

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE présentée par :

Nicolas MARETS

soutenue le : 28 septembre 2015

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

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Tectonique Moléculaire :
**Assemblages Supramoléculaires Fonctionnels à
base de Porphyrines**

THÈSE dirigée par :

HOSSEINI Mir Wais
BULACH Véronique

Professeur, université de Strasbourg, IUF
Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

GUILARD Roger
HASENKNOFF Bernold

Professeur, université de Bourgogne
Professeur, université Paris VI

AUTRES MEMBRES DU JURY :

SAUVAGE Jean-Pierre
MAYOR Marcel

Professeur, université de Strasbourg
Professeur, université de Bâle

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
UMR 7140

THÈSE présentée par :

Nicolas MARETS

soutenue le : **28 septembre 2015**

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

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Tectonique Moléculaire :
Assemblages Supramoléculaires Fonctionnels à
base de Porphyrines

THÈSE dirigée par :

HOSSEINI Mir Wais
BULACH Véronique

Professeur, université de Strasbourg, IUF
Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

GUILARD Roger
HASENKNOPF Bernold

Professeur, université de Bourgogne
Professeur, université Paris VI

AUTRES MEMBRES DU JURY :

SAUVAGE Jean-Pierre
MAYOR Marcel

Professeur, université de Strasbourg
Professeur, université de Bâle

La découverte théorique n'a pour elle que le mérite de l'existence. Elle éveille l'espoir et c'est tout. Mais laissez-la cultiver, laissez-la grandir et vous verrez ce qu'elle deviendra.

Louis Pasteur

A mes Grands Parents...

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le Pr Jean-Pierre Sauvage, le Pr Bernold Hasenknopf, le Pr Marcel Mayor ainsi le Pr Roger Guillard pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ces travaux de thèse.

Mes remerciements aux Pr Mir Wais Hosseini et Véronique Bulach. Merci Wais pour m'avoir accueilli dans ton laboratoire, de la confiance que tu m'as témoigné pendant toutes ces années. Pour tes conseils, tes idées et ton optimisme, pour ce séjour au Japon merci !! A Véro pour m'avoir supporté pendant ces cinq années. Merci pour ta patience (surtout lors des corrections), ta gentillesse, ton encadrement, tes nombreux conseils. Merci également pour la chimie, tout ce que tu m'as appris pendant mon séjour au labo et la motivation que tu as su me redonner quand mon moral était au plus bas. Je n'aurais pu trouver meilleur encadrement.

Merci Fabien pour avoir trouvé le temps de m'encadrer durant mes deux années de Master et pour les nombreux conseils et astuces sur la synthèse de porphyrines. Je te dois beaucoup... Aux deux autres larrons Patrick et Nico, pour toutes ces soirées au Happy et week-ends à la Fouillotte. Merci pour votre accueil incroyable et tous vos conseils. A bientôt au Japon.

Merci à Nathalie et Aziz pour ces petits moments de détente au café. En espérant que mon caractère un tantinet râleur ne fut pas trop pénible à supporter. Merci à Stéphane d'avoir pris le temps de répondre à mes nombreuses questions (scientifiques ou non). Merci également pour tous tes conseils.

Merci à toutes ces personnes que j'ai pu croiser dans les couloirs du laboratoire au quotidien durant ces années ou moins longtemps : Audrey, Antoine B, Antoine M, Aurélie, Bérangère, Bowen, Cyril, Chaojie, Dimby, Elena, Emile, Ernest, Fan, Hervé, Lucas, Nico D, Maxime F, Maxime V, Sylvie, Tim, Takumi, Valérie, Romain (Pat peut être fier).

Merci à mes amis. En premier Jules, merci pour ton soutien. Toutes ces soirées, semaines, colos et vacances que l'on a pu partager m'ont toujours boosté et permis de repartir de plus belle. Donc pour tous les moments passés et à venir merci !! A Chris, Mathieu, Mumu, Djo et Marie, Merci. Merci à Antoine, Mathilde, Adélaïde et aux amis des bancs de la fac et ceux d'avant.

Merci à mes parents et ma famille pour m'avoir aidé à affronter ces années. Votre soutien a toujours été primordial.

Enfin, merci, aux contribuables français et au ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur qui ont eu l'honneur de financer ces travaux... Merci.

INTRODUCTION : LE MACROCYCLE PORPHYRIQUE	10
I. PROPRIETES GENERALES DU MACROCYCLE PORPHYRIQUE.	12
II. STRATEGIES DE SYNTHESSES.	14
III. CARACTERISTIQUES.	16
IV. BUT DU PROJET.	19
V. BIBLIOGRAPHIE.	22
CHAPITRE I : PORPHYRINES ET FONCTIONNALISATION DE SURFACE	24
I. INTRODUCTION.	26
II. PORPHYRINES ET PHYSISORPTION.	27
III. SYNTHESSES.	37
IV. ETUDES DE LA PHYSISORPTION DES TECTONS SUR SURFACE.	40
V. CONCLUSION DU CHAPITRE.	51
VII. BIBLIOGRAPHIE.	53
CHAPITRE II : PORPHYRINES ET RESEAUX DE COORDINATION A L'ETAT CRISTALLIN	56
I. INTRODUCTION.	58
II. RESEAUX DE COORDINATION ET PORPHYRINES.	59
III. POLYMERES DE COORDINATION ET CHIRALITE.	65
IV. POLYMERES DE COORDINATION ET DIRECTIONNALITE.	73
V. POLYMERES DE COORDINATION CRISTALLINS FLEXIBLES.	84
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE.	103
VII. BIBLIOGRAPHIE.	104
CHAPITRE III : PORPHYRINES ET ASSEMBLAGES MESOMORPHES.	108
I. INTRODUCTION : LES CRISTAUX LIQUIDES.	110
II. CARACTERISATION DES MESOPHASES.	114
III. MESOPHASE.	115
IV. PROJET.	121
V. MESOGENES FLEXIBLES.	129
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE.	131
VII. BIBLIOGRAPHIE.	133
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.	136
ANNEXES	140
I. ABBREVIATIONS.	142
II. GENERAL METHODS.	143
III. SYNTHESIS.	144
IV. CRYSTALLOGRAPHIC PART.	187
V. SURFACE FONCTIONNALISATION.	206
VI. BIBLIOGRAPHIES.	207
VII. LIST OF PUBLICATIONS AND COMMUNICATIONS.	208
VIII. TABLE RECAPITULATIVE DES PRODUITS INTERMEDIAIRES ET DES TECTONS.	209

Introduction :

Le Macrocycle Porphyrinique

I. PROPRIETES GENERALES DU MACROCYCLE PORPHYRIQUE.....	12
<i>I.1. Structure et Nomenclature.</i>	12
<i>I.2. Complexation.</i>	13
II. STRATEGIES DE SYNTHESES.....	14
<i>II.1. Porphyrines méso substituées de type A₄.</i>	14
<i>II.2. Porphyrines méso substituée A₂B₂.</i>	14
III. CARACTERISTIQUES.	16
<i>III.1. Spectroscopie RMN ¹H.</i>	16
<i>III.2. Spectroscopie UV-Vis.</i>	17
<i>III.3. Géométrie et Atropoisomerie.</i>	18
III.3.a. Géométrie.	18
III.3.b. π-Stacking.....	18
III.3.c. Atropoisomérie.....	18
IV. BUT DU PROJET.	19
V. BIBLIOGRAPHIE.	22

Les travaux présentés dans ce manuscrit décrivent la conception, la synthèse et l'utilisation de porphyrines fonctionnalisées pour la formation de matériaux auto-organisés fonctionnels ainsi que leurs applications potentielles.

Dans cette première partie introductive, les principales caractéristiques et propriétés des porphyrines seront présentées avant d'exposer les différents axes de recherches développés au cours de ces travaux de thèse.

I. Propriétés Générales du Macrocycle Porphyrinique.

Les macrocycles tétrapyrroliques (**figure 1**) sont des molécules importantes présentes dans de nombreux systèmes biologiques.¹⁻⁴ Véritables pigments de la vie, ils sont indispensables dans de nombreux processus biologiques tels que la photosynthèse⁵ ou encore pour le transport et le stockage d'oxygène.^{6, 7}

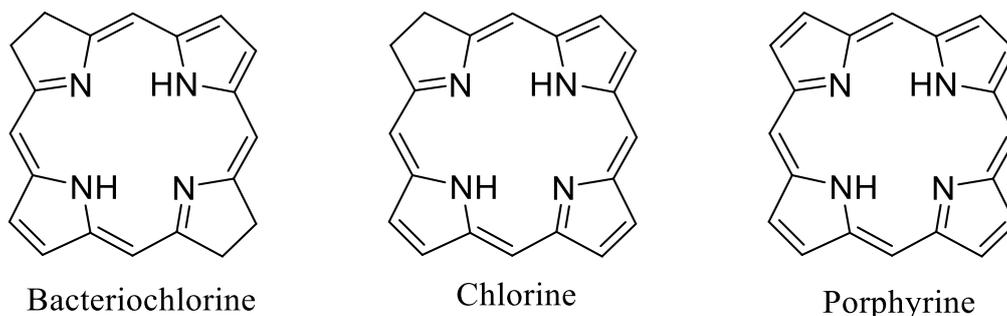


Figure 1: Principaux macrocycles tétrapyrroliques présents dans les organismes vivants.

