10 mg, 2.6 μmol, 77%).

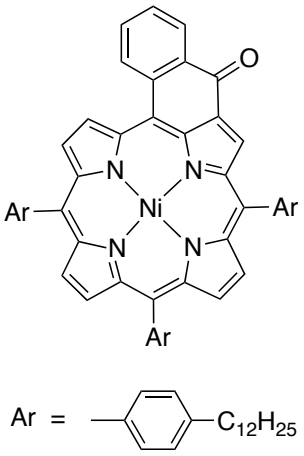
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 50 °C): δ_H (ppm) = 9.28 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.23 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.20 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 9.02 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.62 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.47 (s, 2H, NH), 8.35 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.34 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.30 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.24 (t, 2H, J = 1.5 Hz, $H_{Ar1\text{-}para}$), 8.17 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.03 (s, 2H, NH), 8.02 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.88 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.74 - 7.88 (m, 20H, 8H_{cyclPh}, 12$H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.52 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.18 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.14 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.32 (t, 4H, J = 7 Hz, O-CH_2 alkoxy), 4.17 (m, 8H, O-CH_2 alkoxy), 1.90 - 2.01 (m, 12H, CH_2 alkoxy), 1.27 - 1.57 (m, 144H, 36H *t*-Bu, 108H CH_2 alkoxy), 0.89 - 0.92 (m, 12H, CH_3 alkoxy), 0.86 (t, 6H, CH_3 alkoxy).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 166.0, 164.6, 160.8, 159.2, 159.1, 156.4, 155.8, 152.2, 146.9, 143.7, 143.3, 141.7, 140.0, 139.44, 139.38, 138.9, 137.6, 135.8, 134.7 (CH), 134.5 (CH), 134.2 (CH), 134.1, 133.9 (CH), 133.7, 133.2 (CH), 133.1, 132.1 (CH), 132.0, 131.8, 131.4, 130.9 (CH), 130.5 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 128.8, 128.7 (CH), 127.5, 126.6 (CH), 126.4, 126.2, 125.0, 124.6, 122.8 (CH), 121.3, 116.1, 114.6, 113.3 (CH), 113.2 (CH), 105.2, 102.2, 68.7 (CH_2), 68.29 (CH_2), 68.26 (CH_2), 35.4, 31.9 (CH_2), 31.7 (CH_3), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.58 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.2 (CH_2), 26.1 (CH_2), 22.72 (CH_2), 22.70 (CH_2), 14.1 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{224}H_{253}N_{16}Ni_3O_6Pd_2S_4$ ($[M + H]^+$) 3776.503; found 3776.300.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 405 nm (ε = 117000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 456 (144000), 480 (133000 sh), 514 (158600), 620 (99200), 680 (78000), 730 (61000), 812 (9700), 426 (62500), 913 (21000).

Synthesis of the intermediate ketone



Chemical Formula: $C_{81}H_{98}N_4NiO$
Exact Mass: 1200,71
Molecular Weight: 1202,36

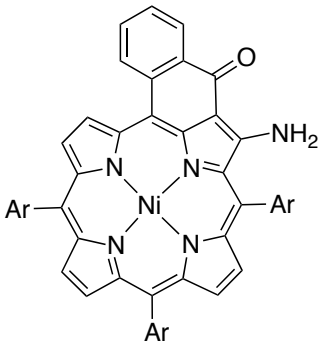
The nickel(II)porphyrin bearing one ester group (95 mg, 80 μmol) was obtained following general procedure **A**. Following general procedure **C** and **D** and using the nickel(II)-porphyrin bearing one ester group (95 mg, 80 μmol), $Ni(acac)_2$ (31 mg, 0.12 mmol), chlorobenzene (25 mL), LiOH (0.4 g), water (3 mL), dioxane (25 mL), oxalyl chloride (1.4 mL, 16 mmol), $SnCl_4$ (0.6 mL, 5.1 mmol) and toluene (100 mL), the title compound (50 mg, 42 μmol, 52%) was obtained as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.17 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.64 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.14 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.49 d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.46 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.90 (d, 1H, J = 7.7 Hz, H_{cyclPh}), 7.65 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.78 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.76 (d, 4H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.41 - 7,45 (m, 7H, $6H_{Ar\text{-}meta}$, $1H_{cyclPh}$), 2.81 - 2.86 (m, 6H, CH_2), 1.77 - 1.85 (m, 6H, CH_2), 1.24 - 1.51 (m, 54H, CH_2), 0.85 - 0.89 (m, 9H, CH_3).

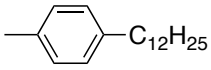
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.7, 145.4, 145.0, 143.9, 143.5, 143.1, 143.0, 142.9, 142.8, 141.2, 140.7, 139.7, 139.2, 136.9, 136.8, 136.2, 135.6, 135.4 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 133.8 (CH), 133.6, 133.6, 133.5 (CH), 133.5 (CH), 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.7 (CH), 132.6 (CH), 131.9 (CH), 129.3 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 125.7, 121.8, 119.0, 108.7, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.71 (CH_2), 31.66 (CH_2), 31.61 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.59 (CH_2), 29.46 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 322 nm (ε = 21900 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 382 (31400), 464 (103200), 646 (14200), 691 (7200 sh).

Synthesis of M-9a



Chemical Formula: $C_{81}H_{99}N_5NiO$
Exact Mass: 1215,72
Molecular Weight: 1217,38

Ar = 

Following general procedure **F** and using the intermediate ketone (44 mg, 37 μmol), NaOH (1g), toluene (25 mL), EtOH (2.5 mL) and 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (31 mg, 0.37 mmol), **M-9a** (35 mg, 29 μmol, 78%) was obtained as a green solid.

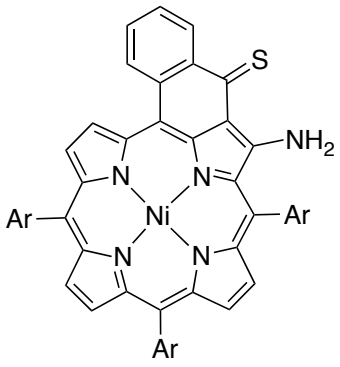
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.15 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.71 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.53 (m, 2H, $1H_{cyclPh}$, NH), 8.46 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.39 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.29 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 7.80 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.77 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.71 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.54 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.49 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.41 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.30 (s broad, 1H, NH), 2.80 - 2.88 (m, 6H, CH_2), 1.78 - 1.84 (m, 6H, CH_2), 1.27 - 1.50 (m, 54H, CH_2), 0.85 - 0.88 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.1, 160.2, 144.4, 143.5, 142.8, 142.7, 142.4, 141.3, 141.2, 141.0, 140.7, 139.3, 137.2, 137.1, 135.2 (CH), 134.9 (CH), 134.7, 133.5 (CH), 133.1 (CH), 132.4 (CH), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 129.1, 127.2 (CH), 127.2 (CH), 126.3 (CH), 123.7, 119.8, 119.7, 112.1, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.64 (CH_2), 29.58 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.46 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{81}H_{100}N_5NiO$ ($[M + H]^+$) 1216.7324; found 1216.7276.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 329 nm (ε = 19900 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 343 (20500), 368 (21500), 400 (23700), 460 (86400), 599 (8900), 650 (17700).

Synthesis of M-9c



Chemical Formula: $C_{81}H_{99}N_5NiS$
Exact Mass: 1231,70
Molecular Weight: 1233,44

Following general procedure **H** and using **M-9a** (20 mg, 16 μmol), Lawesson's reagent (40 mg, 0.1 mmol) and toluene (10 mL), **M-9c** (10 mg, 8.1 μmol, 50%) was obtained as a green solid.

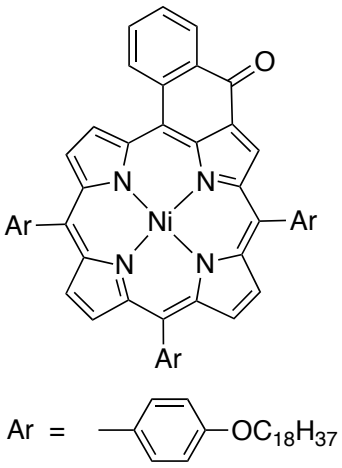
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 12.25 (d, 1H, J = 4.4 Hz, NH), 9.11 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 9.09 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 8.68 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8. 26 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.23 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.08 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.72 (ddd, 1H, J = 7.8 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.61 - 7.87 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.57 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.51 (ddd, 1H, J = 7.8 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.41 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6,17 (d, 1H, J = 4.4 Hz, NH), 2.80 - 2.88 (m, 6H, CH_2), 1.76 - 1.84 (m, 6H, CH_2), 1.24 - 1.49 (m, 54H, CH_2), 0.84 - 0.88 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.7, 164.2, 144.7, 144.2, 144.0, 142.9, 142.9, 142.8, 141.6, 141.1, 140.3, 139.0, 136.9, 136.9, 136.8, 135.1 (CH), 134.7 (CH), 134.7, 134.5, 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 129.9, 129.6 (CH), 129.4 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.0 (CH), 124.3, 122.8, 121.1, 119.2, 103.9, 36.00 (CH_2), 35.97 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.63 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.50, 29.45 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): calcd for $C_{81}H_{99}N_5NiS$ ($M^{\bullet+}$) 1231.6905; found 1231.6969.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 346 nm (ε = 27600 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$, sh), 388 (58100), 425 (65700), 471 (53700 sh), 494 (95400), 641 (13700 sh), 687 (24300).

Synthesis of the intermediate ketone



Chemical Formula: $C_{99}H_{134}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1500,98
Molecular Weight: 1502,84

The nickel(II)porphyrin bearing one ester group was obtained following general procedure **A** and **C**. Following general procedure **D,** and using the nickel(II)porphyrin bearing one ester group (2.5 g, 1.7 mmol), LiOH (3 g, excess), water (30 mL), dioxane (250 mL), oxalylchloride (12 mL, 140 mmol), toluene (300 mL) and $SnCl_4$ (1 mL, 8 mmol), the title compound (2.4 g, 1.6 mmol, 94%) was obtained as a green solid.

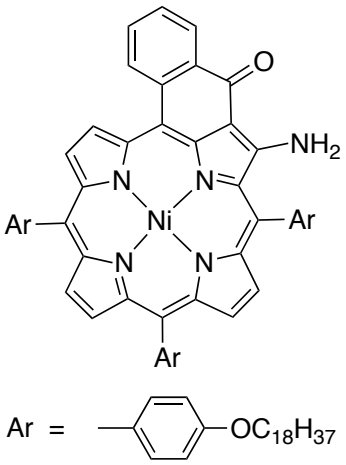
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 9.20 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 9.16 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.68 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.52 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.49 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.45 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.41 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 7.95 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.77 - 7.81 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.68 (ddd, 1H, J = 7.8 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (ddd, 1H, J = 7.8 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.15 - 7.19 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.18 (m, 6H, O-CH_2), 1.92 (m, 6H, CH_2), 1.57 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.48 (m, 84H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 182.6, 159.4, 159.2, 145.65, 145.2, 144.1, 143.7, 143.2, 141.2, 140.7, 139.7, 139.42, 135.6, 135.4 (CH), 134.6 (CH), 134.5 (CH), 134.4 (CH), 134.3 (CH), 133.7 (CH), 133.6 (CH), 133.2 (CH), 133.0 (CH), 132.6 (CH), 131.8 (CH), 131.7, 131.1, 129.3 (CH), 127.5 (CH), 125.5, 121.5, 118.7, 113.3, 113.2, 108.7, 68.34 (CH_2), 68.32 (CH_2), 68.29 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.9 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI -TOF (*m/z*): Calcd for $C_{99}H_{135}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1501.983; found 1501.500.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 325 nm (ε = 24800 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 386 (36100), 466 (120600), 648 (16700), 696 (9400 sh).

Synthesis of M-10a



Chemical Formula: $C_{99}H_{135}N_5NiO_4$
Exact Mass: 1515,99
Molecular Weight: 1517,86

Following general procedure **F** and using the intermediate ketone (1.5 g, 1.0 mmol), NaOH (3 g), toluene (150 mL), EtOH (15 mL) and 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (480 mg, 5.7 mmol), the title compound (1.3 g, 0.9 mmol, 85%) was obtained as a green solid.

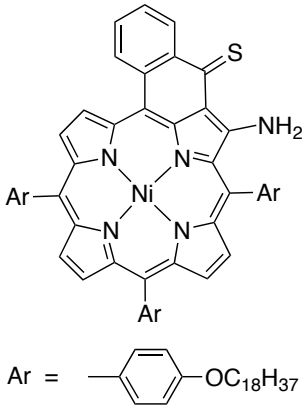
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 9.15 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.71 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.6 (very broad, 1H, NH), 8.53 (dd, 1H, J = 7.9 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.47 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.39 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (dd, 1H, J = 7.9 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.81 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.78 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.72 (ddd, 1H, J = 7.9 Hz, 7.9 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.50 (ddd, 1H, J = 7.9 Hz, 7.9 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.25 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.14 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.14 (d, 2H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.43 (very broad, 1H, NH), 4.18 (m, 6H, O-CH_2), 1.90 - 1.96 (m, 6H, CH_2), 1.56 - 1.60 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.47 (m, 84H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 180.9, 160.3, 159.9, 159.1, 159.1, 144.5, 143.9, 142.4, 141.5, 141.4, 141.2, 140.7, 139.3, 135.1 (CH), 134.8 (CH), 134.5 (CH), 134.2 (CH), 133.4, 132.4 (CH), 132.2 (CH), 132.1, 132.0, 131.7 (CH), 131.6 (CH), 131.4 (CH), 130.9 (CH), 129.4 (CH), 129.3, 129.17, 127.21 (CH), 126.2 (CH), 123.4, 119.5, 119.3, 115.0 (CH), 113.2 (CH), 113.1 (CH), 112.0, 102.6, 68.4 (CH_2), 68.29 (CH_2), 68.26 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 26.19 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI -TOF (*m/z*): Calcd for $C_{99}H_{135}N_5NiO_4$ ($M^{\bullet+}$) 1515.986; found 1515.911.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 334 nm (ε = 23300 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 398 (28900), 462 (98100), 602 (10400), 650 (20900).

Synthesis of M-10c



Chemical Formula: $C_{99}H_{135}N_5NiO_3S$
Exact Mass: 1531,96
Molecular Weight: 1533,92

Following general procedure **H**, and using **M-10a** (160 mg, 105 μmol), toluene (100 mL) and Lawesson's reagent (350 mg, 0.9 mmol), **M-10c** (148 mg, 96 μmol) was obtained as a green solid.

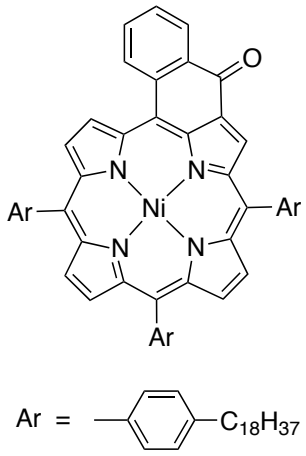
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 12.27 (d, 1H, J = 4.9 Hz, NH), 9.09 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 9.08 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.66 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.25 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.22 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (dd, 1H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 - 7.80 (s broad, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.70 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.50 (ddd, 1H, J = 8.0 Hz, 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.26 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.15 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.12 (d, 2H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6.27 (d, 1H, J = 4.9 Hz, NH), 4.17 (m, 6H, O-CH_2), 1.90 - 1.96 (m, 6H, CH_2), 1.56 - 1.60 (m, 6H, CH_2), 1.26 - 1.47 (m, 84H, CH_2), 0.88 - 0.92 (m, 9H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.6, 164.2, 160.1, 159.2, 159.2, 144.4, 144.3, 142.9, 141.7, 141.3, 140.5, 139.0, 136.7, 134.9 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 134.1 (CH), 132.3 (CH), 132.0 (CH), 131.8, 131.7, 131.7 (CH), 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (CH), 130.1, 129.2 (CH), 128.9, 125.9 (CH), 124.0, 122.8, 120.8, 118.8, 115.4 (CH), 113.2 (CH), 113.2 (CH), 103.8, 68.5 (CH_2), 68.29 (CH_2), 68.26 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.43 (CH), 29.39 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI -TOF (*m/z*): Calcd for $C_{99}H_{136}N_5NiO_3S$ ($[M + H]^+$) 1532.971; found 1532.831.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 389 nm (ε = 38000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ sh), 415 (44400 sh), 425 (48900), 474 (40000 sh), 495 (70800), 640 (9900 sh), 689 (18200).