Les porphyrines et leurs complexes en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et de leurs structures particulières, sont l'une des classes de molécules les plus étudiées.^{8,9} Ainsi depuis les années 30, le nombre de publications se référant aux études sur ces composés n'a cessé d'augmenter pour atteindre plus de 800 publications par an ces dernières années. De nombreux groupes de recherche s'intéressent encore aujourd'hui à la synthèse, aux propriétés ainsi qu'aux applications qu'offrent ce type de macrocycliques et cela dans des domaines très divers tels que le photovoltaïque,¹⁰⁻¹³ la catalyse¹⁴⁻¹⁷ ou encore les matériaux moléculaires.¹⁸⁻²⁶

I.1. Structure et Nomenclature.

Les porphyrines sont des macrocycliques aromatiques composés de quatre cycles pyrroliques reliés par quatre ponts méthènes (**figure 2**). Une porphyrine comporte ainsi un plan principal (P_{24}) composé de vingt atomes de carbone et de quatre atomes d'azote, tous d'hybridation sp^2 . Cette structure particulière conduit à la formation d'un système aromatique à dix-huit électrons π (**figure 2**)

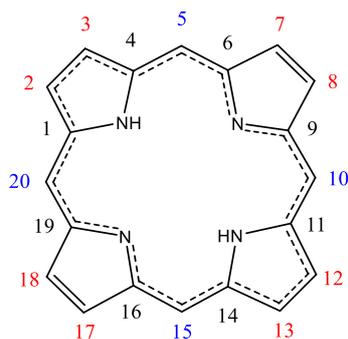


Figure 2 : Représentation du macrocycle porphyrinique et de son système aromatique (ligne pointillée).

Trois types de carbone peuvent y être distingués. Les carbones α (en noir), les carbones β -pyrroliques (en rouge) ainsi que les carbones *méso* (en bleu). Les C_{β} et $C_{\text{més}o}$ sont facilement fonctionnalisables et de nombreux groupements peuvent y être greffés. Cette facilité de fonctionnalisation a permis la synthèse de nombreux macrocycles.

I.2. Complexation.

Après déprotonation des azote pyrroliques, les porphyrines deviennent des ligands tétradentates dianioniques dont la cavité est parfaitement adaptée pour complexer la majorité des métaux et métalloïdes cationiques du tableau périodique.²⁷ Ainsi, suivant la taille du cation métallique, deux types de complexe peuvent être formés (**figure 3**).

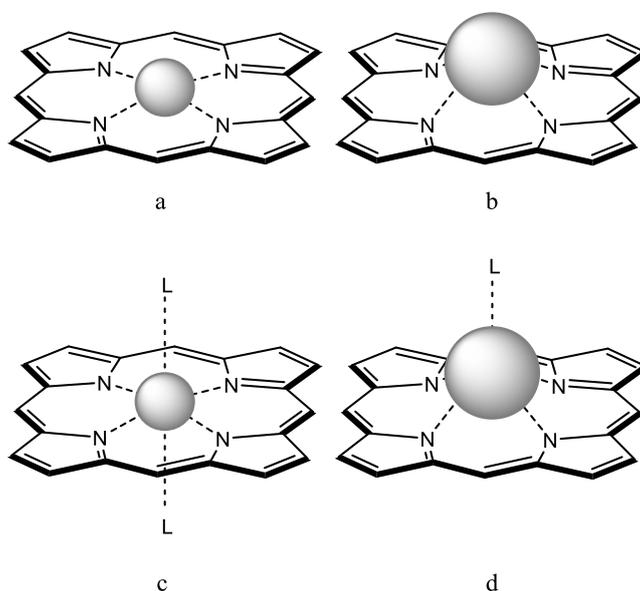


Figure 3 : Localisation du cation métallique dans la cavité porphyrinique.

En fonction de la taille du cation, ce dernier est inséré dans la cavité porphyrinique (**figure 3 (a)**) ou alors il est positionné en dehors du macrocycle porphyrinique (**figure 3 (b)**) dans le cas d'un cation plus volumineux. La position du métal dans la cavité est également

influencée par la présence de ligands coordonnés en position axiale du métal. Les métaux 3d tétra- et hexa-coordinés sont en général positionnés dans le plan de la porphyrine (**figure 3 (c)**) alors qu'une penta-coordination conduit à un déplacement de l'ion métallique en dehors du plan porphyrinique (**figure 3 (d)**).

II. Stratégies de synthèses.

II.1. Porphyrines méso substituées de type A₄.

Les premières synthèses artificielles de porphyrines débutent au milieu des années 30 avec les travaux de Hans Fisher²⁸ et de Rothemund.²⁹⁻³¹ Ces synthèses sont réalisées dans des conditions basiques et à des températures élevées, avec des rendements souvent très faibles. Ce type de réaction consiste à mettre en présence dans un système clos et en quantité équimolaire, un aldéhyde et du pyrrole dans la pyridine. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 95 °C pendant plusieurs jours conduisant à la formation du macrocycle (**figure 4**).

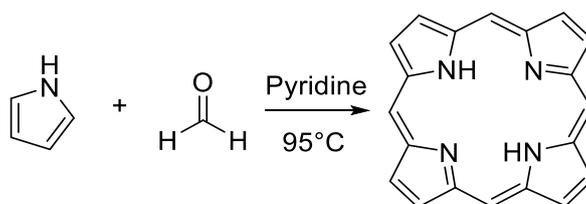


Figure 4 : Synthèse de la porphyrine mise au point par Rothemund.

En 1967, Adler et Longo développèrent une synthèse améliorée pour l'obtention de la *méso*-tétraphénylporphyrine³² et d'autres porphyrines tétra-substituées par des aromatiques. Les conditions moins contraignantes utilisées permettent d'augmenter le rendement ainsi que de diminuer le temps de réaction. Ainsi, la réaction en quantité stœchiométrique de pyrrole avec du benzaldéhyde dans l'acide propionique à reflux pendant 30 min, en présence d'air qui joue ici le rôle d'oxydant, conduit à l'obtention de la porphyrine après une simple filtration. Plus tard, vers la fin des années 80, Lindsey *et al* développèrent une méthode de synthèse permettant l'accès aux *méso*-porphyrines non substituées par des groupements aromatiques et ceci en utilisant des conditions douces et en utilisant un acide en quantité catalytique.³³

II.2. Porphyrines méso substituée A₂B₂.

En s'inspirant des travaux d'Adler et Longo, Little *et al.* ont mis au point une voie synthétique permettant l'accès à des porphyrines hétéro-substituées par des groupements différents en positions *méso*.³⁴ Cette voie de synthèse dite « méthode des aldéhydes mixtes » consiste à mélanger différents aldéhydes en présence de pyrrole dans l'acide-propionique. En

fonction de la stœchiométrie des aldéhydes utilisés, ce type de réaction conduit à un mélange de différentes porphyrines (**figure 5**). Malheureusement, la purification du mélange obtenu est souvent longue et difficile et ne permet l'obtention des produits voulus qu'avec de faibles rendements.

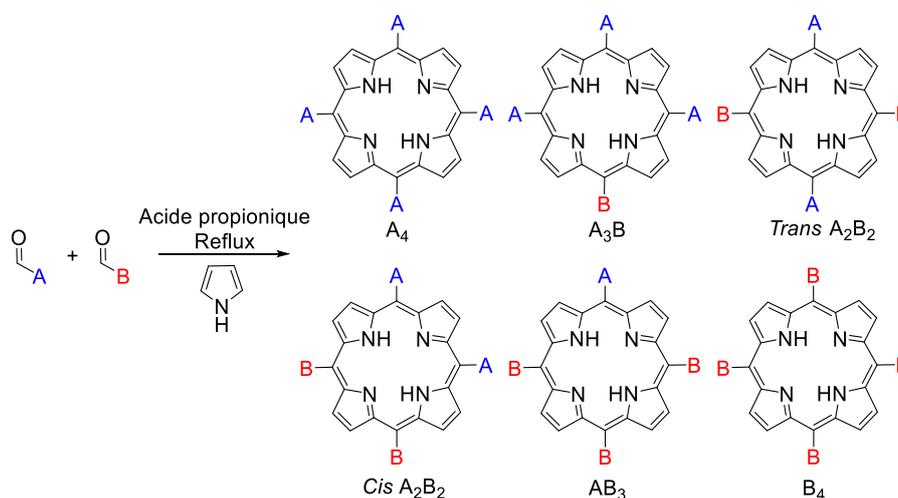


Figure 5 : Mélange de porphyrines obtenues avec la « méthode des aldéhydes mixtes ».

Afin de permettre l'accès à des porphyrines de symétrie *trans* A₂B₂ avec de meilleurs rendements, MacDonald *et al.* développèrent une synthèse séquentielle de porphyrines en trois étapes.³⁵ Dans une première étape, la condensation de pyrrole sur un aldéhyde permet la formation d'un dipyrrométhane (DPM). Ce dernier, intermédiaire réactionnel clé, est ensuite mis en présence d'un second aldéhyde en quantité stœchiométrique pour former le porphyrinogène. Celui-ci sera oxydé dans une dernière étape en porphyrine (**figure 6**).

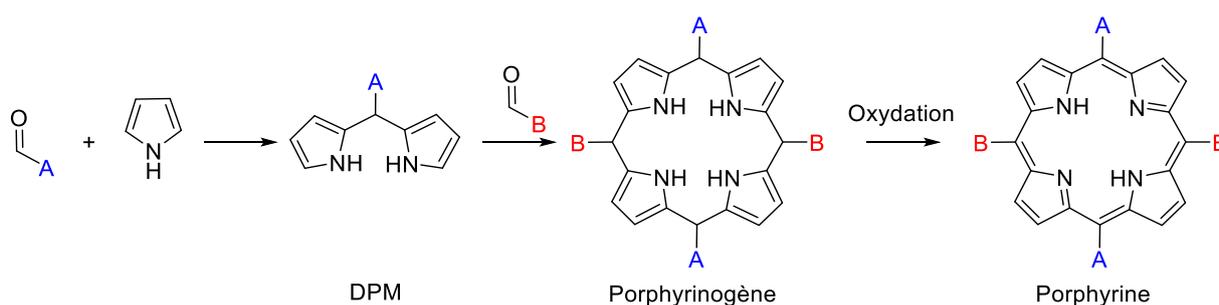


Figure 6 : Synthèse d'une porphyrine *trans*-A₂B₂ suivant la méthode développée par MacDonald.

Dans les années 90, Lindsey améliore encore cette voie synthétique. Il a ainsi pu montrer que les synthèses effectuées en conditions diluées (10 mM) ainsi que l'utilisation de DPM encombré permet de limiter les échanges d'aldéhydes pouvant avoir lieu avant la formation du porphyrinogène et ainsi de limiter les phénomènes dit de « scrambling » qui conduisent souvent à la formation d'un mélange de porphyrines.³⁶

Enfin, avec l'essor des réactions de couplage, l'accès à des porphyrines *trans*-A₂B₂ peut être réalisé grâce à des couplages pallado-catalysés.^{37, 38} En effet, l'introduction d'atomes d'halogène tels que le brome ou l'iode en position *méso* permet l'accès à des porphyrines *trans*-A₂B₂ complexes sans passer par la synthèse de **DPM** souvent difficile (**figure 7**).

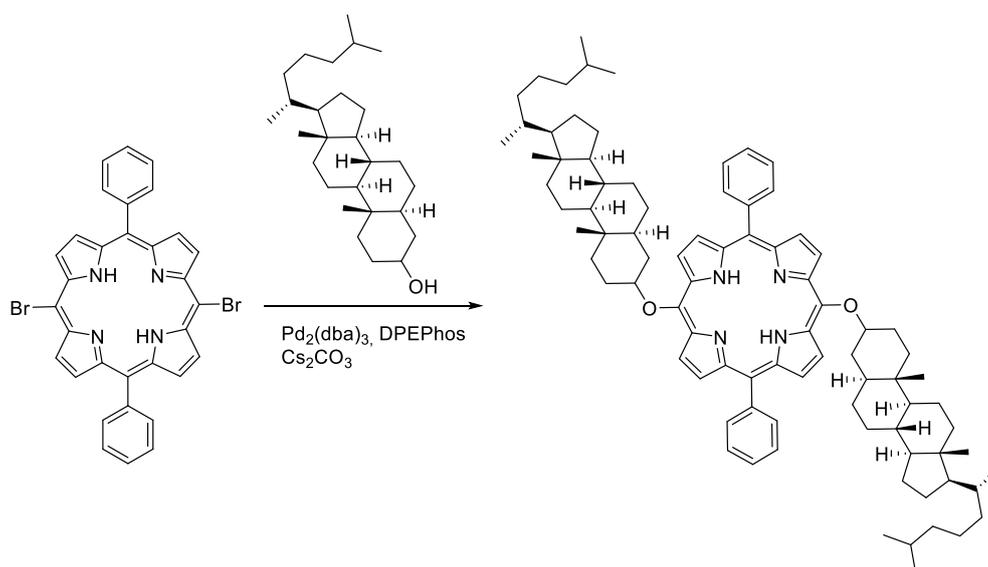


Figure 7 : Schéma de synthèse d'une porphyrine chirale par réaction pallado-catalysée³⁹.

Malgré les nombreuses améliorations apportées à la synthèse des porphyrines, la préparation de macrocycles tétrapyrroliques plus complexes tels que des porphyrines possédant quatre substituants différents en positions *méso* reste à ce jour un défi important.

III. Caractéristiques.

III.1. Spectroscopie RMN ¹H.

Les porphyrines présentent deux signaux caractéristiques en RMN ¹H. Le premier correspond aux atomes d'hydrogène présents à l'intérieur du macrocycle aromatique. Celui-ci est observé autour de -2 ppm sous la forme d'un pic large du fait de la tautomérie. Le déplacement chimique inhabituel pour les protons NH s'explique par le fait qu'ils se trouvent dans le cône d'anisotropie de la porphyrine les rendant ainsi fortement blindés. Le second signal correspond aux atomes d'hydrogène β-pyrroliques portés par les carbonés β. Ce signal est observé dans la zone caractéristique des protons aromatiques entre 8 et 10 ppm. Sa position dépend de la nature des groupements en positions *méso* et sa multiplicité de la symétrie de la porphyrine.

III.2. Spectroscopie UV-Vis.

Le profil d'absorption UV-Vis d'une porphyrine est lui aussi très caractéristique. Les bandes d'absorption observées, dues à des transitions $\pi-\pi^*$, peuvent être divisées en deux zones bien définies (**figure 8**).

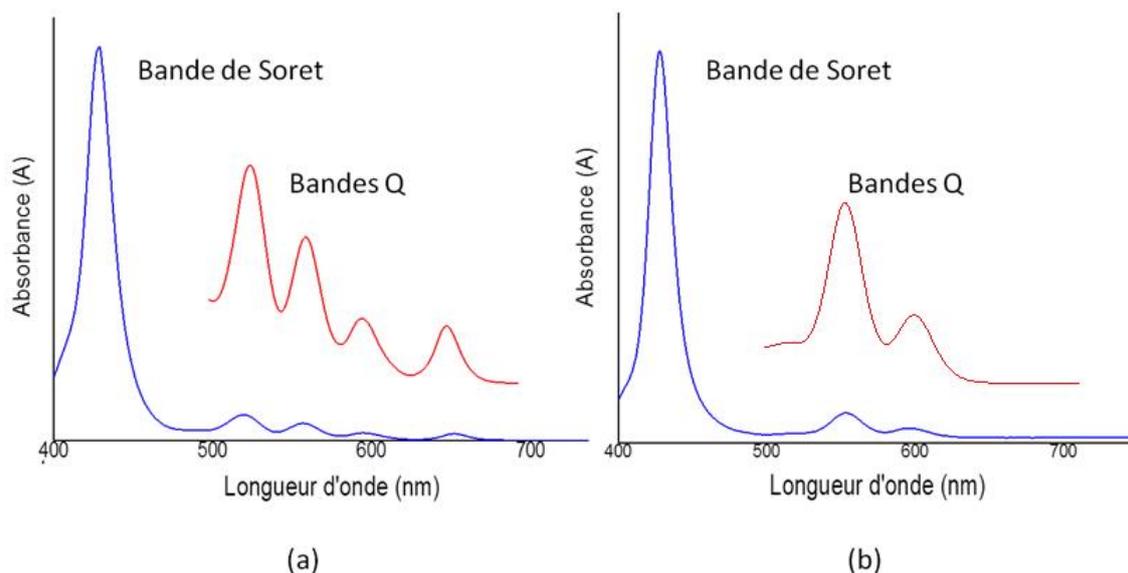


Figure 8 : Spectres UV-Vis pour une porphyrine base libre (a) et pour une porphyrine métallée (b).

Une première zone est située autour de 420 nm. Cette bande absorption de coefficient d'extinction molaire très élevé (ϵ de l'ordre de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) correspond à la bande de Soret ou bande B. Celle-ci est due à la transition entre l'état fondamental S_0 et l'état excité singulet S_2 . La seconde zone située entre 500 et 700 nm comporte plusieurs bandes d'absorption d'intensités différentes. Elles correspondent aux bandes Q et sont d'intensités plus faibles (ϵ de l'ordre de 10^3 à $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que la bande de Soret. Ces bandes d'absorption sont dues aux transitions entre l'état S_0 et le premier état singulet S_1 . Elles sont également responsables de la couleur des porphyrines.

L'intensité ainsi que la position de toutes ces bandes d'absorption sont influencées par les groupements en positions β pyrroliques ou *méso* du macrocycle. Il est important de noter que le nombre de bandes Q dépend de la symétrie de la porphyrine. En effet, une porphyrine base libre, de symétrie D_{2h} , présente quatre bandes Q (**Figure 8 (a)**) alors que le spectre d'absorption d'un complexe porphyrinique, de symétrie D_{4h} , ne comporte que deux bandes Q (**Figure 8 (b)**).⁴⁰

III.3. Géométrie et Atropoisomerie.

III.3.a. Géométrie.