Synthesis of the intermediate ketone



Chemical Formula: $C_{99}H_{134}N_4NiO$
Exact Mass: 1452,99
Molecular Weight: 1454,84

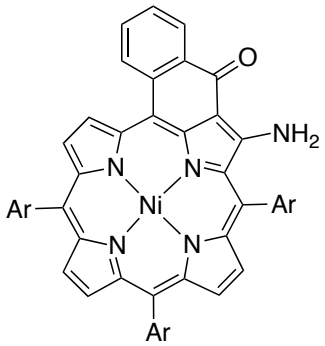
Following general procedure **C** and **D**, and using the nickel(II)porphyrin bearing one ester group (310 mg, 0.22 mmol) obtained following general procedure **A**, $Ni(acac)_2$ (84 mg, 0.32 mmol), chlorobenzene (80 mL), LiOH (0.75 g, excess), water (6 mL), dioxane (50 mL), toluene (100 mL), oxalyl chloride (3.7 mL, 43 mmol) and $SnCl_4$ (1.5 mL, 13 mmol), the title compound (288 mg, 0.20 mmol, 91%) was obtained as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.21 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.16 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.68 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.50 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.47 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.38 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.36 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.44 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.95 (d, 1H, J = 7.7 Hz, H_{cyclPh}), 7.79 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.77 (d, 4H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.68 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.42 - 7.46 (m, 7H, 6$H_{Ar\text{-}meta}$, 1H_{cyclPh}), 2.81 - 2.86 (m, 6H, CH_2), 1.77 - 1.86 (m, 6H, CH_2), 1.23 - 1.50 (m, 90H, CH_2), 0.85-0.88 (m, 9H, CH_3).

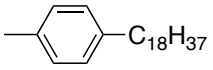
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.7, 145.5, 145.0, 143.9, 143.5, 143.1, 143.0, 142.9, 142.9, 141.2, 140.7, 139.7, 139.3, 136.9, 136.8, 136.2, 135.6, 135.4 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 133.8 (CH), 133.6, 133.5 (CH), 133.5 (CH), 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.7 (CH), 132.7 (CH), 131.9 (CH), 129.3 (CH), 127.5 (CH_2), 127.3 (CH), 125.8, 121.8, 119.0, 108.7, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.71 (CH_2), 31.66 (CH_2), 31.61 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.64 (CH_2), 29.59 (CH_2), 29.43 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 323 nm (ε = 25000 L.cm^{-1}.mol^{-1}), 382 (37500), 464 (130600), 647 (16000), 691 (7400 sh).

Synthesis of M-11a



Chemical Formula: $C_{99}H_{135}N_5NiO$
Exact Mass: 1468,00
Molecular Weight: 1469,86

Ar = 

Following general procedure **F** and using the intermediate ketone (277 mg, 0.19 mmol), NaOH (1 g, excess), toluene (100 mL), EtOH (10 mL) and 4-amino-4*H*,1,2,4-triazole (160 mg, 1.9 mmol), the title compound (241 mg, 0.16 mmol, 86%) was obtained as a green solid.

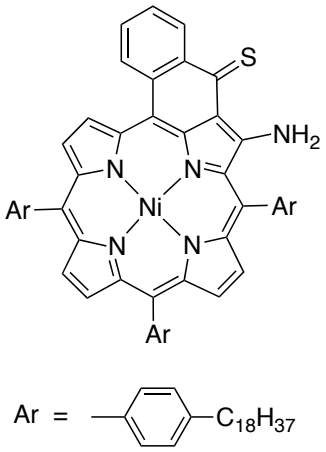
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.18 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.73 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.55 (m, 2H, 1H_{cyclPh} and NH), 8.48 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.41 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.32 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.31 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.13 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 7.82 (d, 2H, J = 7.4 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.79 (d, 2H, J = 7.4 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.72 (d, 2H, J = 7.4 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.74 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.57 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.52 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.46 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.43 (d, 2H, J = 7.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.33 (s broad, 1H, NH), 2.83 - 2.90 (m, 6H, CH_2), 1.78 - 1.86 (m, 6H, CH_2), 1.25 - 1.52 (m, 90H, CH_2), 0.87 (t, 9H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.1, 160.2, 143.5, 144.3, 142.8, 142.7, 142.4, 141.3, 141.2, 141.0, 140.7, 139.3, 137.2, 137.1, 135.3 (CH), 134.9 (CH), 134.7, 133.5 (CH), 133.1 (CH), 132.4 (CH), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 129.1, 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 126.3 (CH), 123.7, 119.8, 119.7, 112.1, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.67 (CH_2), 31.62 (CH_2), 31.53 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.64 (CH_2), 29.59 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{99}H_{135}N_5NiO$ ($M^{\bullet+}$) 1468.9984; found 1469.0093.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 329 nm (ε = 19100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ sh), 344 (19700), 368 (20600), 399 (22700), 460 (83000), 599 (8500), 650 (17000).

Synthesis of M-11c



Chemical Formula: $C_{99}H_{135}N_5NiS$
Exact Mass: 1483,98
Molecular Weight: 1485,92

Following general procedure **H**, and using **M-11b** (118 mg, 80 μmol), Lawesson's reagent (195 mg, 0.48 mmol) and toluene (25 mL), **M-11c** (106 mg, 71 μmol, 89%) was obtained as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 12.24 (d, 1H, J = 4.4 Hz, NH), 9.09 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.08 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 8.67 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.40 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8. 25 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.22 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 (t, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.61-7.87 (m, 6H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.56 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.50 (ddd, 1H, J = 7.7 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.41 (d, 2H, J = 7.6 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6,16 (d, 1H, J = 4.4 Hz, NH), 2.80 - 2.87 (m, 6H, CH_2), 1.78 - 1.82 (m, 6H, CH_2), 1.24 - 1.48 (m, 90H, CH_2), 0.86 (t, 9H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.6, 164.2, 144.7, 144.2, 143.9, 142.9, 142.9, 142.8, 141.5, 141.1, 140.3, 139.0, 136.9, 136.9, 136.8, 135.0 (CH), 134.7 (CH), 134.6, 134.5, 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 129.8, 129.6 (CH), 129.3 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.0 (CH), 124.3, 122.8, 121.1, 119.1, 103.9, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.66 (CH_2), 31.60 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.58 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

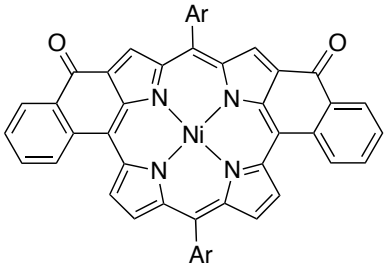
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{99}H_{135}N_5NiS$ ($M^{\bullet+}$) 1483.9731; found 1483.9786.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 346 nm (ε = 19500 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$, sh), 388 (43100), 425 (49300), 647 (16000), 471 (40100 sh), 495 (72400), 641 (9200), 687 (17600).

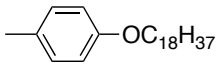
Synthesis of the intermediate diketones from 5,15-porphyrin bearing Ph-OC_{18}

Following general procedure **E**, and using the nickel(II)porphyrin bearing two ester groups (102 mg, 79 μmol), obtained following general procedure **B** and **C**, toluene (100 mL), oxalyl chloride (4 mL, 49 mmol) and $SnCl_4$ (0.2 mL, 1.6 mmol), the diketone-1 (25 mg, 20 μmol, 25%) and the diketone-2 (30 mg, 24 μmol, 30%) were isolated.

Diketone-1



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1258,68
Molecular Weight: 1260,36

Ar = 

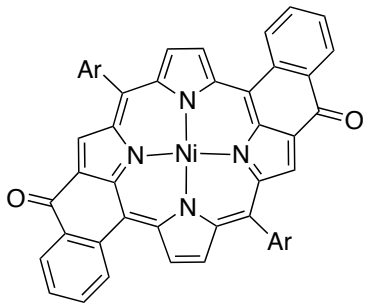
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.84 (d, 2H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.73 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.35 (dd, 2H, J = 7.5 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.26 (d, 2H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 7.83 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.67 (ddd, 2H, J = 7.5 Hz, 8.5 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.52 - 7.64 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.47 (ddd, 2H, J = 7.5 Hz, 8.5 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.16 - 7.05 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.14 (m, 4H, OCH_2), 1.99 - 1.84 (m, 4H, CH_2), 1.47 - 1.18 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.7, 159.8, 159.2, 146.3, 141.9, 141.8, 139.8, 139.3, 134.8 (CH), 134.7 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 134.2, 134.1 (CH), 133.2, 133.1 (CH), 132.0, 130.7, 129.3, 129.1 (CH), 128.0 (CH), 118.2, 113.7 (CH), 113.4 (CH), 111.7, 68.4 (CH), 68.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.38 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.20 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

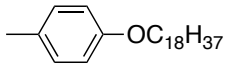
MALDI -TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1259.686; found 1259.754.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 330 nm (ε = 21100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 367 (22800), 421 (41900), 490 (89200), 552 (18100), 623 (6800), 675 (9000 sh), 727 (21700).

Diketone-2



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1258,68
Molecular Weight: 1260,36

Ar = 

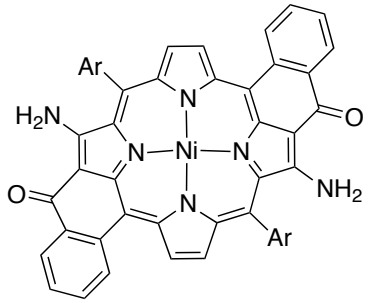
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.81 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.70 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.41 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.31 (dd, 2H, J = 7.5 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.75 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.63 (ddd, 2H, J = 8.5 Hz, 7.5 Hz, 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.78 - 7.48 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.44 (ddd, 2H, J = 8.5 Hz, 7.5 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.15 (d, 4H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.16 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.03 - 1.85 (m, 4H, CH_2), 1.47 - 1.18 (m, 60H, CH_2), 0.93 - 0.74 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.8, 159.6, 144.2, 142.6, 141.6, 140.3, 139.4, 136.3, 134.7 (CH), 134.6 (CH), 133.2 (CH), 133.12, 132.10 (CH), 130.18, 129.2 (CH), 128.2 (CH), 124.8, 113.6 (CH), 112.0, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

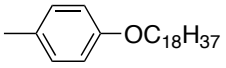
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1259.686; found 1259.661.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 331 nm (ε = 36200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 471 (90900), 500 (56300 sh), 695 (21700), 778 (14400).

Synthesis of M-12a



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_4$
Exact Mass: 1288,70
Molecular Weight: 1290,39

Ar = 

Following general procedure **G**, and using the intermediate diketone-2 (25 mg, 20 μmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (90 mg, 1.0 mmol), NaOH (62 mg), toluene (15 mL), ethanol (3 mL) and TFA (1 mL), the title compound (9 mg, 7.0 μmol, 35%) was obtained as an orange solid.

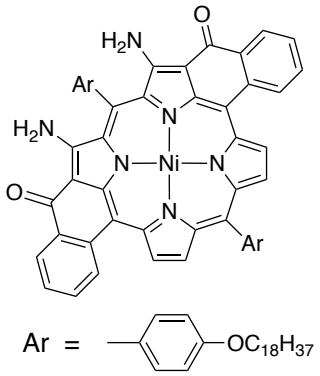
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.88 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.48 (dd, 2H, J = 7.6 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.30 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.19 - 8.40 (broad s, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 8.10 (d, 2H, J = 7.9 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.51 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.21 (broad s, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.14 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.01 - 1.85 (m, 4H, CH_2), 1.49 - 1.14 (m, 60H, CH_2), 0.86 (t, 6H, J = 6.5 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 160.0, 158.3, 142.2, 140.5, 139.6, 138.38, 134.42 (CH), 133.6, 132.7, 132.4 (CH), 131.7 (CH), 130.6 (CH), 130.0, 128.6, 127.3 (CH), 127.1 (CH), 119.7, 115.0, 111.9, 107.2, 68.4 (CH_2), 53.5, 32.0 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.36 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1289.708; found 1289.736.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 320 nm (ε = 33400 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 369 (26500), 395 (24100), 489 (13730), 667 (18300), 710 (12700 sh), 757 (37200).

Synthesis of M-14a



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_4$
Exact Mass: 1288,700
Molecular Weight: 1290,417

Following general procedure **G**, and using the intermediate diketone-1 (10 mg, 7.9 μmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (40 mg, 0.4 mmol), NaOH (30 mg, excess), toluene (10 mL), ethanol (2 mL) and TFA (0.5 mL), the title cmpound (3 mg, 2.3 μmol, 29%) was obtained as a brown solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.82 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (dd, 2H, J = 7.6 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.29 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 7.95 (dd, 2H, J = 7.6 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.64 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.46 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.6 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.29 (broad, 2H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.11 (broad, 2H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.17 (t, 2H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 4.13 (t, 2H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.01 - 1.85 (m, 4H, CH_2), 1.49 - 1.14 (m, 60H, CH_2), 0.86 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.4, 160.6, 159.0, 157.7, 141.9, 140.4, 138.5, 134.6 (CH), 134.2, 133.8, (CH) 133.5, 131.8 (CH), 131.5, 131.4 (CH), 131.2, 128.8, 126.7, 126.4 (CH), 120.1, 118.9, 116.9, 113.2 (CH), 111.4, 106.7, 68.6 (CH_2), 68.3 (CH_2), 31.96 (CH_2), 31.95 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.32 (CH_2), 26.23 (CH_2), 26.21 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

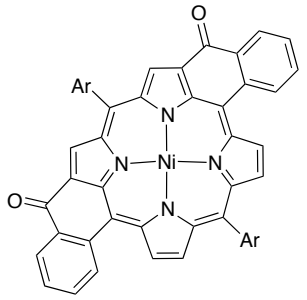
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1289.708; found 1289.719.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 332 nm (ε = 30700 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 355 (32300), 416 (41500), 474 (52000 sh), 503 (106800), 670 (19000), 703 (22700), 758 (29300).

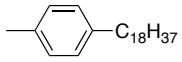
Synthesis of the intermediate diketones from 5,15-porphyrin bearing Ph-C_{18}

Following general procedures **B**, **C** and **E**, and using the porphyrin bearing two ester groups (190 mg, 0.15 mmol), $Ni(acac)_2$ (80 mg) and chlorobenzene (25 mL), LiOH (0.5 g, excess), water (6mL), dioxane (50 mL), acetic acid (50 mL), toluene (150 mL), oxalyl chloride (13 mL, 160 mmol) and $SnCl_4$ (0.1 mL, 0.8 mmol), the diketone-1 (80 mg, 65 μmol, 43%) and the diketone-2 (60 mg, 49 μmol, 33%) were isolated.

Diketone-1



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1226,69
Molecular Weight: 1228,36

Ar = 

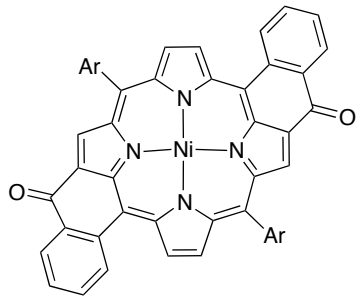
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.91 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.84 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.39 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.32 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.87 (2H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.68 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 6.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.59 - 7.71 (broad, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.48 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 6.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.42 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 2.82 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.23 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.9, 146.1, 143.8, 142.1, 142.0, 139.8, 139.4, 136.0, 135.0 (CH), 134.7 (CH), 134.6, 134.1 (CH), 133.4, 133.3 (CH), 133.14 (CH), 133.08 (CH), 132.3 , 129.2 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 118.8, 111.8, 35.93 (CH_2), 35.90 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.65 (CH_2), 31.56 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.77 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.62 (CH_2), 29.60 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.37(CH_2), 22.7 (CH_3), 14.1 (CH_3).

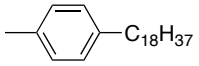
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1226.6881; found 1226.6901.