A l'état cristallin, plusieurs conformations du macrocycle sont possibles (**figure 9**). Ces déformations peuvent être corrélées aux groupes présents en positions *méso*, à la présence d'un cation métallique dans la cavité mais également au compactage des molécules dans le cristal.²⁷

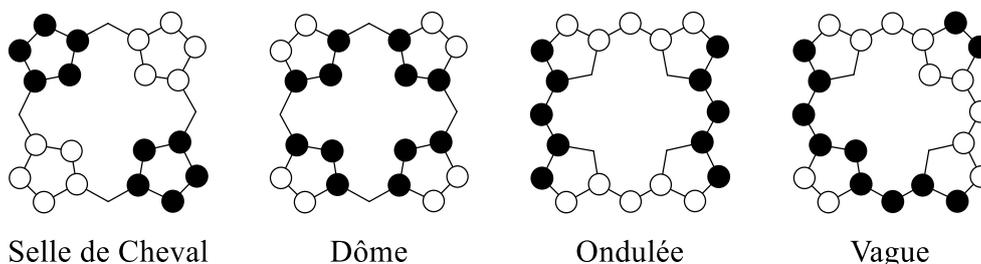


Figure 9 : Représentation schématique des différentes conformations. Les cercles noirs et blancs indiquent les déplacements des carbones respectivement au-dessus et en-dessous du plan principal (P_{24}).

La déformation finale du macrocycle, résultant de combinaisons de ces différentes conformations, peut influencer les propriétés physiques du macrocycle.^{41, 42}

III.3.b. π -Stacking.

Du fait de leur système aromatique très étendu, les porphyrines interagissent entre elles au travers du nuage électronique π . Deux types d'assemblages sont observés à l'état solide.⁴³

L'agrégat J correspond à un empilement décalé des porphyrines les unes par rapport aux autres (**Figure 10 (a)**). Le second type d'agrégat (H) correspond lui à un empilement face à face des macrocycles (**Figure 10 (b)**).

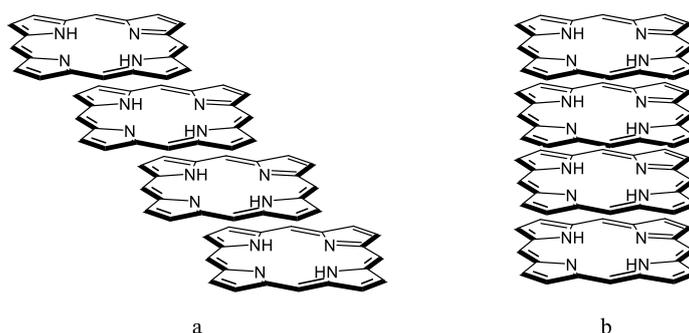


Figure 10 : Représentation de l'agrégat J (a) et de l'agrégat H (b).

III.3.c. Atropoisomérisation.

Les porphyrines substituées en positions *méso* par des groupements phényles, substitués par des groupements volumineux en position *ortho*, présentent plusieurs atropoisomères. En effet, les *méso*-phényles ne sont pas coplanaires au macrocycle porphyrinique et la présence de

groupements encombrants en position *ortho* peut bloquer la rotation des phényles et ainsi conduire à la formation de différents atropoisomères à température ambiante.

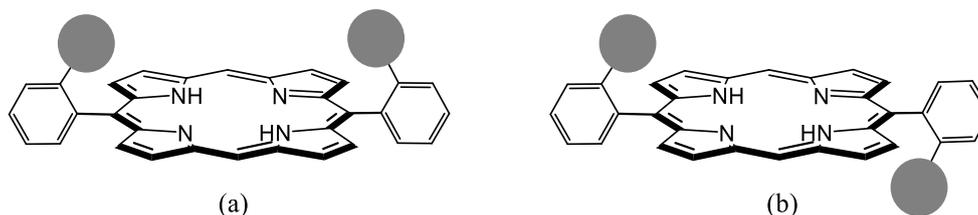


Figure 11 : Représentation des atropoisomères *aa* (a) et *ab* (b).

Une porphyrine substituée par deux groupements *méso* *ortho*-substitués présente deux atropoisomères (**figure 11**). Le passage d'un atropoisomère à l'autre reste en général possible de façon thermique ou photochimique.⁴⁴

IV. But du projet.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons exploité les caractéristiques ainsi que les possibilités de fonctionnalisation qu'offre le squelette de type porphyrine pour concevoir différentes architectures fonctionnelles formées par auto-assemblage.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de surface par physisorption de porphyrines. Des porphyrines symétriques ou acentriques comportant deux groupes coordinants divergents (pyridine, éthynylpyridine et éthynylterpyridine) ont été synthétisées dans cette optique.

Des études de physisorption ont été réalisées avec ces composés en présence ou non de sels métalliques pour générer des assemblages ou des polymères de coordination mono ou bi-dimensionnels sur surfaces (**figure 12**), le but étant la formation de réseaux directionnels adsorbés.

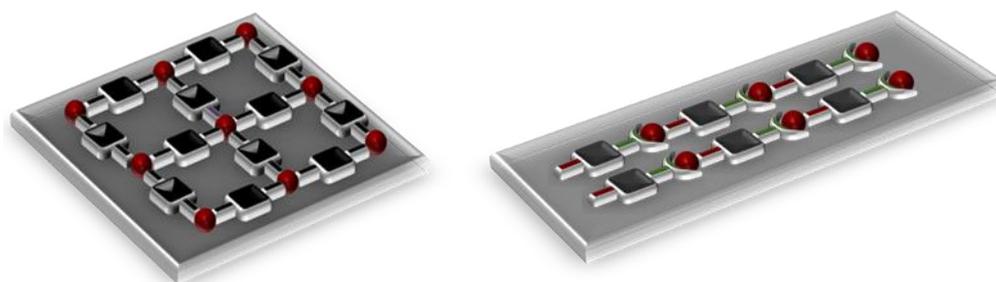


Figure 12 : Représentation schématique de la formation de réseaux de coordination sur surface.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur la formation de polymères de coordination à l'état cristallin par des méthodes de cristallisation plus conventionnelles. Le but était de former des réseaux chiraux à base de porphyrines chirales mais également de réseaux directionnels à partir de porphyrines acentriques.

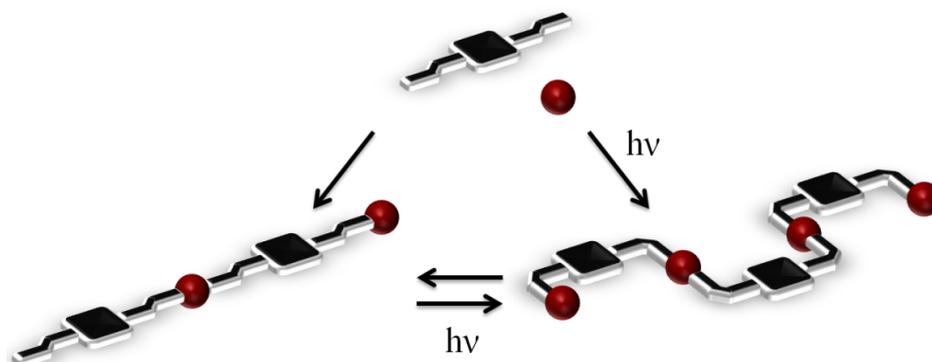


Figure 13 : Schéma de formation de deux réseaux différents à l'aide d'un tecton isomérisable.

Dans ce chapitre, nous nous sommes également intéressés à la construction de polymères de coordinations cristallins dit « flexibles » obtenus par auto-assemblage de porphyrines portant des fonctions photo-isomérisables (figure 13). Le but ici est de pouvoir former des polymères de coordination différents à partir des mêmes briques de construction et/ou d'étudier la possibilité de passer d'un type de polymère à un autre grâce à l'action d'un stimulus extérieur.

Dans un dernier temps, nous avons également étudié la formation de polymères de coordination pouvant présenter des cavités décorées par des groupements flexibles. Le but ici est de pouvoir ouvrir ou fermer l'accès à ces cavités par un stimulus extérieur (figure 14).

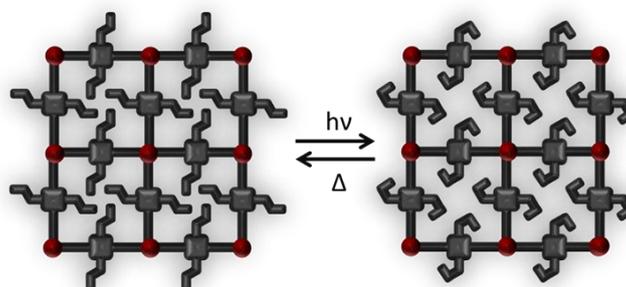


Figure 14 : Représentation de l'ouverture et de la fermeture des cavités d'un MOF par un stimulus.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous décrivons la formation de mésophases à base de porphyrines auto-assemblées (figure 15). Nous avons également étudié la possibilité de

moduler les propriétés des mésophases en introduisant à la périphérie du macrocycle porphyrinique des groupements photo-isomérisables.

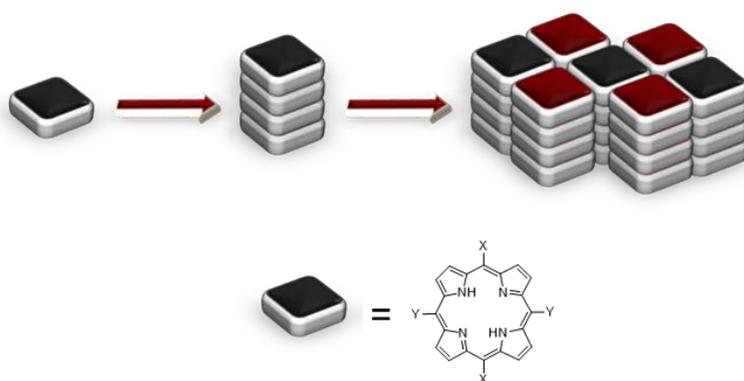


Figure 15 : Représentation schématique de la formation de mésophase à partir de tectons porphyriniques.

V. Bibliographie.

1. Y.-W. Lin and J. Wang, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **129**, 162-171.
2. S. J. Lippard, J. M. Berg and C. Sanlaville, *Principes de biochimie minérale*, De Boeck Université, 1997.
3. Y. W. Lin, *Biochim. Biophys. Acta* 2015, **1854**, 844-859.
4. *Handbook of Porphyrin Science: with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine Vol.5*, World Scientific, 2010.
5. G. H. Krause and E. Weis, *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, 1991, **42**, 313-349.
6. M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will and A. C. T. North, *Nature*, 1960, **185**, 416-422.
7. M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan and R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 309-321.
8. *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific, 2010.
9. *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, 2000.
10. S. Hayashi, M. Tanaka, H. Hayashi, S. Eu, T. Umeyama, Y. Matano, Y. Araki and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15576-15585.
11. C. Jiao, N. Zu, K.-W. Huang, P. Wang and J. Wu, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 3652-3655.
12. L. Li, Y. Huang, J. Peng, Y. Cao and X. Peng, *Org. Electron.*, 2013, **14**, 3430-3436.
13. J. Cao, J.-C. Liu, W.-T. Deng, R.-Z. Li and N.-Z. Jin, *Electrochim. Acta* 2013, **112**, 515-521.
14. C. J. Chang, L. L. Chng and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1866-1876.
15. A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4204-4205.
16. J. E. Jones, J. V. Ruppel, G.-Y. Gao, T. M. Moore and X. P. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 7260-7265.
17. X.-L. Yang, M.-H. Xie, C. Zou, Y. He, B. Chen, M. O'Keeffe and C.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10638-10645.
18. O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5652-5655.
19. M. C. So, S. Jin, H. J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15698-15701.
20. E. Deiters, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2005, 3906-3908.
21. E. Kuhn, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2008, 5104-5106.
22. F. Sguerra, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14683-14689.
23. N. Marets, V. Bulach and M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3549-3558.
24. W. Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866.
25. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guillard and C. Stern, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1659-1713.
26. I. Goldberg, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 637-645.
27. W. R. Scheidt, in *The Porphyrin Handbook*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, Academic Press, Amsterdam, 2000, vol. 3.
28. H. Fischer and H. Orth, *Die Chemie Des Pyrrols: Pyrrol farbstoffe*, Johnson Reprint, 1968.
29. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2010-2011.
30. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 625-627.
31. P. Rothmund and A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 267-270.
32. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476-476.

33. J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney and A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 827-836.
34. R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach and J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 343-349.
35. G. P. Arsenault, E. Bullock and S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4384-4389.
36. B. J. Littler, Y. Ciringh and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 2864-2872.
37. K. B. Fields, J. V. Ruppel, N. L. Snyder and X. P. Zhang, in *Handbook of Porphyrin Science* eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, World Scientific, Singapore, 2010, vol. 3, pp. 367-427.
38. I. P. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Uglov, C. Stern and R. Guilard, in *Handbook of Porphyrin Science*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, World Scientific, Singapore, 2012, vol. 23, pp. 81-279.
39. Y. Chen, G.-Y. Gao and X. Peter Zhang, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 4965-4969.
40. M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **6**, 138-163.
41. H. Ryeng and A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8099-8103.
42. H. Shahroosvand, S. Zakavi, A. Sousaraei and M. Eskandari, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 6347-6358.
43. A. D'Urso, M. E. Fragala and R. Purrello, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8165-8176.
44. R. A. Freitag and D. G. Whitten, *J. Phys. Chem. A*, 1983, **87**, 3918-3925.

Chapitre I : Porphyrines et Fonctionnalisation de Surface.

I. INTRODUCTION	26
<i>I.1. La Chimie Supramoléculaire</i>	26
<i>I.2. La Tectonique Moléculaire</i>	27
II. PORPHYRINES ET PHYSISORPTION.	27
<i>II.1. Fonctionnalisation de surface</i>	28
II.1.a. La physisorption.	28
II.1.b. Porphyrines et physisorption.	29
<i>II.2. Etudes antérieures réalisées au laboratoire</i>	33
II.2.a. Anthracène et réseaux directionnels.	33
II.2.b. Porphyrines acentriques et réseaux directionnels.	34
<i>II.3. Projet</i>	35
III. SYNTHESSES.	37
IV. ETUDES DE LA PHYSISORPTION DES TECTONS SUR SURFACE.....	40
<i>IV.1. Tectons monodentate/monodentate</i>	40
IV.1.a. T1 et Ni- T1	40
IV.1.b. T2 et Ni- T2	43
<i>IV.2. Tectons monodentate/tridentate</i>	46
IV.2.a. T3 et Ni- T3	47
IV.2.b. T4 et Ni- T4	49
V. CONCLUSION DU CHAPITRE.	51
VII. BIBLIOGRAPHIE.	53

I. Introduction

I.1. La Chimie Supramoléculaire

Véritable science de la matière et de ses transformations, la chimie a le pouvoir de créer, de transformer et d'améliorer la matière existante. Science à la base de la vie et de tous ses systèmes complexes, elle prend aujourd'hui une place de plus en plus importante dans nos sociétés et plus spécialement ces dernières années avec l'émergence de nouvelles techniques permettant l'étude et le contrôle au niveau atomique. Elle a ainsi permis un développement technologique important permettant d'imaginer les applications et les matériaux de demain.¹⁻³ En complément de la chimie de la liaison covalente, la chimie supramoléculaire est la chimie des forces intermoléculaires par-delà la molécule. Elle s'intéresse aux systèmes moléculaires et poly-moléculaires maintenus par des interactions réversibles non covalentes. Comme l'indique Jean-Marie Lehn, la chimie supramoléculaire est une véritable sociologie moléculaire, qui lie des « individus moléculaires » en une « société moléculaire » plus complexe ayant sa propre organisation et sa propre fonction.⁴ Cette socialisation est à la base de nombreuses organisations et processus biologiques hautement spécifiques comme la structure en double hélice de l'ADN due aux liaisons hydrogène structurant les bases nucléiques (**figure I-1 (a)**) ou encore lors de la reconnaissance d'un substrat par une enzyme (**figure I-1 (b)**).

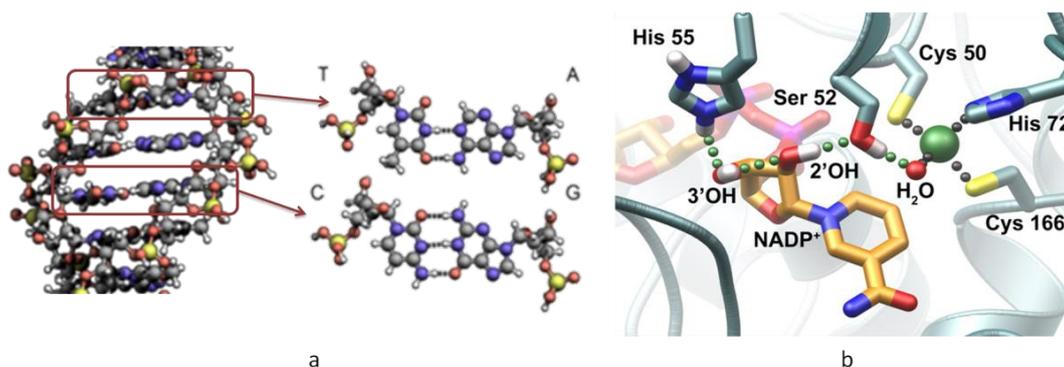


Figure I-1 : (a) Structure en double hélice de l'ADN. (b) Représentation du site actif de l'alcool déshydrogénase.

La chimie supramoléculaire permet ainsi, à partir de molécules simples, de générer des espèces chimiques plus complexes et ordonnées au moyen d'interactions intermoléculaires. Ces interactions ont leurs caractéristiques propres en termes d'énergie, de géométrie, de distance et d'angle. Parmi ces interactions, les interactions de van der Waals, la liaison de coordination, la liaison hydrogène ou encore les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant (**figure I-2**).

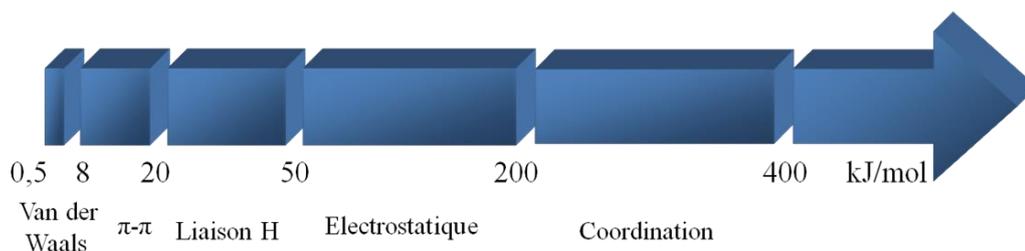


Figure I-2 : Diagramme des énergies moyennes des principales interactions.