UV-visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 329 nm (ε = 26100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 362 (23700), 420 (43600), 490 (96800), 549 (18600), 622 (7300), 690 (13100 sh), 723 (23700).

Diketone-2



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1226,69
Molecular Weight: 1228,36

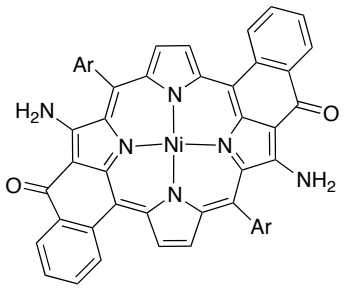
Ar =  $C_{18}H_{37}$

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.72 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.61 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.33 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.26 (2H, J = 8.0 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.71 - 7.50 (m, 8H, $4H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$) 7.51 - 7.34 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}meta}$), 2.84 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.88 - 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.57 - 1.12 (m, 60H, CH_2), 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3).

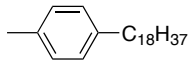
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.4, 143.6, 143.3, 142.2, 141.0, 139.9, 139.0, 135.9, 135.2, 134.4 (CH), 134.2 (CH), 134.0 (CH), 133.5, 132.9 (CH), 132.8, 131.9 (CH), 128.9 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 124.5, 111.9, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.81-29.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1227.696; found 1227.685.

Synthesis of M-13a



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_2$
Exact Mass: 1256,71
Molecular Weight: 1258,39

Ar = 

Following general procedure **G**, and using the intermediate diketone-2 (35 mg, 28 μmol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (106 mg, 1.3 mmol), NaOH (75 mg, excess), toluene (50 mL), ethanol (10 mL) and TFA (1 mL), the title compound (22 mg, 17 μmol, 62%) was obtained as an orange solid.

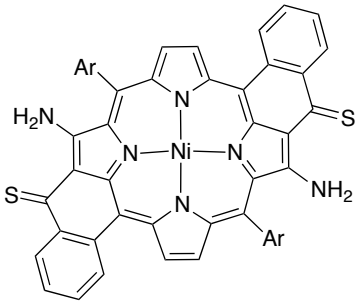
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.94 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.51 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.36 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.29 (broad, 2H, NH), 8.15 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.75-7.69 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.62 (broad, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.57 (broad, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.55 - 7.52 (m, 2H, H_{cyclPh}), 5.16 (s, 2H, NH), 2.88 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.87 - 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.54 - 1.18 (m, 60H, CH_2), 0.87 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 158.3, 144.5, 141.9, 140.5, 139.7, 138.4, 134.5 (CH), 134.2, 133.7, 132.5 (CH), 131.7 (CH), 131.4, 130.7 (CH), 129.9, 129.2 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 120.0, 112.0, 107.2, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.77, 29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

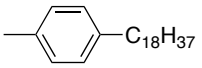
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1257.7023; found 1257.7178.

UV-visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 489 nm (ε = 104000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 666 (13900), 704 (10200), 758 (27300).

Synthesis of M-13c



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiS_2$
Exact Mass: 1288,66
Molecular Weight: 1290,52

Ar = 

Following general procedure **H** and using **M-13a** (13 mg, 10 μmol), Lawesson's reagent (10 mg, 24 μmol) and distilled toluene (8 mL), **M-13c** (9 mg, 7 μmol, 68%) was obtained as an orange solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.92 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 9.03 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.89 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.30 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.15 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 6.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.54 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 6.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.37 – 7.80 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.96 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 2.86 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.23 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.1, 161.8, 144.9, 141.5, 140.9, 138.1, 136.1, 134.1 (CH), 133.8, 133.7, 132.2 (CH), 131.2, 131.0 (CH), 131.7, 130.8 (CH), 130.5 (CH), 130.4, 129.6 (CH), 127.0 (CH), 122.6, 120.5, 108.9, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.77 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 26.9, 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

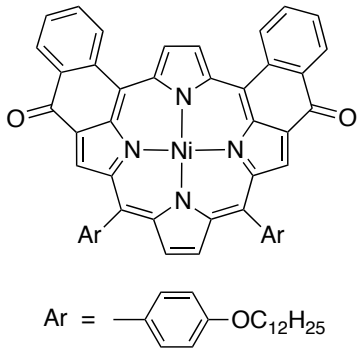
MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiS_2$ ($[M + H]^+$) 1289,672; found 1289,602.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 308 nm (ε= 33200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 359 (38800), 394 (27400), 473 (42900sh), 511 (101800), 725 (27500), 772 (18500 sh), 834 (20800).

Synthesis of the intermediate diketones from a 5,10-porphyrin bearing Ph-OC_{12}

The nickel(II)porphyrin bearing two ester groups was obtained following general procedure **B** and **C**. Following general procedure **E** and using the nickel(II)porphyrin bearing two ester groups (1.80 g, 1.8 μmol), toluene (250 mL), oxalyl chloride (20 mL, 233 mmol) and $SnCl_4$ (0.4 mL, 1.6 mmol), the diketone-1 (0.47 g, 0.43 mmol, 24%), the diketone-2 (0.40 g, 0.37 mmol, 20%) and the diketone-3 (0.90 g, 0.52 mmol, 46%) were isolated.

The diketone-1



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1090,49
Molecular Weight: 1092,04

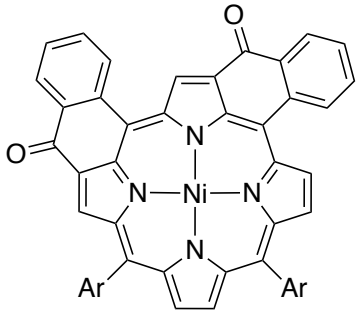
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.09 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.91 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.36 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.18 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.73 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 (d, 4H, *J* = 8.1 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.61 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.42 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.12 (d, 4H, J = 8.8 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.14 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 1.96 - 1.86 (m, 4H, CH_2), 1.46 - 1.26 (m, 36H, CH_2), 0.95 - 0.82 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.1, 159.7, 145.2, 142.0, 141.1, 140.2, 140.0, 135.5 (CH), 135.5, 134.9 (CH), 134.4 (CH), 134.1 (CH), 133.2 (CH), 132.7 (CH), 130.0, 129.4 (CH), 128.4, 127.6 (CH), 113.6 (CH), 108.3, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH), 29.5 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

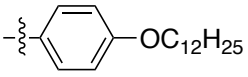
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1091.498; found 1091.410.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 275 nm (ε = 30600 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 343 (35200), 413 (31500), 491 (5400), 525 (76300), 649 (6800 sh), 738 (13400).

The diketone-2



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1090,491
Molecular Weight: 1092,063

Ar = 

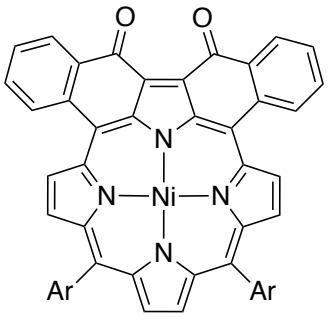
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.93 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.66 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.63 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.34 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.23 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 8.06 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.96 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 7.79 - 7.59 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.57 - 7.34 (m, 4H, H_{cyclPh}), 7.30 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.20 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.13 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.15 (m, 4H, OCH_2), 2.01 - 1.75 (m, 4H, CH_2), 1.52 - 1.08 (m, 36H, CH_2), 0.96 - 0.71 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.4, 159.5, 159.3, 147.0, 144.3, 144.0, 142.8, 141.3, 140.1, 139.5, 139.0, 138.5, 136.7, 136.6, 135.4 (CH), 135.3 (CH), 135.1, 135.0 (CH), 134.5 (CH), 134.4 (CH), 134.1 (CH), 133.3 (CH), 132.9 (CH), 132.3 (CH), 132.2 (CH), 130.9, 130.2, 130.0 (CH), 128.9 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (CH), 121.6, 114.9, 113.5 (CH), 113.4 (CH), 107.9, 68.4 (CH_2), 68.3 (CH_2), 32.98 (CH_2), 31.97 (CH_2), 29.77 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.41 (CH_2), 26.23 (CH_2), 26.22 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

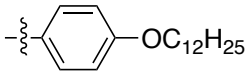
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1091.498; found 1091.411.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 275 nm (ε = 26200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 340 (34700), 374 (31900 sh), 404 (34900), 541 (81600), 648 (10000), 685 (8600), 745 (8000).

The diketone-3



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1090,491
Molecular Weight: 1092,063

Ar = 

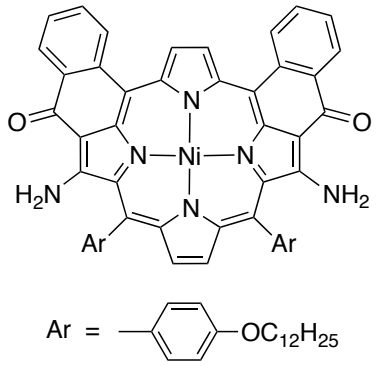
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz):, 25 °Cδ_H (ppm) = 8.79 (broad s, 2H, H_{pyrr}), 8.40 (broad, 2H, H_{cyclPh}), 8.25 (d, 2H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.85 - 7.33 (m, 10H, $6H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.11 (d, 4H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.12 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 1.96 - 1.82 (m, 4H, CH_2), 1.44 - 1.20 (m, 36H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 179.9, 159.3, 147.2, 146.6, 142.2, 138.8, 138.3, 134.3 (CH), 134.1 (CH), 134.0 (CH), 133.9 (CH), 132.5 (CH), 130.6, 130.1 (CH), 128.6 (CH), 120.8, 116.4, 113.5 (CH), 77.3, 77.0, 76.8, 68.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1091.498; found 1091.388.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 278 nm (ε = 22400 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 316 (26000), 363 (30500), 386 (29900), 481 (39600 sh), 516 (58600), 667 (4000 sh), 735 (9400), 837 (8600).

Synthesis of M-15a



Chemical Formula: $C_{70}H_{74}N_6NiO_4$
Exact Mass: 1120,51
Molecular Weight: 1122,07

Ar =

Following general procedure **G**, and using the intermediate diketone-1 (600 mg, 0.55 mmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (2.1 g, 25 mmol), NaOH (1.5 g, excess), toluene (250 mL), ethanol (50 mL) and TFA (13 mL), **M-15a** (430 mg, 0.38 mmol, 70%) was obtained as a magenta solid.

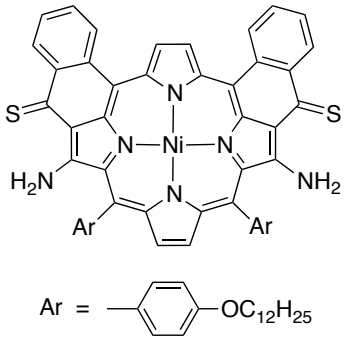
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.07 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.45 (dd, 2H, J = 8.3 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.35 - 8.12 (broad, 2H, NH), 7.94 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.93 (dd, 2H, J = 7.9 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.61 (ddd, 2H, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.57 (d, 4H, J = 8.0 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.47 (ddd, 2H, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.19 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.52 - 4.96 (broad, 2H, NH), 4.12 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.00 - 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.70 - 1.07 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, 6H, J = 6.5 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 159.9, 159.6, 142.8, 142.1, 140.2, 138.7, 135.0 (CH), 133.6 (CH), 133.5, 131.9 (CH), 131.6 (CH), 128.4, 128.0, 127.8 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 124.2, 115.1 (CH), 111.4, 103.7, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{75}N_6NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1121.520; found 1121.517.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 271 nm (ε = 39700 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 313 (34700), 351 (39200), 485 (65000), 513 (53700 sh), 544 (65900), 620 (15500), 650 (13400 sh), 710 (6200), 764 (900 sh).

Synthesis of M-15c



Chemical Formula: $C_{70}H_{74}N_6NiO_2S_2$
Exact Mass: 1152,47
Molecular Weight: 1154,20

Following general procedure **H**, and using **M-15a** (20 mg, 18 μmol), Lawesson's reagent (44 mg, 107 μmol) and toluene (10 mL), **M-15c** (20 mg, 17 μmol, 96%) was obtained as a purple solid.

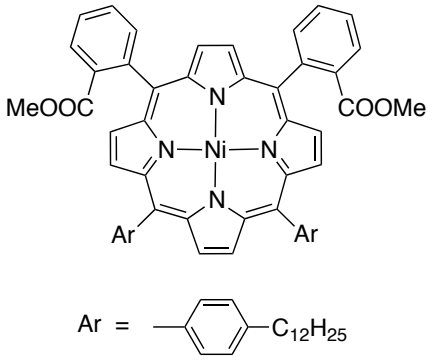
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.82 (d, 2H, J = 4.8 Hz, NH), 9.18 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.05 (dd, 2H, J = 8.1 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.04 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.95 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.70 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 7.0 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 - 7.56 (broad, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.54 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 7.0 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.24 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6.02 (d, 2H, J = 4.8 Hz, NH), 4.15 (t, 5H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 1.99 - 1.88 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.17 (m, 36H, CH_2), 0.97 - 0.77 (t, 6H, J = 6.5 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.8, 163.1, 160.1, 142.2, 140.4, 139.79, 139.75, 136.9, 135.0 (CH), 133.94, 133.91, 133.4 (CH), 131.7 (CH), 130.9 (CH), 128.7, 128.0, 126.7 (CH), 124.0, 122.2, 115.5 (CH), 105.8, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{75}N_4NiO_2S_2$ ($[M + H]^+$) 1153.474; found 1153.514.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 268 nm (ε = 29100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 292 (24100 sh), 367 (34600), 409 (37200), 540 (43300), 588 (56700), 700 (13400), 720 (13300), 770 (8500).

Synthesis of the intermediate diester from 5,10-porphyrin bearing Ph-C_{12}



Chemical Formula: $C_{72}H_{80}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1122,55
Molecular Weight: 1124,12

The free-base porphyrin bearing two ester groups was obtained following general procedure **B**. Following general procedure **C**, and using the free-base porphyrin bearing two ester groups (362 mg, 0.34 mmol), $Ni(acac)_2$ (174 mg, 0.68 mmol) and chlorobenzene (100 mL), the title compound (224 mg, 0.20 mmol, 60%) was obtained as a red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.71 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.53 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.49 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.47 (d, 2H, J = 2.4 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (dd, 1H, J = 7.1 Hz and 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 8.24 (dd, 1H, J = 7.1 Hz and 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 8.18 (dd, 1H, J = 7.1 Hz and 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 7.96 (dd, 1H, J = 7.1 Hz and 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 7.89 (d, 4H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.45 (d, 4H, J = 8.2 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.78 (m, 4H, $H_{PhCOOMe}$), 2.85 (m, 10H, 6H $COOCH_3$, 4H CH_2), 1.85 (m, 4H, CH_2), 1.23 - 1.51 (m, 36H, CH_2), 0.86 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 167.7, 167.3, 143.0, 142.8, 142.6, 142.5, 142.4, 142.4, 142.3, 142.2, 142.7, 142.5, 141.7, 141.5, 138.3, 135.5 (CH), 135.3 (CH), 133.8, 133.7 (CH), 133.7 (CH), 133.4, 132.3 (CH), 132.3 (CH), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.1 (CH), 131.1 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 128.3 (CH), 126.9 (CH, 126.9 (CH), 119.3, 119.2, 117.9, 51.68, 51.67 (CH_2), 51.66 (CH_3), 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.80 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

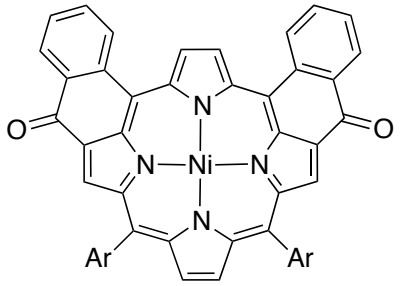
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{72}H_{80}N_4NiO_4$ ($M^{\bullet+}$) 1122.5528; found 1122.5516.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 417 nm (ε = 262400 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 530 (18600).

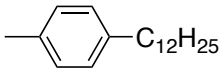
Synthesis of the intermediate diketones from 5,10-porphyrin bearing Ph-C12

Following general procedure **E**, and using the nickel(II)porphyrin bearing two ester groups (184 mg, 0.17 mmol), LiOH (3.5 g, excess), dioxane (100 mL), H_2O (11 mL), toluene (125 mL), oxalyl chloride (5.5 mL, 68 mmol) and $SnCl_4$ (0.08 mL, 0.6 mmol), the diketone-1 (36 mg, 34 μmol, 20%), the diketone-2 (63 mg, 59 μmol, 35%) and the diketone-3 (36 mg, 34 μmol, 20%) were isolated.

Diketone-1



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1058,50
Molecular Weight: 1060,04

Ar = 

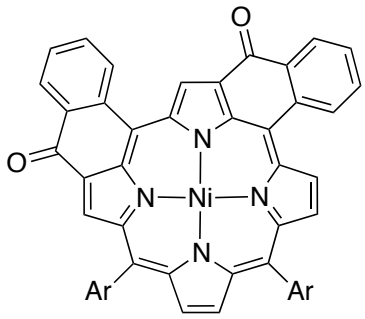
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.04 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.89 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.34 (dd, 2H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.17 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.69 - 7.65 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.58 (ddd, 2H, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.40 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}meta}$), 2.81 (t, 4H, 7.4 Hz, CH_2), 1.79 (m, 4H, CH_2), 1.52 - 1.23 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.2, 145.1, 143.6, 141.9, 141.1, 140.1, 140.0, 135.7 (CH), 135.5, 135.2, 134.9 (CH), 134.2 (CH), 133.2 (CH), 132.8 (CH), 129.4 (CH), 128.5, 127.7 (CH), 127.6 (CH), 108.4, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.81 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

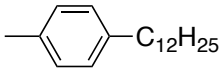
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1059.5082; found 1059.5098.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 274 nm (ε = 30800 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 342 (33700), 411 (30300), 490 (55700 sh), 523 (80767), 735 (13400).

Diketone-2



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1058,50
Molecular Weight: 1060,04

Ar = 

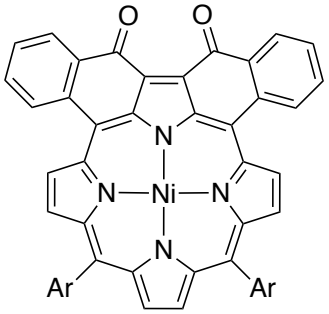
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.91 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.67 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.65 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.36 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.25 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 8.08 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 7.92 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H_{cyclPh}), 7.82 - 7.59 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.45 - 7.35 (m, 8H, $4H_{Ar\text{-}meta}$, $4H_{cyclPh}$), 7.30 (ddd, 1H, J = 6.6 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.18 (ddd, 1H, J = 6.6 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 2.84 (m, 4H, CH_2), 1.81 (m, 4H, CH_2), 1.52 - 1.27 (m, 36H, CH_2), 0.90 - 0.84 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.4, 181.0, 146.9, 144.2, 143.9, 143.4, 143.2, 142.8, 141.3, 140.1, 139.5, 138.9, 138.5, 136.7, 136.6, 136.1, 135.5 (CH), 135.4, 135.3 (CH), 135.1, 135.0 (CH), 134.6 (CH), 134.3 (CH), 133.5 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.9, 132.9 (CH), 132.4 (CH), 132.3 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.3, 121.8, 115.0, 108.0, 36.00 (CH_2), 35.96 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.81 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.9 (CH_2), 14.2 (CH_3).

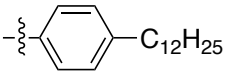
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1059.5082; found 1059.5141.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 351 nm (ε = 35100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 401 (33300), 539 (79 500), 647 (9600), 745 (7300).

Diketone-3



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1058,501
Molecular Weight: 1060,065

Ar = 

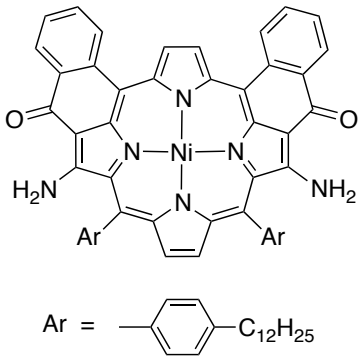
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.82 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.27 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.42 (d, 2H, J = 7.7 Hz, H_{cyclPh}), 8.07 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.70 - 7.62 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.57 (dd, 2H, J = 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.47 - 7.38 (m, 6H, $4H_{Ar\text{-}meta}$, $2H_{cyclPh}$), 2.81 (t, 4H, J = 7.6 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.50 - 1.22 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, 6H, J = 6.4 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 179.9 (CH), 147.1, 146.5, 143.2, 142.2, 138.7, 138.3, 135.8, 134.5, 134.4 (CH), 134.2 (CH), 134.1 (CH), 134.97, 133.94, 133.0 (CH), 132.6 (CH), 130.2 (CH), 128.7 (CH), 127.6 (CH), 121.1, 116.5, 35.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{73}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1059.5082; found 1059.5057.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 318 nm (ε = 27500 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 351 (29100), 382 (35700), 486 (43200 sh), 515 (64300), 732 (10200), 825 (10000).

Synthesis of M-16a



Chemical Formula: $C_{70}H_{74}N_6NiO_2$
Exact Mass: 1088,52
Molecular Weight: 1090,07

Ar =

Following general procedure **G** and using the intermediate diketone-1 (30 mg, 28 μmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (185 mg, 22 mmol), NaOH (190 mg), toluene (20 mL), ethanol (4 mL) and TFA (1.6 mL), the title compound (23 mg, 21 μmol, 75%) was obtained as a magenta solid. Single crystals suitable for X-Ray were grown from chlorobenzene-methanol.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.15 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.97 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.47 (dd, 2H, J = 7.1 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 8.24 (broad s, 2H, NH), 8.00 (d, 2H, 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 (ddd, 2H, J = 7.1 Hz, 8.4 Hz, 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.61 - 7.48 (m, 10H, $2H_{cyclPh}$, $8H_{Ar}$), 5.07 (broad s, 2H, NH), 2.83 (t, 4H, J = 8.0 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.46 - 1.27 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, 6H, J = 7.3 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.7, 159.6, 144.5, 143.0, 141.8, 140.3, 138.8, 135.1 (CH), 133.9, 133.64 (CH), 133.58, 131.7 (CH), 130.6 (CH), 129.3 (CH), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 124.5, 111.5, 103.8, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{70}H_{75}N_6NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1089.5300; found 1089.5364.

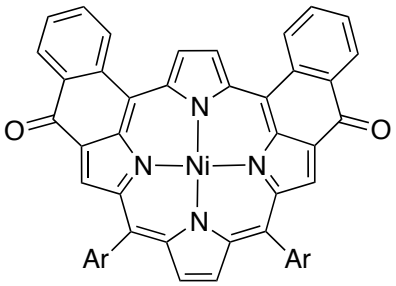
UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 270 nm (ε = 29300 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 317 (28100), 347 (30700), 480 (52500), 514 (41500 sh), 544 (51300), 617 (12100), 710 (4700).

Crystal data: From chlorobenzene-MeOH, $C_{76}H_{79}ClN_6NiO_2$, M = 1202.61 $g.mol^{-1}$, 0.24 x 0.16 x 0.12, triclinic, space group P-1, *a* = 9.2478 (2) Å, *b* = 11.7220 (2) Å, *c* = 28.7901 (5) Å, α = 93.7900° (10), β = 95.3060° (10), γ = 91.1050° (10), V = 3099.74 $Å^3$, Z = 2, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 3.090 < θ < 66.770, 57885 reflections measured, 10937 unique reflections, R_1 = 0.0686, *w*R_2 = 0.1800, GoF = 1.043.

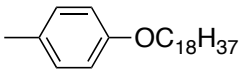
Synthesis of the intermediate diketones from 5,10-porphyrin bearing Ph-OC_{18}

The nickel(II)porphyrin bearing two ester groups was obtained following general procedure **B**. Following general procedure **C** and **D** and using the nickel(II)porphyrin bearing two ester groups (102 mg, 79 μmol), $Ni(acac)_2$ (0.50 g), chlorobenzene (100mL), LiOH (1.50 g), dioxane (100 mL), water (10 mL), CH_2Cl_2 (100 mL), AcOH (10 mL), toluene (100 mL), oxalyl chloride (4 mL, 49 mmol) and $SnCl_4$ (0.2 mL, 1.6 mmol), the diketone-1 (162 mg, 129 μmol, 22%), the diketone-2 (251 mg, 199 μmol, 35%) and the diketone-3 (224 mg, 180 μmol, 30%) were isolated.

Diketone-1



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1258,68
Molecular Weight: 1260,36

Ar = 

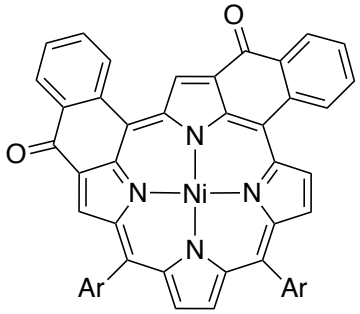
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.16 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.95 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.40 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 8.20 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.80 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.68 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.65 (ddd, 2H, J = 7.8 Hz, 7.2 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 (ddd, 2H, J = 7.8 Hz, 7.2 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.13 (d, 4H, J = 8.8 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.14 (t, 4H, J = 6.6 Hz, OCH_2), 1.91 (m, 4H, CH_2), 1.47 - 1.18 (m, 60H, CH_2), 0.87 - 0.83 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.2, 159.7, 145.3, 142.1, 141.2, 140.3, 140.1, 135.6 (CH), 135.5, 134.9 (CH), 134.4 (CH), 134.2 (CH), 133.3 (CH), 132.8 (CH), 130.0, 129.4 (CH), 128.4, 127.7 (CH), 113.6, 108.4, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

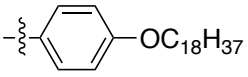
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1259.686; found 1259.608.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 343 nm (0.47), 414 (0.45), 491 (0.82), 524 (1.00), 736 (0.20).

Diketone-2



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1258,679
Molecular Weight: 1260,387

Ar = 

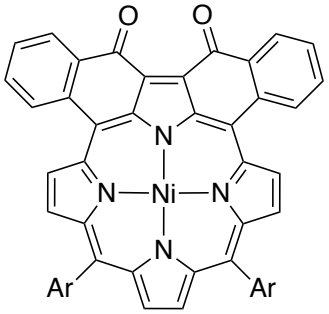
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.43 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.87 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.81 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.49 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.23 – 8.20 (m, 3H, $2H_{cyclPh}$, $1H_{pyrr}$), 8.12 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.76 (m, 2H, J = 7.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.81 - 7.65 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.65 - 7.58 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.42 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.1 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.37 (ddd, 1H, J = 8.1 Hz, 7.1 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.15 (m, 4H, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.14 (m, 4H, OCH_2), 2.05 - 1.83 (m, 4H, CH_2), 1.47 - 1.18 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.8, 181.7, 159.6, 159.4, 147.1, 144.4, 144.1, 143.2, 141.5, 140.5, 140.0, 139.4, 138.9, 137.3, 137.1, 135.8 (CH), 135.6, 135.6 (CH), 135.5, 134.8 (CH), 134.4 (CH), 134.4 (CH), 134.2 (CH), 133.7 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (CH), 133.2, 132.68, 132.65 (CH), 132.4 (CH), 130.8, 130.2, 129.3 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 127.4, 121.8, 115.5, 113.6 (CH), 113.5 (CH), 108.4, 68.4 (CH_2), 68.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.39 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

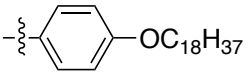
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1259.686; found 1259.562.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 352 nm (ε = 35100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 404 (35100), 540 (81900), 649 (10000), 695 (9100), 745 (8600).

Diketone-3



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1258,679
Molecular Weight: 1260,387

Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.85 (d, 2H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.45 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.30 (d, 2H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.67 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.59 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.4 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.45 (ddd, 2H, J = 8.4 Hz, 7.4 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.13 (d, 4H, J = 8.9 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 4.12 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 1.96 - 1.82 (m, 4H, CH_2), 1.44 - 1.20 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3).

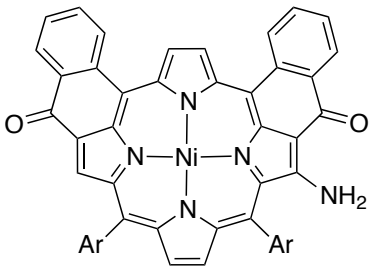
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 179.9, 159.4, 147.2, 146.6, 142.3, 138.9, 138.3, 134.4 (CH), 134.1 (CH), 134.0 (CH), 132.58 (CH), 130.61, 130.2 (CH), 128.6 (CH), 120.8, 116.5, 113.5, 68.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1259.686; found 1259.649.

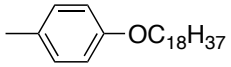
UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 315 nm (0.47), 363 (0.51), 387 (0.50), 472 (0.63 sh), 517 (1.00), 736 (0.15), 833 (0.13).

Synthesis of M-17a

Following general procedure **G** and using the intermediate diketone-1 (120 mg, 95 μmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (360 mg, 4.3 mmol), NaOH (250 mg), toluene (60 mL), ethanol (12 mL) and TFA (2 mL), the mono-aminated compound (50 mg, 39 μmol, 41%) and **M-17a** (20 mg, 15 μmol, 16%) were obtained.



Chemical Formula: $C_{82}H_{97}N_5NiO_4$
Exact Mass: 1273,69
Molecular Weight: 1275,37

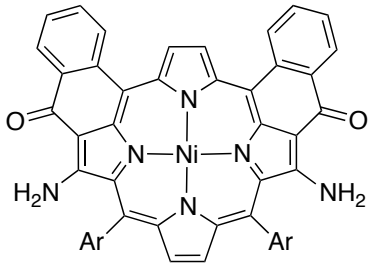
Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.1 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.0 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.8 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.44 (ddd, 1H, J = 8.5 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.42 (broad s, 1H, NH), 8.37 (dd, 1H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.13 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 7.96 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 7.90 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.77 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 - 7.53 (m, 6H, 2H_{cyclPh}, 4$H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.47 (ddd, 1H, J = 8.5 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.41 (ddd, 1H, J = 8.5 Hz, 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.22 (d, 2H, J = 8.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.10 (d, 2H, J = 8.5 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.33 (s, 1H, NH), 4.12 (m, 4H, OCH_2), 1.97 - 1.83 (m, 4H, CH_2), 1.46 - 1.14 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

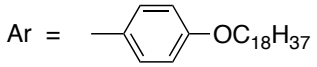
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.1, 180.5, 161.0, 160.1, 159.6, 146.5, 143.9, 143.0, 141.9, 141.5, 140.0, 139.2, 138.7, 138.5, 135.7 (CH), 134.2 (CH), 133.7 (CH), 133.6, 133.52 (CH), 133.49, 133.2, 132.8 (CH), 132.7, 132.6, 132.0 (CH), 131.84 (CH), 130.83, 130.24, 130.16, 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.9, 127.6 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 121.8, 115.3 (CH), 113.5 (CH), 111.2, 109.1, 102.9, 68.4 (CH_2), 68.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.37 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{98}N_5NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1274.697; found 1274.796.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 330 nm (ε = 36800 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 456 (30000 sh), 507 (88900), 556 (32200 sh), 640 (14650), 700 (12600).



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_4$
Exact Mass: 1288,70
Molecular Weight: 1290,39



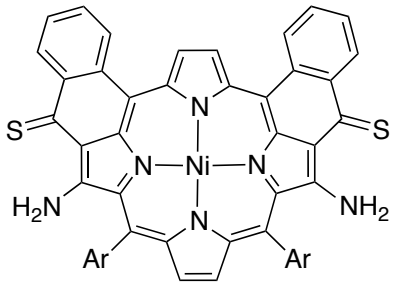
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.17 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.48 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.28 (broad, 2H, NH), 8.02 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.97 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.67 (ddd, 2H, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.60 (d, 4H, J = 7.9 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.50 (ddd, 2H, J = 8.3 Hz, 7.2 Hz and 1.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.21 (d, 4H, J = 9.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 5.22 (s, 2H, NH), 4.13 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.01 - 1.82 (m, 4H, CH_2), 1.46 - 1.14 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.6, 160.0, 159.7, 142.9, 142.1, 140.3, 138.8, 135.1 (CH), 133.61 (CH), 133.56, 131.9 (CH), 131.7 (CH), 128.4, 128.0, 127.8 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 124.2, 115.2 (CH), 111.5, 103.8, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.35 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

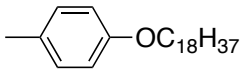
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1289.708; found 1289.824.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 316 nm (ε = 31300 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 351 (34800), 480 (58800), 520 (47300 sh), 543 (57000), 620 (13800), 660 (10200 sh), 710 (6200).