A partir de cette « boîte à outils », le chimiste a conçu des systèmes abiotiques artificiels capables d'accomplir des processus efficaces et sélectifs de plus en plus complexes.⁵⁻⁹

I.2. La Tectonique Moléculaire.

Des concepts de la chimie supramoléculaire, émergea durant les années 90, la tectonique moléculaire.¹⁰⁻¹³ Véritable ingénierie moléculaire, cette approche s'intéresse à la formation et aux propriétés de matériaux supramoléculaires périodiques infinis. Ces matériaux résultent de l'assemblage, grâce à des processus itératifs et réversibles, d'un grand nombre de briques moléculaires nommées tectons (éléments de construction actifs). Les matériaux cristallins ainsi formés présentent alors des propriétés architecturales et physico-chimiques dépendantes de la taille, de la géométrie et de la nature des tectons utilisés.

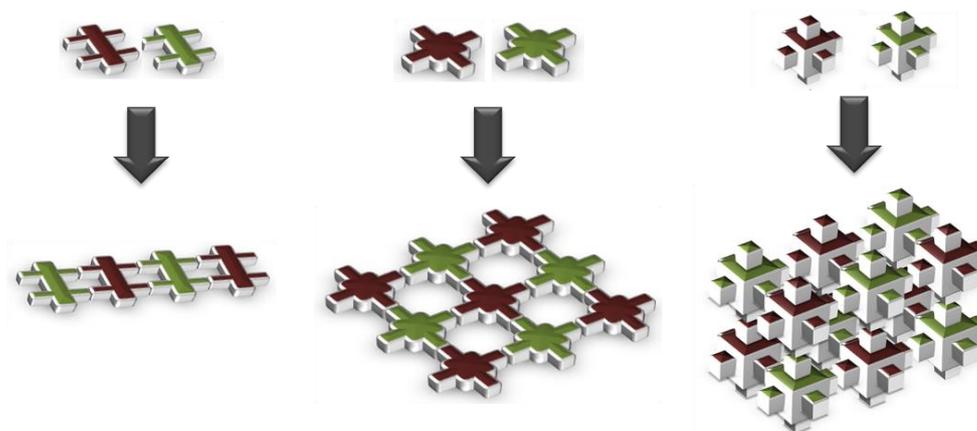


Figure I-3 : Représentation schématique des réseaux pouvant être obtenus suivant la géométrie des tectons.

Ainsi, suivant le nombre et la position des sites de reconnaissances situés sur les tectons, l'expansion cristalline peut s'effectuer dans une, deux ou les trois directions de l'espace (**figure I-3**).

II. Porphyrines et Physisorption.

Dans ce premier chapitre, nous allons étudier la formation d'assemblages périodiques mono- ou bi-dimensionnels obtenus par physisorption de porphyrines sur différents types de

surfaces. Dans ce but, plusieurs nouvelles porphyrines ont été imaginées et synthétisées dépendant de la dimensionnalité des réseaux ciblés.

Dans ce premier chapitre, nous décrirons brièvement les principes de la fonctionnalisation de surface et résumerons les principales études de physisorption de porphyrines décrites dans la littérature et/ou effectuées précédemment au laboratoire. Nous détaillerons ensuite la synthèse de nouveaux tectons porphyriniques et décrirons l'étude de leur physisorption sur surface.

II.1. Fonctionnalisation de surface.

La fonctionnalisation de surface est un défi important pour l'exploration et pour l'évolution des matériaux dans des domaines divers¹⁴ tels l'optoélectronique, l'électrochimie, la catalyse, le stockage de données ou la formation de cellules photovoltaïques. Ce type d'études repose sur l'interaction de molécules avec un type de surface donnée (argent, or, cuivre, graphène...) ainsi que les interactions se développant entre molécules. L'adsorption d'une molécule peut-être réalisée suivant deux procédés.

Le premier procédé, la chimisorption, met en jeu des interactions fortes de types liaisons covalentes entre les molécules et la surface. Ce type d'adsorption ne sera pas abordé lors de ces travaux de thèse. Le second procédé, la physisorption^{15, 16}, utilise des interactions supramoléculaires plus faibles entre les molécules et le substrat à fonctionnaliser.

II.1.a. La physisorption.

La physisorption de molécules sur une surface peut être réalisée suivant deux méthodes. La première, se réalisant à l'interface air-solide ou sous un vide poussé (Ultra High Vacuum, UHV), consiste dans un premier temps à sublimer le composé puis dans un second temps à l'adsorber sur la surface à fonctionnaliser. Cette technique puissante nécessite cependant l'utilisation d'une instrumentation lourde, de températures élevées ainsi que des pressions très faibles (vide poussé). Les conditions de dépôt excluent l'utilisation de molécules peu stables à haute température qui se décomposent avant sublimation.¹⁷

La seconde méthode, réalisée à l'interface liquide-solide, consiste à déposer le composé directement en solution et à température ambiante sur la surface à fonctionnaliser. Du fait des conditions plus douces requises, cette technique permet l'adsorption de composés moins stables qui ne peuvent être déposés par la méthode UHV. Pour ce type d'expérience, le solvant utilisé doit être choisi avec attention. En effet, celui-ci doit, tout en solubilisant la molécule, ne pas

concurrer l'adsorption des molécules sur la surface. Il doit également posséder un haut point d'ébullition afin de limiter les phénomènes d'évaporation et ainsi permettre la formation d'interactions entre le composé à adsorber et la surface. Enfin celui-ci ne doit pas être trop polaire pour ne pas interférer avec le courant appliqué lors de l'analyse.¹⁸

L'adsorption de molécules sur une surface conduit à la formation de domaines organisés pouvant être observés soit par microscopie à effet tunnel (STM), soit par microscope à force atomique (AFM). L'arrangement des composés à la surface dépend des interactions avec la surface *via* des interactions faibles du type van der Waals, des interactions π - π ou métal- π . L'organisation, bien évidemment, dépend également des interactions intermoléculaires aux travers de ces mêmes types d'interactions mais aussi d'interactions plus fortes comme la liaison hydrogène ou la liaison de coordination.¹⁸⁻²¹

Les porphyrines sont de parfaites candidates pour ce type d'étude. En effet, l'aromaticité du macrocycle tétrapyrrolique, conférant une grande stabilité chimique et thermique, permet aussi des interactions π - π ou métal- π avec la surface. La fonctionnalisation des positions *méso* et β -pyrroliques permet de greffer des groupements extrêmement variés à la périphérie du macrocycle et donc de générer une famille composée de nombreux tectons pouvant conduire à la formation d'une multitude d'assemblages moléculaires. Ainsi suivant le type, le nombre de groupements présents et le type de surface à fonctionnaliser, des arrangements de topologie diverses et d'architectures variées peuvent être formés que ce soit à l'interface liquide-solide ou sous vide poussé. Enfin, en tirant parti des propriétés optiques et électroniques des porphyrines, il semble possible de générer sur surface des matériaux pouvant trouver des applications en photovoltaïque²², optique²³ ou encore en catalyse.²⁴

II.1.b. Porphyrines et physisorption.

De nombreux travaux de physisorption de porphyrines sur surface sont reportés dans la littérature.^{17, 25-29} Les premières études datent des années 2000 avec notamment les travaux de Yokoyama *et al.*³⁰ Cette première expérimentation consiste en l'étude de la fonctionnalisation d'une surface d'or sous vide poussé. Dans cette optique, plusieurs porphyrines portant un ou plusieurs groupements cyanophényles en positions *méso* ont été synthétisées. Ainsi, suivant le nombre de groupements cyanophényles présents et de leurs positions à la périphérie du macrocycle, différentes architectures, formées grâce aux interactions de type liaisons hydrogène entre les groupements cyanophényles de porphyrines adjacentes, ont pu être

observées. Lorsque la porphyrine est mono-substituée (**CTBPP**), on observe la formation d'un trimère cyclique (**figure I-4**).

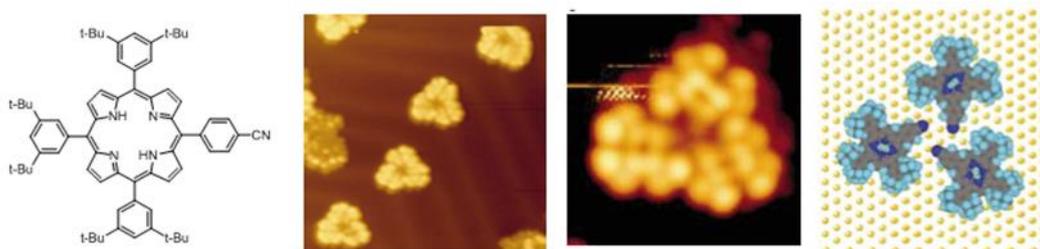


Figure I-4 : Image STM de l'adsorption de CTBPP *cis*-BCTBPP sur une surface d'or.³⁰

La présence d'un deuxième groupement cyanophényle en position *méso* conduit à la formation de nouveaux arrangements suivant la géométrie de la porphyrine (**figure I-5**). Ainsi, l'isomère *cis* s'auto-assemble en un tétramère cyclique (**figure I-5 (a)**) alors que l'autoassemblage de l'isomère *trans* conduit à la formation d'un réseau mono-dimensionnel (**figure I-5 (b)**).