Synthesis of M-17c



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_2S_2$
Exact Mass: 1320,65
Molecular Weight: 1322,52

Ar = 

Following general procedure **H** and using **M-17a** (7 mg, 5.4 μmol), Lawesson's reagent (22 mg, 54 μmol) and toluene (7 mL), **M-17c** (6 mg, 4.5 μmol, 84%) was obtained as a purple solid.

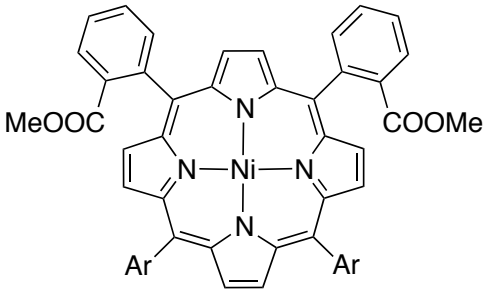
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.80 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 9.15 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.02 (dd, 2H, J = 8.1 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.02 (dd, 2H, J = 8.1 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.93 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.67 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.63 - 7.62 (broad, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.52 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 7.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.21 (d, 4H, J = 9.0 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 6.00 (d, 2H, J = 4.7 Hz, NH), 4.12 (t, 4H, J = 6.5 Hz, OCH_2), 2.02 - 1.66 (m, 4H, CH_2), 1.61 - 1.25 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 194.9, 163.1, 160.1, 142.2, 140.5, 139.8, 136.9, 135.0 (CH), 134.0, 133.4 (CH), 131.7 (CH), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 128.7, 128.0, 127.9 (CH), 126.7 (CH), 124.0, 122.2, 115.5 (CH), 105.8, 68.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

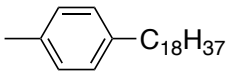
MALDI - TOF (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_2S_2$ ($[M + H]^+$) 1321.662; found 1321.759.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 334 nm (ε = 33200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ sh), 366 (39300), 410 (42400), 505 (35400 sh), 540 (48800), 588 (64700), 700 (15200), 715 (15000), 769 (9500).

Synthesis of the intermediate diester from 5,10-porphyrin bearing Ph-C_{18}



Chemical Formula: $C_{84}H_{104}N_4NiO_4$
Exact Mass: 1290,74
Molecular Weight: 1292,44

Ar =  $C_{18}H_{37}$

The free-base porphyrin bearing two ester groups was obtained following general procedure **B**. Following general procedure **C** and using the free-base porphyrin bearing two ester groups (613 mg, 0.5 mmol), $Ni(acac)_2$ (255 mg, 1.0 mmol) and chlorobenzene (150 mL), the title compound (604 mg, 0.47 mmol, 93%) was obtained.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.72 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.53 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.49 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.47 (d, 2H, J = 2.4 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (dd, 1H, J = 7.1 Hz, 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 8.24 (dd, 1H, J = 7.1 Hz, 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 8.18 (dd, 1H, J = 7.1 Hz, 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 7.96 (dd, 1H, J = 7.1 Hz, 1.7 Hz, $H_{PhCOOMe}$), 7.90 (d, 4H, J = 8.1 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.45 (d, 4H, J = 8.1 Hz, $H_{Ar\text{-}meta}$), 7.78 (m, 4H, $H_{PhCOOMe}$), 2.85 (m, 10H, 6H $COOCH_3$, 4H CH_2), 1.84 (m, 4H, CH_2), 1.23 - 1.51 (m, 60H, CH_2), 0.86 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 167.7, 167.3, 143.0, 142.8, 142.6, 142.5, 142.38, 142.35, 142.27, 142.20, 142.7, 142.5, 141.7, 141.5, 138.3, 135.5 (CH), 135.3 (CH), 133.8, 133.7 (CH), 133.7 (CH), 133.4, 132.29 (CH), 132.26 (CH), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.09 (CH), 131.06 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 128.3 (CH), 126.86 (CH, 126.85 (CH), 119.3, 119.2, 117.9, 51.68, 51.67 (CH_2), 51.66 (CH_3), 36.01 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.80 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

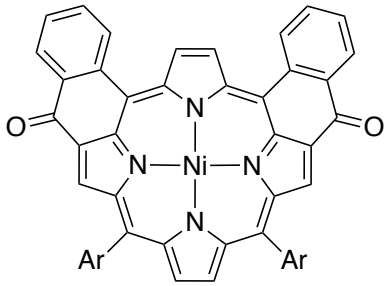
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{84}H_{104}N_4NiO_4$ ($M^{\bullet+}$) 1290.7406; found 1290.7387.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 417 nm (ε = 257000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 530 (18400).

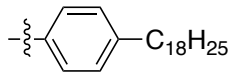
Synthesis of the intermediate diketones from 5,10-porphyrin bearing Ph-C18

Following **general** procedure **E** and using the nickel(II)porphyrin bearing two ester groups (507 mg, 0.40 mmol), LiOH (8 g, excess), dioxane (200 mL), H_2O (20 mL), toluene (250 mL), oxalyl chloride (13 mL, 160 mmol) and $SnCl_4$ (0.2 mL, 1.6 mmol), the diketone-1 (112 mg, 91 μmol, 23%), the diketone-2 (152 mg, 124 μmol, 31%) and the diketone-3 (88 mg, 72 μmol, 18%) were isolated.

Diketone-1



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1226,689
Molecular Weight: 1228,389

Ar = 

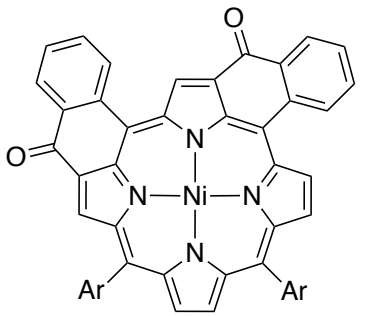
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.97 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.86 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.31 (dd, 2H, J = 7.8 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 8.16 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.60 - 7.65 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.56 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 7.1 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.36 - 7.41 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}meta}$), 2.81 (t, 4H, J = 7.6 Hz, CH_2), 1.79 (m, 4H, CH_2), 1.23 - 1.49 (m, 60H, CH_2), 0.87 (t, 6H, J = 7.0 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 182.1, 145.1, 143.6, 141.9, 141.0, 140.0, 139.9, 135.6 (CH), 135.4, 135.2, 134.8 (CH), 134.1 (CH), 133.2 (CH), 133.13 (CH), 133.11, 132.8 (CH), 129.3 (CH), 128.5, 127.60 (CH), 127.57 (CH), 108.3, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.81 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

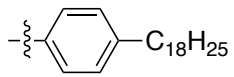
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$ ($M^{\bullet+}$) 1226.6881; found 1226.6901.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 274 nm (ε = 33700 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 341 (36500), 411 (32800), 491 (59700 sh), 523 (87700), 736 (15400).

Diketone-2



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1226,689
Molecular Weight: 1228,389

Ar = 

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.05 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.72 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.69 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.39 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.26 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.17 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.09 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}) 8.01 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H_{cyclPh}),

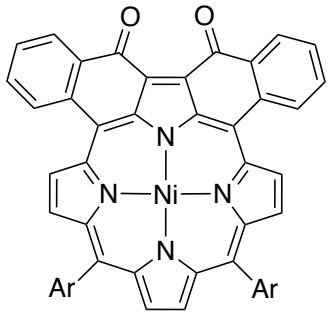
7.82 - 7.59 (s, 4H, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.33 (ddd, 1H, J = 6.6 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 7.59 - 7.39 (m, 8H, $4H_{Ar\text{-}meta}$, $4H_{cyclPh}$), 7.23 (ddd, 1H, J = 6.6 Hz, 7.6 Hz and 1.1 Hz, H_{cyclPh}), 2.83 (m, 4H, CH_2), 1.81 (m, 4H, CH_2), 1.52 - 1.20 (m, 60H, CH_2), 0.85 (m, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.5, 181.2, 146.9, 144.2, 143.9, 143.4, 143.2, 142.9, 141.3, 140.2, 139.6, 139.1, 136.6, 136.8, 136.1, 135.6 (CH), 135.4 (CH), 135.2 (CH), 134.6 (CH), 134.3 (CH), 133.6 (CH), 133.34 (CH), 133.29 (CH), 133.1 (CH), 133.0 (CH), 132.5 (CH), 132.44, 132.36 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 121.8, 115.1, 108.0, 35.99 (CH_2), 35.96 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 30.0 (CH_2), 29.81 (CH), 29.78 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

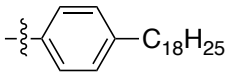
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1227.6960; found 1227.6941.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 351 nm (ε = 38800 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 401 (36800), 539 (87900), 647 (10900), 744 (8300).

Diketone-3



Chemical Formula: $C_{82}H_{96}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1226,689
Molecular Weight: 1228,389

Ar = 

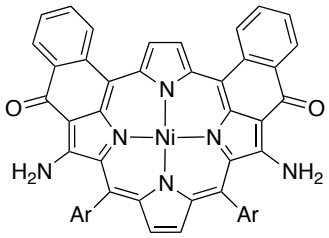
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.79 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.25 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.40 (d, 2H, J = 7.5 Hz, H_{cyclPh}), 8.06 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.70 - 7.59 (m, 6H, $4H_{Ar\text{-}ortho}$, $2H_{cyclPh}$), 7.55 (t, 2H, J = 7.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.44 - 7.36 (m, 6H, $4H_{Ar\text{-}meta}$, $2H_{cyclPh}$), 2.81 (t, 4H, J = 7.6 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.50 - 1.20 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.4 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 179.9, 147.1, 146.4, 143.2, 142.2, 138.9, 138.3, 135.8, 134.4 (CH), 134.2 (CH), 134.0 (CH), 133.9, 133.1 (CH), 132.6 (CH), 130.1 (CH), 128.7 (CH), 127.6 (CH), 35.93 (CH_2), 31.98 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

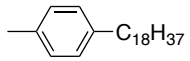
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{97}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 1227.6970; found 1227.7046.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 320 nm (ε = 30400 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 351 (31900), 392 (37600), 486 (47400 sh), 515 (69300), 733 (11300), 824 (10300).

Synthesis of M-18a



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_2$
Exact Mass: 1256,71
Molecular Weight: 1258,39

Ar = 

Following general procedure **G** and using the intermediate diketone-1 (108 mg, 89 μmol), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (480 mg, 5.7 mmol), NaOH (500 mg, excess), toluene (50 mL), ethanol (10 mL) and TFA (4 mL), **M-18a** (78 mg, 62 μmol, 70%) was obtained as a magenta solid.

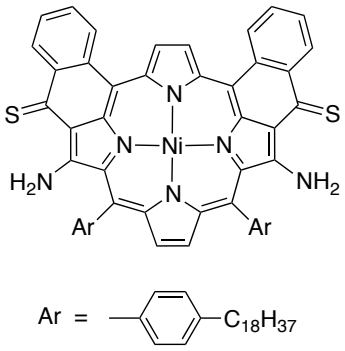
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.14 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.97 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.47 (dd, 2H, J = 8.1 Hz and 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 8.23 (broad s, 2H, NH), 7.99 (d, 2H, J = 7.9 Hz, H_{cyclPh}), 7.66 (ddd, 2H, J = 8.1 Hz, 6.6 Hz, 1.4 Hz, H_{cyclPh}), 7.60 - 7.47 (m, 10H, $2H_{cyclPh}$, $4H_{Ar\text{-}ortho}$, $4H_{Ar\text{-}meta}$), 5.08 (broad s, 2H, NH), 2.83 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.23 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.7, 159.6, 144.5, 143.0, 141.8, 140.3, 138.8, 135.1 (CH), 133.9, 133.64 (CH), 133.58, 131.7 (CH), 130.6 (CH), 129.3 (CH), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 124.5, 111.5, 103.8, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_4$ ($[M + H]^+$) 1257.7178; found 1257.7242.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 270 nm (ε = 33200 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 318 (31900), 347 (34900), 480 (59200), 514 (47200 sh), 544 (58100), 619 (13800), 710 (5400).

Synthesis of M-18c



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiS_2$
Exact Mass: 1288,66
Molecular Weight: 1290,52

Following general procedure **H** and using **M-18a** (20 mg, 16 μmol), Lawesson's reagent (40 mg, 0.1 mmol) and toluene (15 mL), **M-18c** (19 mg, 15 μmol, 92%) was obtained as a purple solid.

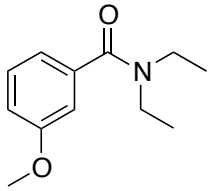
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 11.78 (d, 2H, J = 4.4 Hz, NH), 5.89 (d, 2H, J = 4.4 Hz, NH), 9.17 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.94 (s, 2H, H_{pyrr}), 9.03 (dd, 2H, J = 8.0 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.03 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (ddd, 2H, J = 8.0 Hz, 6.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.54 (d, 4H, J = 7.8 Hz, $H_{Ar\text{-}ortho}$), 7.66 - 7.50 (m, 4H, $2H_{cyclPh}$, $2H_{Ar\text{-}meta}$), 2.83 (t, 4H, J = 7.8 Hz, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.23 (m, 60H, CH_2), 0.85 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 163.1, 149.2, 144.8, 142.0, 140.5, 139.9, 137.0, 135.1 (CH), 133.7, 133.5 (CH), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 129.7 (CH), 128.5, 128.0 (CH), 126.8 (CH), 124.2, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MALDI-MS (*m/z*): Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiS_2$ ($[M + H]^+$) 1289.672; found 1289.666.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} = 363 nm (ε = 42700 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$), 409 (45300), 540 (54100), 593 (65400), 698 (16400), 719 (16100), 770 (10200).

Synthesis of N,N-diethyl-3-methoxybenzamide

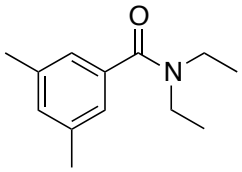


Chemical Formula: $C_{12}H_{17}NO_2$
Exact Mass: 207,13
Molecular Weight: 207,27

A mixture of 3-methoxybenzoic acid (3.0 g, 20 mmol), thionyl chloride (14 mL, 0.2 mol) and DMF (a few drops) were stirred for 1h at r.t. The excess of $SOCl_2$ was removed under vacuum. CH_2Cl_2 (10 mL) was added and the mixture was added dropwise to a solution of diethylamine (10 mL, 1.0 mol, 5 eq) at 0 °C. The mixture was stirred for an additional hour and the solvents evaporated. CH_2Cl_2 (20 mL) was added followed by water (20 mL). The organic layer was washed with water (3 x 20 mL) and brine (2 x 20 mL), dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent afforded yellowish oil (3.3 g, 16 mmol, 80%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.31 (t, 1H, J = 7.8 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 6.93 (m, 3H, $H_{Ph\text{-}ortho}$ + $H_{Ph\text{-}para}$), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.42 (broad, 4H, CH_2 NEt_2), 1.20 (broad, 6H, CH_3 NEt_2).

Synthesis of N,N-diethyl-3,5-dimethylbenzamide

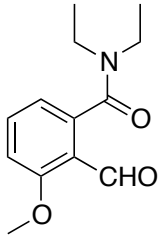


Chemical Formula: $C_{13}H_{19}NO$
Exact Mass: 205,15
Molecular Weight: 205,30

A mixture of 3,5-dimethylbenzoic acid (5.0 g, 33 mmol), thionyl chloride (14 mL, 20 mmol) and DMF (a few drops) was stirred for 1h at r.t. The excess of $SOCl_2$ was removed under vacuum. CH_2Cl_2 (10 mL) was added and the mixture was added dropwise to a solution of diethylamine (10 mL, 1.0 mol, 3 eq) at 0 °C. The mixture was stirred for an additional hour and evaporated to dryness. CH_2Cl_2 (10 mL) was added followed by water (10 mL). The organic layer was washed with water (3 x 10 mL) and brine (2 x 20 mL), dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent afforded yellowish oil (6.5 g, 32 mmol, 96%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.00 (s, 1H, $H_{Ph\text{-}para}$), 6.93 (s, 2H, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 3.28 - 3.46 (m, 4H, CH_2 NEt_2), 3.30 (s, 6H, CH_3), 1.15 (broad, 6H, CH_3 NEt_2).