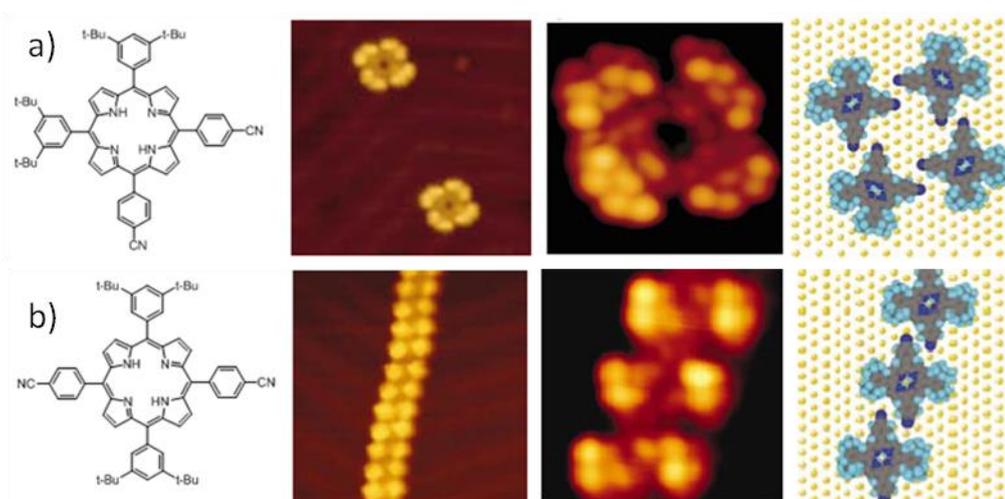


Figure I-5 : Image STM de l'absorption de *cis*-BCTBPP (a) et *trans*-BCTBPP (b) sur une surface d'or.³⁰

Ce premier exemple montre l'importance des caractéristiques des tectons utilisés. En effet, l'organisation obtenue sur la surface dépend fortement du nombre, de la nature ainsi que de la position des groupements impliqués dans les interactions intermoléculaires.

Ce type d'étude a ensuite été étendu aux réseaux de coordination. Le premier polymère de coordination obtenu sur surface a été décrit par le groupe de Lin.³¹ A nouveau sous vide poussé, la *méso*-tétrakis-(4-pyridyl)porphyrine (**TPyP**) a pu être adsorbée sur une surface d'or. L'image STM obtenue révèle la formation d'un réseau de coordination de type kagomé (**figure I-6**). En effet, au cours du processus d'adsorption, des atomes d'or provenant de la surface

viennent interagir avec les pyridines présentes à la périphérie de la porphyrine. Chaque atome d'or est coordonné à deux pyridines provenant de deux tectons adjacents ce qui conduit à la formation d'un réseau de coordination bidimensionnel présentant des cavités hexagonales et triangulaires (**figure I-6**).

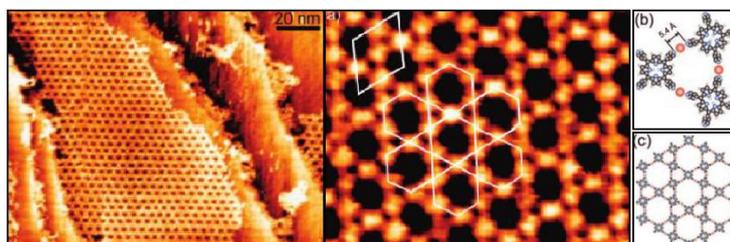


Figure I-6 : Image STM et représentation du réseau de coordination obtenu avec la TPyP sur une surface d'or.³¹

Ce même groupe a également réalisé la fonctionnalisation d'une surface d'or par un réseau de coordination formé de trois composants différents.³² Ainsi, sous vide poussé, une combinaison de la *méso*-tétrapyrildylporphyrine (TPyP) et du 4,4'-di([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)-tétrabenzène, formé *in situ* *via* un couplage d'Ullmann en présence de Fe(0), conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel. Le Fer adopte une géométrie carré plane en coordonnant une terpyridine et une pyridine d'une porphyrine (**figure I-7**).

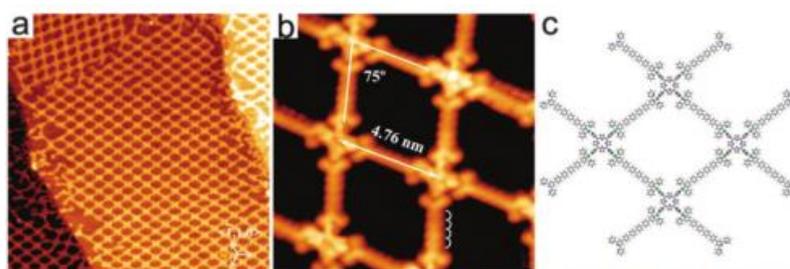


Figure I-7 : Image STM (a) et (b) et structure (c) du réseau à trois composants obtenu par Lin *et al.*³²

Ce dernier exemple illustre l'intérêt grandissant pour la fonctionnalisation de surface par des réseaux de coordination de plus en plus complexes. Il montre également que la formation de réseau peut être réalisée au cours de processus séquentiels permettant ainsi l'obtention d'architectures complexes.

Plus récemment, Barth *et coll.* ont mis à profit l'ajout séquentiel de deux métaux afin de générer un réseau hétérobimétallique sur surface d'argent (**figure I-8**).³³

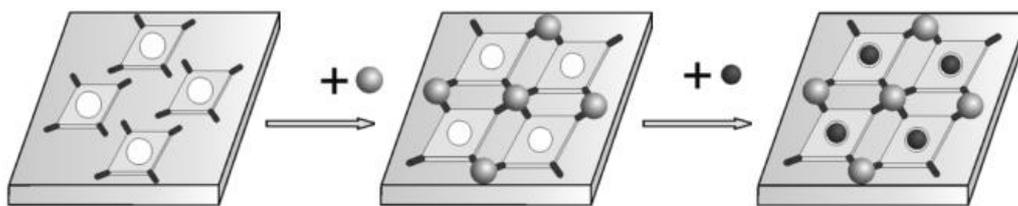


Figure I-8 : Schéma d'un processus séquentiel pour la formation d'un réseau hétérobimétallique sur une surface.³³

Dans une première étape, une organisation bidimensionnelle, basée sur la formation de liaisons hydrogène, est obtenue par adsorption de tétra[(4-cyanophényl)phényl-4-yl]porphyrine (TPCN). La sublimation de gadolinium, dans une seconde étape, entraîne la formation d'un réseau bidimensionnel de coordination grâce à la formation de liaisons de coordination entre le Gd(0) et les groupements cyano de quatre porphyrines. Au cours de la formation du réseau, aucune métallation de porphyrine par du gadolinium n'est observée. Enfin, dans une dernière étape, la sublimation de cobalt entraîne une métallation partielle des macrocycles ce qui génère un réseau bidimensionnel hétérobimétallique composé de gadolinium et de porphyrines métallées au cobalt (**figure I-9**).

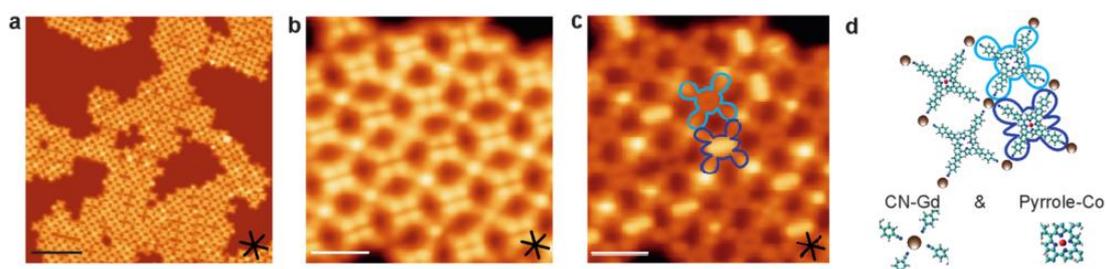


Figure I-9 : Image STM (a), (b), (c) et représentation (d) du réseau hétérobimétallique formé grâce à un processus séquentiel.³³

Cet exemple montre l'importance de l'ordre de la séquence lors des études de physisorption. En effet, si la métallation de la cavité porphyrinique par le cobalt est effectuée dans une première phase, la sublimation ultérieure de Gd ne conduit à aucune modification de l'organisation sur surface.