Synthesis of N,N-diethyl-2-formyl-3-methoxybenzamide

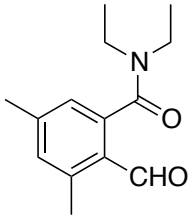


Chemical Formula: $C_{13}H_{17}NO_3$
Exact Mass: 235,12
Molecular Weight: 235,28

A solution of N,N-diethyl-3-methoxybenzamide (16.5 g, 80 mmol) in dry diethylether (150 mL) at -78 °C was stirred and treated with N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (10 mL, 67 mmol) and then with *s*-butyllithium (70 mL, 1.4 M in cyclohexane, 98 mmol) for 1 h before addition of an excess of dry DMF (17 mL, 0.22 mol). The solution was then stirred for 1 h at -78 °C, before the temperature was allowed to rise to r.t. The reaction was quenched with a saturated aqueous ammonium chloride solution. The organic layer was washed with water (50 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, 150 mL, CH_2Cl_2 then CH_2Cl_2/AcOEt (1:1)) afforded colorless oil (9.4 g, 40 mmol, 50%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.48 (s, 1H, CHO), 7.54 (t, 1H, J = 8.0 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.00 (d, 1H, J = 8.0 Hz, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 6.84 (d, 1H, J = 8.0 Hz, $H_{Ph\text{-}para}$), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 3.58 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2NEt_2), 3.06 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2NEt_2), 1.32 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2), 1.00 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2).

Synthesis of N,N-diethyl-2-formyl-3,5-dimethylbenzamide



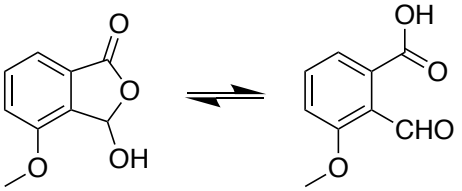
Chemical Formula: $C_{14}H_{19}NO_2$
Exact Mass: 233,14
Molecular Weight: 233,31

A solution of N,N-diethyl-3,5-dimethylbenzamide (6.7 g, 33 mmol) in dry diethylether (60 mL) at -78 °C was stirred and treated with N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (4 mL, 27 mmol) and then with *s*-butyllithium (23 mL, 1.4 M in cyclohexane, 32 mmol) for 1 h before addition of an excess of dry DMF (5.5 mL, 71 mmol). The solution was stirred for an additional hour at -78 °C before the temperature was allowed to rise to r.t. The reaction was then quenched with a saturated aqueous ammonium chloride solution. The organic layer was washed with water (50 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated under vacuum. Purification by column chromatography (silica gel, 150 mL, CH_2Cl_2) afforded yellowish oil (1.0 g, 4.3 mmol, 13%) and the starting material (3.5 g, 17 mmol, 52%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.22 (s, 1H, CHO), 7.05 (s, 1H, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 6.94 (s, 1H, $H_{Ph\text{-}para}$), 3.58 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2NEt_2), 3.10 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2NEt_2),

2.61 (s, 3H, CH_3), 2.35 (s, 3H, CH_3), 1.28 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2), 1.02 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2).

Synthesis of 2-formyl-3-methoxybenzoic acid



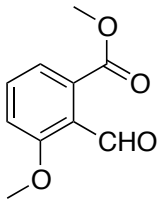
Chemical Formula: $C_9H_8O_4$
Exact Mass: 180,042
Molecular Weight: 180,159

N,N-diethyl-2-formyl-3-methoxybenzamide (9.4 g, 40.0 mmol) was hydrolyzed with aqueous KOH (2M, 100 mL) at r.t. overnight. Dropwise addition of HCl (conc, 20 mL) afforded a white solid that was filtered, washed with water (2 x 20 mL) and dried under vacuum (7.0 g, 38.9 mmol, 97%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.55 (dd, 1H, J = 8.5 Hz and 7.6 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.45 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 0.8 Hz, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 7.15 (dd, 1H, J = 8.5 Hz and 0.8 Hz, $H_{Ph\text{-}para}$), 6.65 (d, 1H, J = 7.2 Hz, CH), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 3.57 (d, 1H, J = 7.2 Hz, OH).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 168.4, 155.3, 133.2 (CH), 133.1, 128.8, 117.1(CH), 116.2 (CH), 96.0 (CH), 55.9 (CH_3).

Synthesis of methyl-2-formyl-3-methoxybenzoate



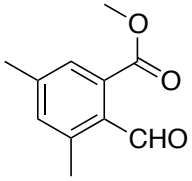
Chemical Formula: $C_{10}H_{10}O_4$
Exact Mass: 194,06
Molecular Weight: 194,18

A mixture of 2-formyl-3-methoxybenzoic acid (4.0 g, 22 mmol), MeI (6.3 g, 44 mmol), K_2CO_3 (1.5 g, 0.5 eq) and DMF (11 mL) was refluxed for 1 h, cooled to r.t., and then aqueous HCl was added (1M, up to pH ~ 7). After addition of CH_2Cl_2 (50 mL), the organic layer was washed with water (3 x 30 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 300 mL, CH_2Cl_2/ethylacetate (9:1)) afforded the expected product (1.6 g, 8.2 mmol, 37%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.45 (s, 1H, CHO), 7.52 (dd, 1H, J = 8.5 Hz and 7.6 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.16 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 0.8 Hz, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 7.08 (dd, 1H, J = 8.5 Hz and 0.8 Hz, $H_{Ph\text{-}para}$), 3.90 (s, 3H, $COOCH_3$), 3.89 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 190.2 (CH), 168.9, 160.38, 134.2 (CH), 133.6, 124.4, 120.4 (CH), 114.0 (CH), 56.12 (CH_3), 52.85 (CH_3).

Synthesis of methyl-2-formyl-3,5-dimethylbenzoate

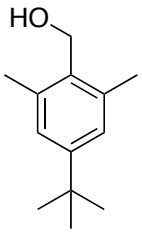


Chemical Formula: $C_{11}H_{12}O_3$
Exact Mass: 192,08
Molecular Weight: 192,21

N,N-diethyl-2-formyl-3,5-dimethylbenzamide (1.0 g, 4.3 mmol) was hydrolysed with aqueous KOH (2M, 10 mL) at r.t. overnight. Dropwise addition of HCl (conc, 20 mL) afforded a white solid that was filtered, washed with water (2 x 20 mL) and dried under vacuum (0.70 g, 3.9 mmol, 91%). 2-formyl-3,5-dimethylbenzoic acid (0.70 g, 3.9 mmol), MeI (1.1 g, 79 mmol), K_2CO_3 (0.27 g, 0.5 eq) and DMF (5 mL) were refluxed for 1 h, cooled to r.t. before the addition of aqueous HCl (1M, up to pH ~ 7). After addition of CH_2Cl_2 (20 mL), the organic layer was washed with water (4 x 20 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 250 mL, CH_2Cl_2) afforded the expected product (0.43 g, 2.2 mmol, 57%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.40 (s, 1H, CHO), 7.49 (s, 1H, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 77.20 (s, 1H, $H_{Ph\text{-}para}$), 3.91 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.49 (s, 3H, CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3).

Synthesis of 4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylbenzylalcohol

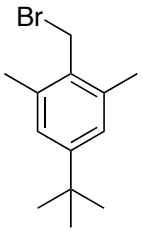


Chemical Formula: $C_{13}H_{20}O$
Exact Mass: 192,15
Molecular Weight: 192,30

A solution of 4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylbenzaldehyde (0.10 g, 0.53 mmol) in MeOH (20 mL) were cooled to 0 °C before $NaBH_4$ (40 mg, 1.1 mmol) was added dropwise. It was stirred at r.t. for 2 h. Few drops of AcOEt were added followed by water (10 mL) and CH_2Cl_2 (10 mL). The organic layer was washed with water (2 x 10 mL) and dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent afforded yellowish oil (0.10 g, 0.52 mmol, 98%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.05 (s, 2H, $H_{Ph\text{-}meta}$), 4.70 (s, 2H, CH_2), 2.42 (s, 6H, CH_3), 1.28 (s, 9H, CH_3 *t*-Bu).

Synthesis of 4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylbenzybromide

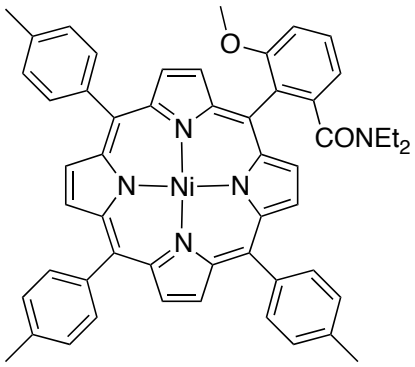


Chemical Formula: $C_{13}H_{19}Br$
Exact Mass: 254,07
Molecular Weight: 255,19

A solution of 4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylbenzylalcohol (0.10 g, 0.52 mmol) and PBr_3 (145 mg, 0.53 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was stirred for 45 min at 0 °C. Ethylacetate was added and the organic layer was washed with water (10 mL) and dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent afforded yellowish oil (130 mg, 0.51 mmol, 98%).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.05 (s, 2H, $H_{Ph\text{-}meta}$), 4.58 (s, 2H, CH_2Br), 2.42 (s, 6H, CH_3), 1.29 (s, 9H, CH_3 *t*-Bu).

Synthesis of porphyrin 5



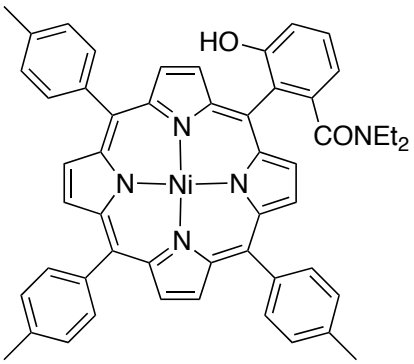
Chemical Formula: $C_{53}H_{45}N_5NiO_2$
Exact Mass: 841,29
Molecular Weight: 842,65

A solution of free base porphyrin (219 mg, 0.28 mmol) and nickel acetylacetonate (100 mg, 0.39 mmol) in toluene (100 mL) was refluxed overnight. After cooling to r.t., it was filtered through a column of dry alumina and the solvent was removed under vacuum. **Porphyrin 5** (230 mg, 0.27 mmol, 97%) was obtained as a red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.70 (m, 8H, H_{pyrr}), 7.71 (t, 1H, J = 8.2 Hz, $H_{Ph\text{-}para}$), 7.45 (m, 8H, $6H_{tolyl\text{-}ortho}$, $2H_{tolyl\text{-}meta}$), 7.35 (d, 1H, J = 8.2 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.01 - 7.29 (m, 5H, $4H_{tolyl\text{-}meta}$, $1H_{Ph\text{-}meta}$), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 2.62 (s, 9H, CH_3 tolyl), 2.42 (broad, 2H, CH_2NEt_2), 2.05 (broad, 2H, CH_2NEt_2), 0.58 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2), -0.92 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH_3NEt_2).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 168.4, 159.2, 142.3, 141.5, 138.2, 137.3, 137.2, 133.65, 133.63 (CH), 130.13 (CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 126.8, 125.3 (CH), 119.2, 118.0 (CH), 111.1 (CH), 110.9, 56.1 (CH), 42.7 (CH_2), 37.1 (CH_2), 21.5 (CH_3), 13.61 (CH_3), 10.92 (CH_3).

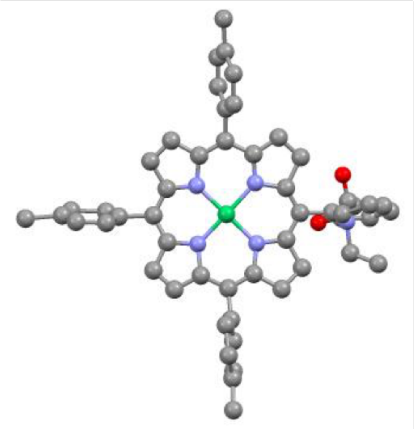
Synthesis of porphyrin 7

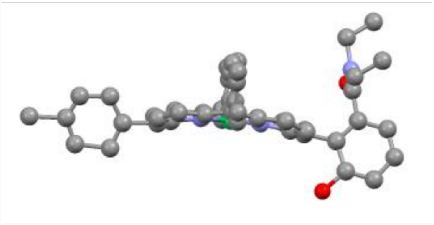


Chemical Formula: $C_{52}H_{43}N_5NiO_2$
Exact Mass: 827,28
Molecular Weight: 828,62

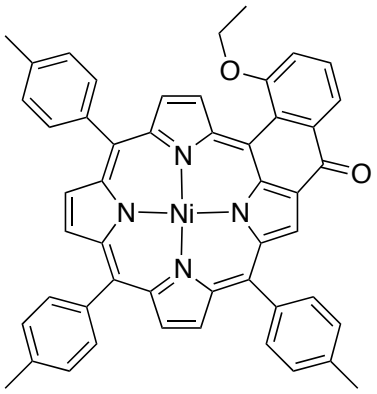
A solution of **porphyrin 5** (230 mg, 0.27 mmol), HBr (48% aqueous, 100 mL) in AcOH (80 mL) was refluxed for 3 days. The mixture was cooled to r.t. and the green compound was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 100 mL). The organic layer was concentrated under reduced pressure and washed with an aqueous $NaHCO_3$ solution (saturated, 50 mL). The color of the solution turned from green to purple. It was washed with water (2 x 100 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. Chlorobenzene (100 mL) and $Ni(acac)_2$ were added and the mixture was refluxed for 1 h. After cooling and crystallization from CH_2Cl_2/MeOH, the title compound (210 mg, 0.25 mmol, 93%) was obtained as a red solid. A preliminary X-Ray structure was obtained and confirmed unambiguously the molecular structure.

EI (*m/z*): Calcd for $C_{52}H_{43}N_5NiO_2$ ($M^{\bullet+}$) 827.3; found 827.4.





Synthesis of M-19



Chemical Formula: $C_{50}H_{36}N_4NiO_2$
Exact Mass: 782,22
Molecular Weight: 783,54

1-bromoethane (1.37 mL, 2.0 mmol, 8 eq) was added to a solution of **porphyrin 7** (210 mg, 253 μmol) and K_2CO_3 (140 mg, 1.0 mmol, 4eq) in DMF (30 mL). The mixture was stirred at 60°C for 2 days. The solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography through silica gel (CH_2Cl_2) afforded the crude product (150 mg) used as such for the next step. Tetrachloroethane (20 mL) was added to the mixture followed by $POCl_3$ (slow addition, 0.2 mL, 218 μmol, 12 eq). The mixture was stirred at 110°C overnight. After cooling to r.t., CH_2Cl_2 (20 mL) was added followed by an saturated aqueous sodium acetate solution. The organic layer was washed several times with water. Purification by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2) afforded the title compound (26 mg, 33 μmol, 13%) as a green solid.

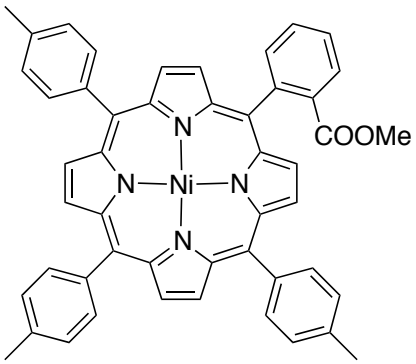
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.08 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.93 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.43 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.37 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.33 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.31 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.29 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.11 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.30 - 8.00 (m, 13H, 1H_{cyclPh}, 12H_{tolyl}), 7.19 (dd, 1H, J = 7.6 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 3.98 (m, 1H, J = 6.9 Hz, CH_2 OEt_2), 3.71 (m, 1H, J = 6.9 Hz, CH_2 OEt), 2.60 (s, 6H, CH_3 tolyl), 2.59 (s, 3H, CH_3 tolyl), 0.98 (t, 3H, J = 6.9 Hz, CH_3 OEt).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 182.5, 155.4, 145.5, 144.5, 144.0, 142.9, 142.84, 142.81, 140.4, 138.4, 138.00, 137.7, 137.6, 136.8, 136.7, 136.1, 135.3, 135.1 (CH), 134.8, 133.9 (CH), 133.40, 133.38 (CH), 133.1, 132.7 (CH), 132.2 (CH), 131.7 (CH), 131.6 (CH), 130.2, 129.6 (CH), 127.92 (CH), 127.89 (CH), 125.5, 122.1 (CH), 121.7, 119.5 (CH), 118.5, 105.3, 64.5 (CH_2), 21.48 (CH_3), 21.47 (CH_3), 21.45 (CH_3), 14.5 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{50}H_{36}N_4NiO_2$ ($M^{\bullet+}$) 782.2186; found 782.2181.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 334 nm (0.26), 393 (0.33), 472 (1.00), 657 (0.17), 698 (0.10 sh).

Synthesis of the porphyrin bearing one ester group

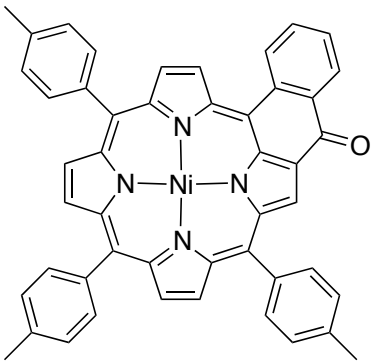


Chemical Formula: $C_{49}H_{36}N_4NiO_2$
Exact Mass: 770,22
Molecular Weight: 771,53

The free base porphyrin was obtained following general procedure **A**. Following general procedure **C** and using the free base porphyrin (222 mg, 0.31 mmol), $Ni(acac)_2$ (100 mg, 0.39 mmol), and chlorobenzene (100 mL), the title compound (50 mg, 42 μmol, 52%) was obtained as a red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.67 - 8.80 (m, 6H, H_{pyrr}), 8.54 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.30 (m, 1H, $H_{Ph\text{-}para}$), 8.09 (m, 1H, $H_{Ph\text{-}ortho}$), 9.90 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.80 (m, 2H, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.48 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 2.91 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.65 (s, 9H, CH_3 tolyl).

Synthesis of the ketone



Chemical Formula: $C_{48}H_{32}N_4NiO$
Exact Mass: 738,19
Molecular Weight: 739,49

Following general procedure **D**, and using the ester porphyrin bearing no bulky group (220 mg, 0.29 mmol), LiOH (1.5 g, excess), dioxane (150 mL), water (15 mL), oxalyl chloride (4 mL, 140 mmol) and tin(IV) chloride (0.2 mL, 1.8 mmol), the title compound (210 mg, 0.28 mmol, 98%) was obtained as a green solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.20 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.14 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.66 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.48 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.46 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.43 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 8.38 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.36 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.94 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.70 - 7.82 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.68 (ddd, 1H, J = 8.4 Hz, 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.34 -7.52 (m, 7H, 1H_{cyclPh}, 6$H_{tolyl\text{-}meta}$), 2.60 (s, 6H, CH_3 tolyl), 2.59 (s, 3H, CH_3 tolyl).

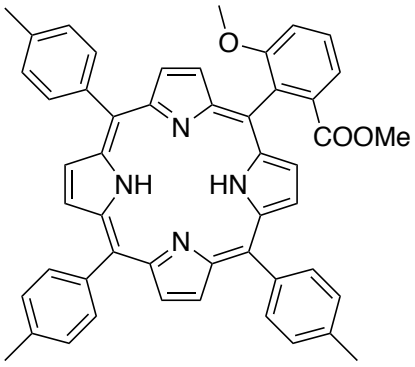
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 182.6, 145.4, 145.0, 143.9, 143.5, 143.0, 141.2, 140.7, 139.7, 139.2, 138.1, 137.83, 137.80, 136.7, 136.6, 136.0, 135.6, 135.4 (CH), 134.6, 134.3 (CH), 133.8 (CH), 133.6, 133.5 (CH), 133.4 (CH), 133.22 (CH), 133.18 (CH), 133.0 (CH), 132.7 (CH), 131.8 (CH), 129.3 (CH), 127.95 (CH), 127.93 (CH), 127.90 (CH), 127.5 (CH), 125.6, 121.6, 118.9, 108.8, 21.49, 21.48 (CH_3), 21.46 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{48}H_{33}N_4NiO$ ($[M + H]^+$) 739.2002; found 739.1963.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 322 nm (0.21), 381 (0.29), 463 (1.00), 646 (0.14), 689 (0.07 sh).

Crystal data: From CH_2Cl_2-MeOH, $C_{48}H_{32}N_4NiO$, M = 739.48 g.mol^{-1}, 0.20 x 0.14 x 0.10, tetragonal, space group P 41 21 2, *a* = 15.5004 (3) Å, *b* = 15.5004 (3) Å, *c* = 31.8259 (7) Å, α = 90.0°, β = 90.0°, γ = 90.0°, V = 7646.6 Å^3, Z = 8, Z' = 0, T = 173 K, CuKα = 1.54178, 3.171 < θ < 66.424, 58087 reflections measured, 6731unique reflections, R_1 = 0.0473, *w*R_2 = 0.1064, GoF = 1.063.

Synthesis of porphyrin 11



Chemical Formula: $C_{50}H_{40}N_4O_3$
Exact Mass: 744,310
Molecular Weight: 744,895

Following general procedure **A** and using tolualdehyde (1.80 g, 15 mmol), pyrrole (1.34 g, 20 mmol), methyl-2-formyl-3-methoxybenzoate (0.97 g, 5 mmol), CH_2Cl_2 (750 mL), $BF_3.OEt_2$ (0.4 mL) and chloranil (1.5 g), the title compound (447 mg, 0.60 mmol, 7 %) was obtained as a red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.81 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.79 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.63 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.99 - 8.18 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.95 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.2 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.83 (t, 1H, J = 8.2 Hz, $H_{Ph\text{-}para}$), 7.46 - 7.60 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 7.43 (dd, 1H, J = 8.2 Hz and 1.2 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 2.68 (s, 12H, 3*CH_3 tolyl, $COOCH_3$).

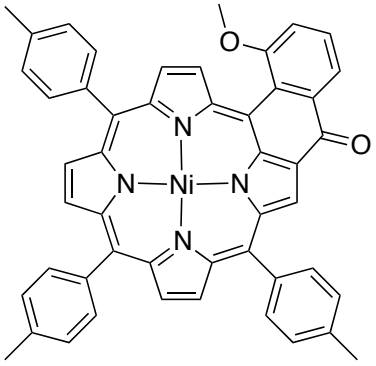
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 167.9, 160.2, 139.5, 139.3, 137.2, 137.2, 135.6, 134.5 (CH), 134.5 (CH), 131.5, 129.8 (CH), 127.4 (CH), 121.7 (CH), 120.1, 119.7, 114.2 (CH), 114.0, 56.2 (CH_3), 51.57 (CH_3), 21.57 (CH_3), 21.56 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{50}H_{41}N_4O$ ($[M + H]^+$) 745.3173; found 745.3174.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 399 nm (0.16 sh), 420 (1.00), 518 (0.04), 555 (0.02), 593 (0.01), 651 (0.01).

Synthesis of M-20 and M-21

A solution of free base **porphyrin 11** (247 mg, 0.60 mmol), nickel acetylacetonate (300 mg, 1.17 mmol) in chlorobenzene (50 mL) was refluxed for 2 h. After colling to r.t., the mixture was filtered through a short alumina pad and the solvent was removed under vacuum. A solution of LiOH (1.5 g, excess) in dioxane/water (150 mL/15 mL) was added and refluxed overnight. After cooling the mixture to r.t., the solvents were evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 300 mL, CH_2Cl_2 + 1% AcOH) afforded a red solid (230 mg, 0.29 mmol, 54%). Dry toluene (150 mL) and oxalyl chloride (4 mL) were added and the mixture was stirred for 1.5 h at 40 °C under argon. The excess of oxalyl chloride was removed by distillation before addition of tin(IV) chloride (0.2 mL, 1.7 mmol). The solution was stirred for 1 h at r.t., before neutralization with a concentrated aqueous NaOH solution (50 mL). The organic layer was washed with water (3 x 100 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated. Purification by column chromatography (silica gel, 300 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (4:6)) followed by precipitation from CH_2Cl_2/MeOH (1:4) afforded **M-20** (108 mg, 0.14, 48%) and **M-21** (28 mg, 37 μmol, 13 %) as green solids.



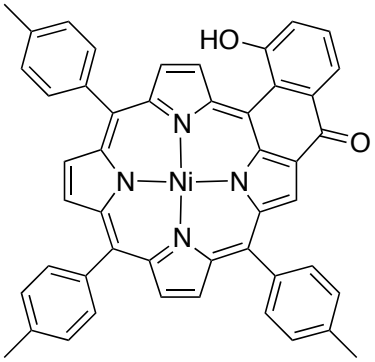
Chemical Formula: $C_{49}H_{34}N_4NiO_2$
Exact Mass: 768,20
Molecular Weight: 769,51

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.02 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.84 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.37 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.27 - 8.35 (m, 3H, H_{pyrr}), 8.07 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.07 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (broad, 4H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.47 - 7.27 (m, 9H, $1H_{cyclPh}$, $6H_{tolyl\text{-}meta}$, $2H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.15 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 2.53 (s, 9H, CH_3 tolyl).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 134.62 (CH), 134.06 (CH), 133.53 (CH), 132.80 (CH), 132.30 (CH), 131.59 (CH), 127.93 (CH), 127.90 (CH), 55.57 (CH_3), 21.44 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{49}H_{35}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 769.2074; found 769.2108.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 335 nm (0.24), 393 (0.30), 471 (1.00), 657 (0.15), 695 (0.09 sh).



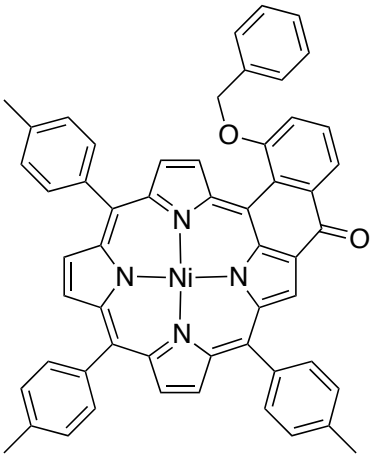
Chemical Formula: $C_{48}H_{32}N_4NiO_2$
Exact Mass: 754,19
Molecular Weight: 755,49

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.05 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 9.01 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.46 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.37 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.31 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.28 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.03 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 7.69 (broad, 4H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.44 - 7.26 (m, 9H, $1H_{cyclPh}$, $6H_{Ar\text{-}meta}$, $2H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.15 (dd, 1H, J = 7.7 Hz and 1.2 Hz, H_{cyclPh}), 2.53 (s, 9H, CH_3 tolyl).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{48}H_{33}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 755.1951; found 755.1918.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 335 nm (0.28), 392 (0.36), 470 (1.00), 658 (0.17), 698 (0.11 sh).

Synthesis of M-22



Chemical Formula: $C_{55}H_{38}N_4NiO_2$
Exact Mass: 844,23
Molecular Weight: 845,61

A solution of **M-21** (20 mg, 26 μmol), K_2CO_3 (14 mg, 106 mmol) and benzylbromide (52 mg, 212 mmol, 8 eq) in DMF (10 mL) was stirred at 60 °C overnight. After cooling to r.t., CH_2Cl_2 (20 mL) and water (10 mL) were added and the organic layer was washed three times with water, dried over Na_2SO_4, and the solvents were evaporated. Purification by column chromatography (silica gel, 200 mL, cyclohexane/CH_2Cl_2 (6:4)) afforded the title compound (20 mg, 24 μmol, 93%) as a green solid.

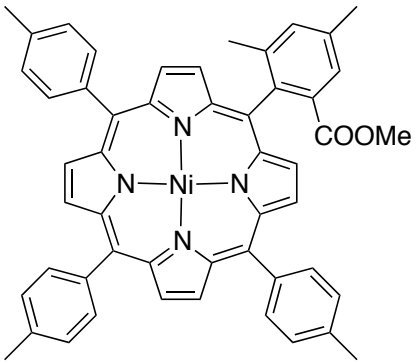
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.09 (s, 1H, H_{pyrr}), 9.02 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.46 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.37 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.33 (d, 1H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.29 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.16 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.35 - 8.01 (m, 13H, 12H_{tolyl}, 1H_{cyclPh}), 7.29 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H_{cyclPh}), 7.07 (t, 1H, J = 7.4 Hz, $H_{Bz\text{-}para}$), 6.94 (t, 2H, J = 7.4 Hz, $H_{Bz\text{-}ortho}$), 6.70 (d, 2H, J = 7.4 Hz, $H_{Bz\text{-}meta}$), 4.90 (d, 1H, J = 11.9 Hz, CH_2 Bz), 4.57 (d, 1H, J = 11.9 Hz, CH_2 Bz), 2.60 (s, 6H, CH_3 tolyl), 2.59 (s, 3H, CH_3 tolyl).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 142.8, 138.0, 137.7, 137.6, 136.7, 136.1, 135.0 (CH), 133.5 (CH), 133.4, 133.1, 132.8 (CH), 132.19 (CH), 132.15 (CH), 131.6 (CH), 129.7 (CH), 128.1 (CH), 127.92 (CH), 127.91, 127.86 (CH), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 123.0 (CH), 121.6 (CH), 71.9 (CH_2), 21.48 (CH_3), 21.45 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for $C_{55}H_{39}N_4NiO_2$ ($[M + H]^+$) 845.2421; found 845.2376.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_{max} (Rel abs) = 334 nm (0.25), 391 (0.33), 471 (1.00), 658 (0.17), 695 (0.10 sh).

Synthesis of porphyrin 18



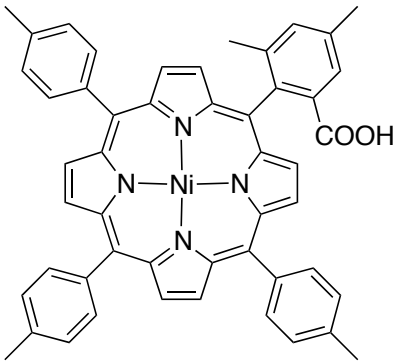
Chemical Formula: $C_{51}H_{40}N_4NiO_2$
Exact Mass: 798,25
Molecular Weight: 799,58

A solution of the free base porphyrin (130 mg, 0.17 mmol) and nickel acetylacetonate (131 mg, 0.5 mmol) in toluene (25 mL) was refluxed overnight. After cooling the mixture to r.t., it was filtered through a short pad of alumina and the solvent was removed under vacuum. The porphyrin **18** (130 mg, 0.16 mmol, 96%) was obtained as a red solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.78- 6.66 (m, 6H, H_{pyrr}), 8.47 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.93 (d, 1H, J = 1.9 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.90 - 7.83 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.49 (d, 1H, J = 1.9 Hz, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.47 – 7.41 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 2.87 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.62 (s, 12H, 3*CH_3 tolyl, $CH_{3\text{-}Ph\text{-}para}$), 1.78 (s, 3H, $CH_{3\text{-}Ph\text{-}ortho}$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ_c (ppm) = 167.91, 142.74, 142.61, 142.59, 142.33, 140.84, 138.17, 138.13, 138.07, 137.87, 137.27, 137.25, 133.80 (CH), 133.62 (CH), 133.60 (CH), 133.38, 132.42 (CH), 131.91 (CH), 131.85 (CH), 130.75 (CH), 129.05, 128.24, 127.86 (CH), 127.55 (CH), 127.52 (CH), 118.88, 118.72, 116.45, 51.60 (CH), 21.51 (CH_3), 21.37 (CH_3), 21.34 (CH_3).

Synthesis of porphyrin 19

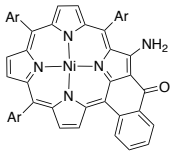


Chemical Formula: $C_{50}H_{38}N_4NiO_2$
Exact Mass: 784,23
Molecular Weight: 785,56

A mixture of the **porphyrin 18** (130 mg, 0.16 mmol) and LiOH (0.4 g, excess) in dioxane (30 mL) and water (3 mL) was refluxed overnight. The mixture was cooled to r.t. and the solvents were evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, 300 mL, CH_2Cl_2 + 1% AcOEt) afforded the title compound (50 mg, 64 μmol, 40%) as a red solid which was used without further purification for the next step.

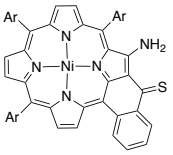
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.68 - 8.64 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.63 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 8.39 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H_{pyrr}), 7.91 - 7.85 (m, 1H, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.84 - 7.75 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}ortho}$), 7.48 - 7.43 (m, 1H, $H_{Ph\text{-}meta}$), 7.43 - 7.34 (m, 6H, $H_{tolyl\text{-}meta}$), 2.60 - 2.49 (m, 15H, 3*CH_3 tolyl, $CH_{3\text{-}Ph\text{-}ortho}$, $CH_{3\text{-}Ph\text{-}para}$).

LISTE DES MOLÉCULES



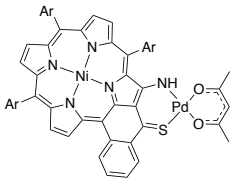
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-1a



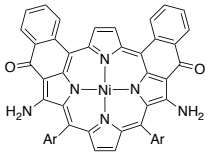
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-1c



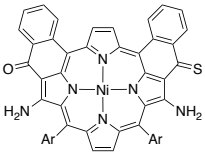
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-1d



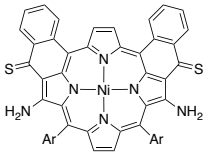
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-2a



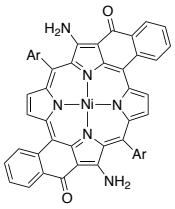
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-2b



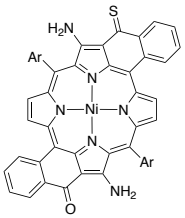
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-2c



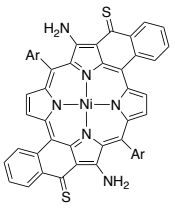
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-3a



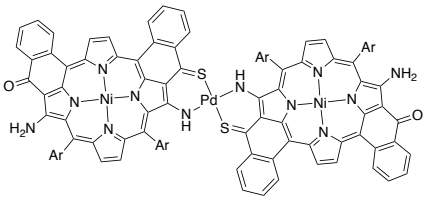
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-3b



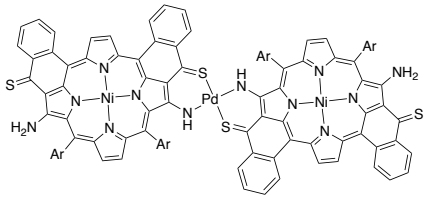
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

M-3c



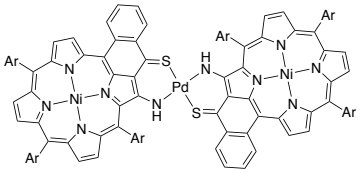
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-1a



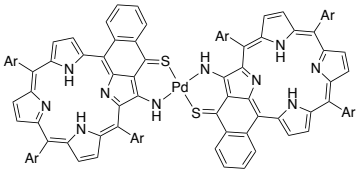
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-1c



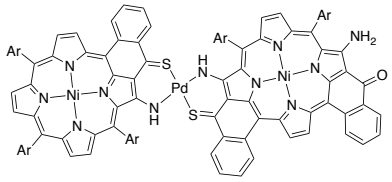
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-2



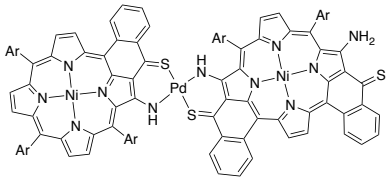
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-3



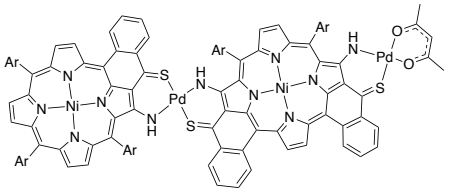
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-4a



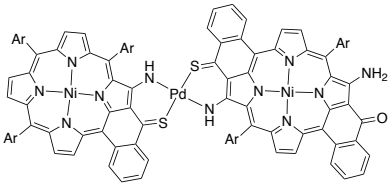
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-4c



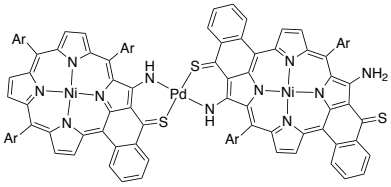
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-4d



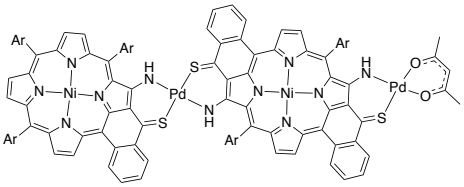
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-5a



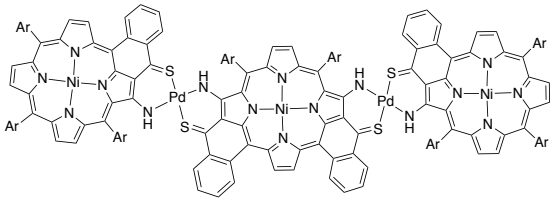
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-5c



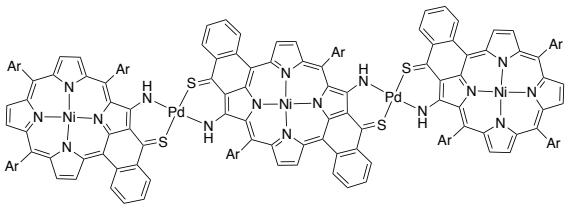
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

D-5d



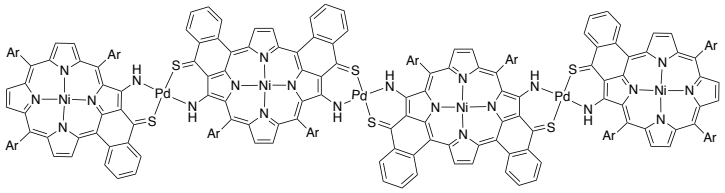
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

T-1

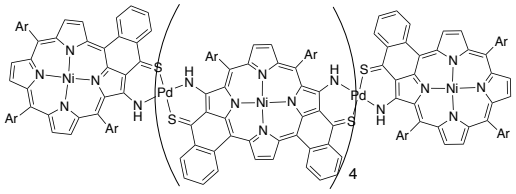


Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

T-2

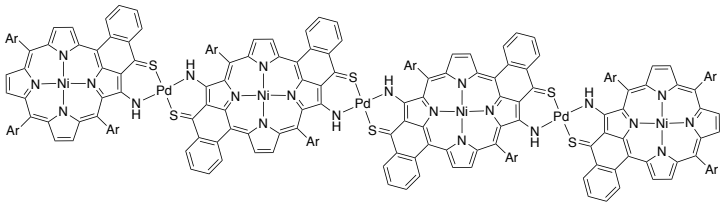


Tet-1 Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

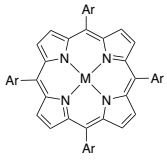


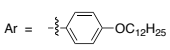
Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph

H-1



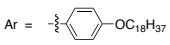
Tet-2 Ar = 3,5-^{t}Bu$_2$Ph





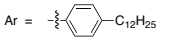
M = H_2 **M-4a**

M = Ni **M-4b**



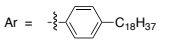
M = H_2 **M-5a**

M = Ni **M-5b**



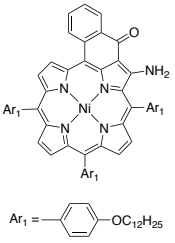
M = H_2 **M-6a**

M = Ni **M-6b**

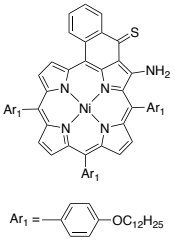


M = H_2 **M-7a**

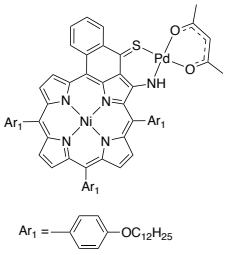
M = Ni **M-7b**



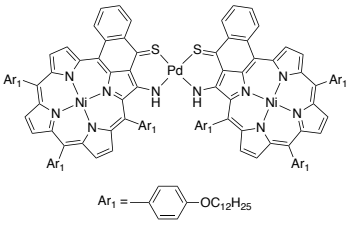
M-8a



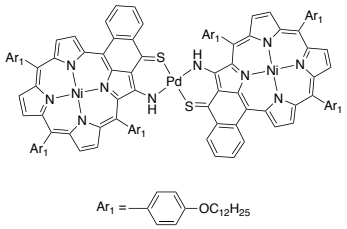
M-8c



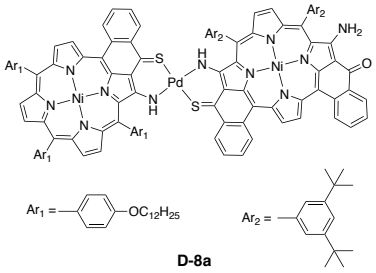
M-8d



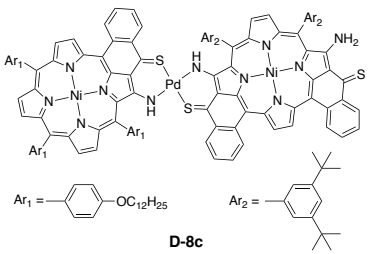
D-6



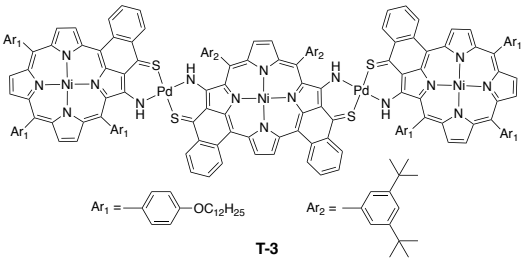
D-7



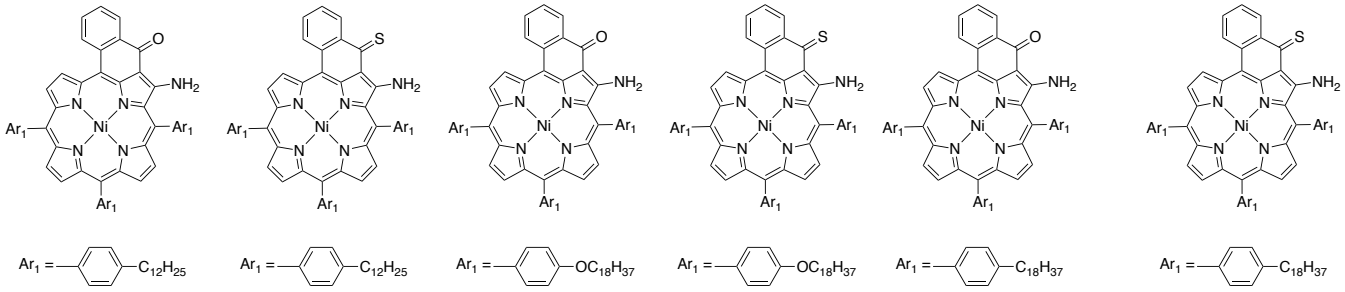
D-8a



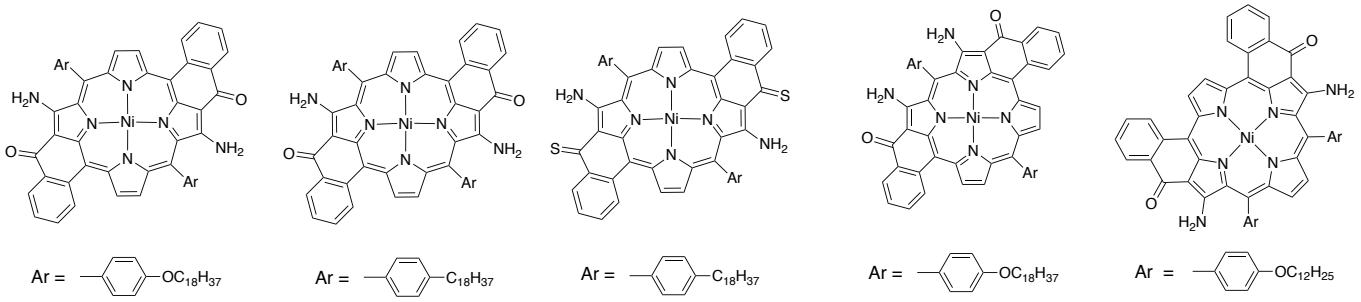
D-8c



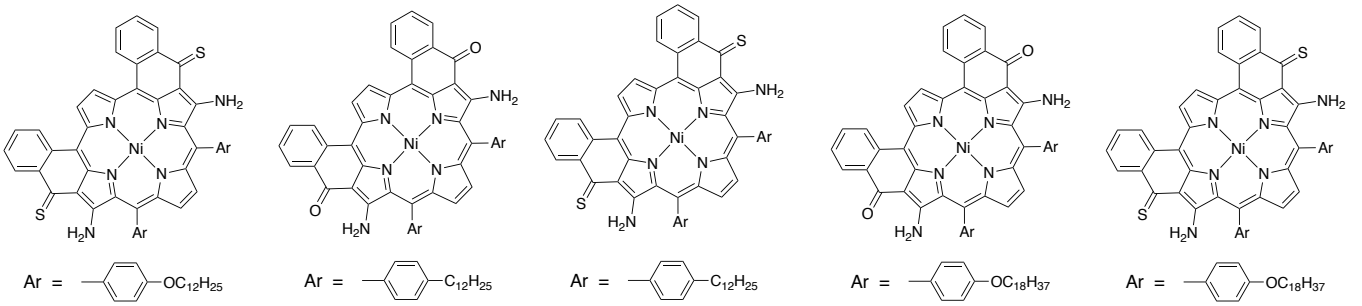
T-3



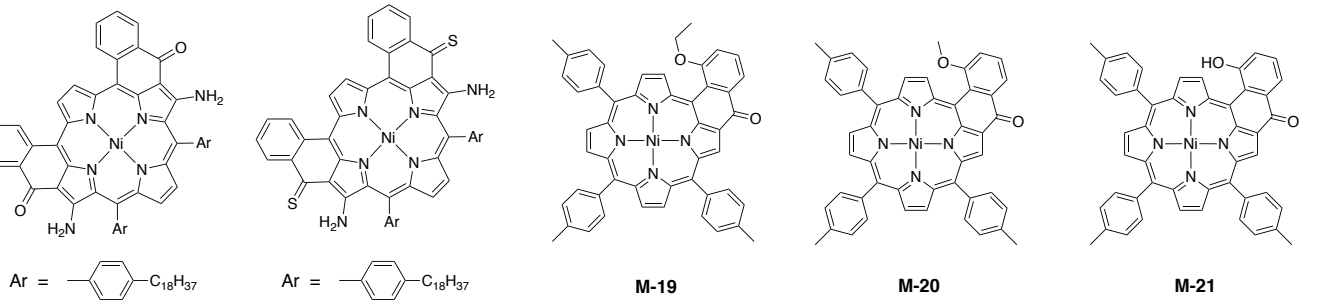
M-9a **M-9c** **M-10a** **M-10c** **M-11a** **M-11c**



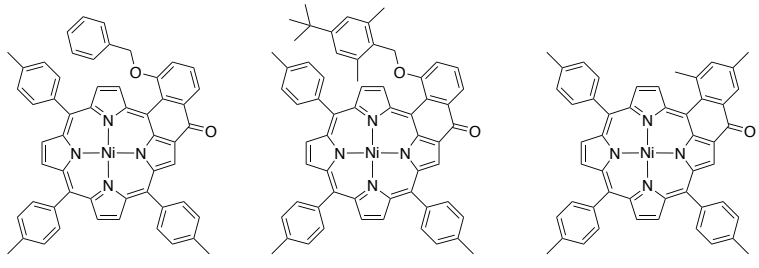
M-12a **M-13a** **M-13c** **M-14a** **M-15a**



M-15c **M-16a** **M-16c** **M-17a** **M-17c**



M-18a **M-18c** **M-19** **M-20** **M-21**



M-22 **M-23** **M-24**