Enfin, le choix du type de surface a également une grande importance lors de telles études. Le groupe de Weiss *et coll* a ainsi pu montrer qu'en fonction du type de surface utilisé (mica ou Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)) l'adsorption d'une porphyrine de zinc comportant un seul groupement de coordination de type imidazole, conduit à la formation de deux assemblages différents (**figure I-10**).³⁴

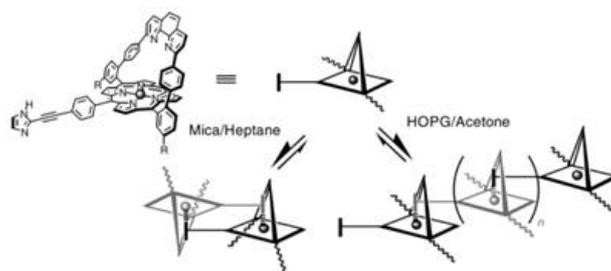


Figure I-10 : Deux types d'assemblages formés avec une même porphyrine sur une surface de mica ou HOPG.³⁴

Ainsi, sur la surface de mica, il n'y a pas d'interaction entre la surface et les chaînes aliphatiques présentes à la périphérie de la porphyrine. On observe alors la formation de dimères par coordination de l'imidazole en position axiale de l'ion Zn(II). Par contre, sur une surface de type HOPG, on observe la formation d'un réseau directionnel monodimensionnel de coordination pouvant être favorisé par l'établissement d'interactions entre les chaînes aliphatiques et la surface.^{35, 36}

Ces exemples montrent non seulement l'importance de la conception du ligand mais également du choix des séquences utilisées ou encore du choix de la surface utilisée sur la nature et la topologie de l'assemblage final obtenu.

II.2. Etudes antérieures réalisées au laboratoire.

II.2.a. Anthracène et réseaux directionnels.

Les premières études de physisorption réalisées au laboratoire ont porté sur la formation de réseaux sur des surfaces de type HOPG à partir de molécules d'anthracènes dissymétriques substitués par une éthynylterpyridine et une éthynylpyridine (**figure I-11**).^{37, 38}

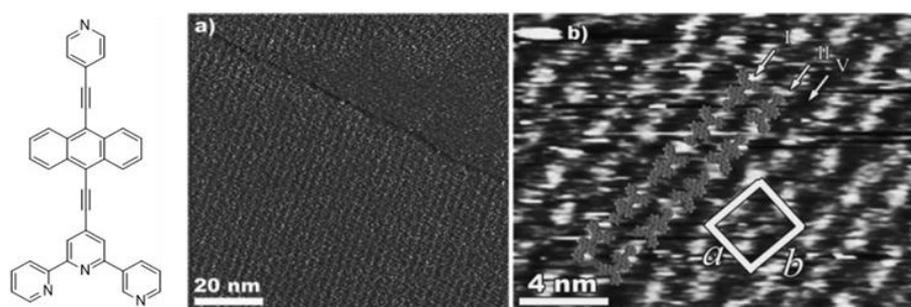


Figure I-11 : Représentation de l'anthracène et image STM (a) et représentation (b) du réseau obtenu en présence de CoCl_2 .³⁷

La formation d'un réseau de coordination monodimensionnel directionnel a été observée en déposant le tecton puis une solution de CoCl_2 sur une surface HOPG à l'interface

liquide-solide (**figure I-11 (a)**). Le réseau 1D est formé grâce à la coordination d'une terpyridine et d'une pyridine sur le Co(II) (**figure I-11 (b)**). Chaque fil est directionnel. Néanmoins, du fait de l'arrangement *anti*-parallèle de fils adjacents, le domaine formé au final sur la surface présente des centres d'inversion conduisant ainsi à un compactage apolaire (**figure I-11(b)**).

En revanche, lorsque le tecton est substitué par une 3-éthynylpyridine (**figure I-12**), l'ajout d'un sel de palladium (II) conduit comme précédemment à la formation de réseaux de coordination monodimensionnels directionnels mais cette fois l'arrangement *syn*-parallèle des réseaux adjacents conduit à la formation d'un domaine polaire (**figure I-12(a) et (b)**).³⁸

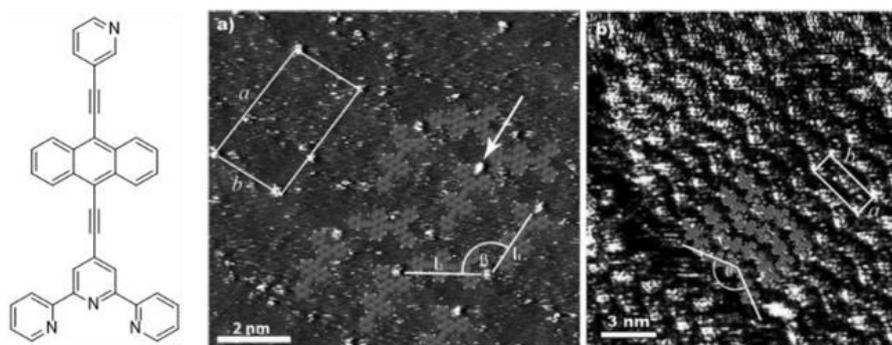


Figure I-12 : Représentation du tecton, image STM (a) et représentation (b) du réseau obtenu en présence de Pd(II).³⁸

II.2.b. Porphyrines acentriques et réseaux directionnels.

Ce type d'étude a ensuite été étendu à la formation de réseaux à base de porphyrines. En effet, en plus de présenter une forte interaction pour les surfaces de type HOPG, ce macrocycle permet l'insertion d'un second métal dans la cavité porphyrinique, ce qui ouvre la possibilité de former des réseaux directionnels hétéro- ou homo-bimétalliques. Dans ce but, durant leurs travaux de thèse au laboratoire, E. Kuhn³⁹ puis F. Sguerra,⁴⁰ ont mis au point la synthèse de porphyrines dissymétriques de type A₂BC comportant deux groupes coordinants différents (**Figure I-13**).

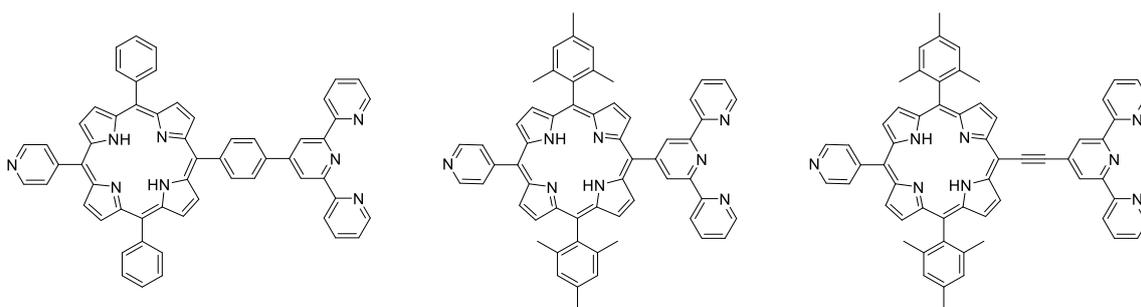


Figure I-13 : Exemple de porphyrines synthétisées précédemment au laboratoire.

Des essais de physisorption de ces porphyrines sur HOPG à l'interface liquide-solide en présence ou non d'ion métalliques ont été effectués. Malheureusement, il n'a pas été possible d'observer la formation de domaine organisé sur surface. Une des explications avancées pourrait être la présence des groupements de type phényle ou mésityle directement liés en positions *méso*. En effet, ceux-ci ne sont pas co-planaires au plan du macrocycle, et peuvent engendrer une gêne stérique et affaiblir les interactions entre la surface d'HOPG et le système π du macrocycle et empêcher ainsi la formation d'assemblages stables.

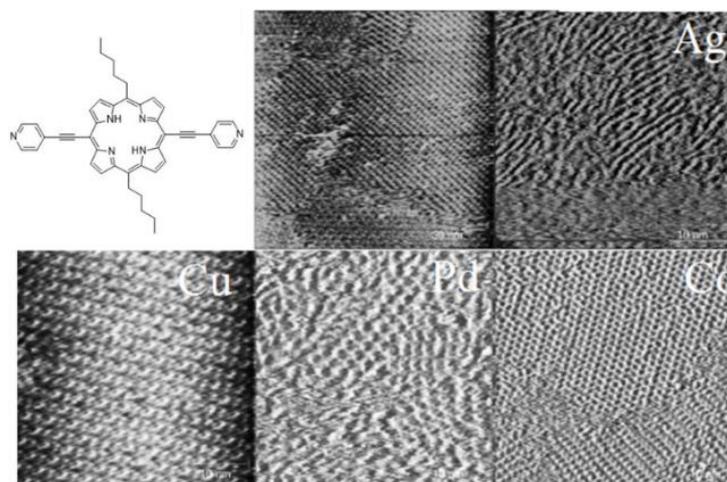


Figure I-14 : Porphyrine et image STM obtenu pour la base libre et en présence de sel d'Ag(II), de Cu(II), de Pd(II) et de Co(II) sur surface HOPG.

Cette hypothèse a pu être confirmée par la synthèse d'une porphyrine symétrique de type *trans* A₂B₂ comportant cette fois des chaînes alkyles en positions *méso*, ainsi que deux groupements éthynylpyridines permettant la coordination ultérieure à des ions métalliques (**figure I-14**). Il a été possible de générer, à l'interface liquide-solide, des domaines organisés sur HOPG en présence ou non d'ions métalliques. La formation de réseaux de coordination a été observée en présence de sel métalliques tel que AgOTf, Cu(OAc)₂, PdCl₂ et de CoCl₂ (**figure I-14**).⁴⁰

II.3. Projet

Pour ce travail de thèse, en nous basant sur les résultats obtenus au laboratoire, la synthèse de différentes porphyrines a été envisagée (**figure I-15**).

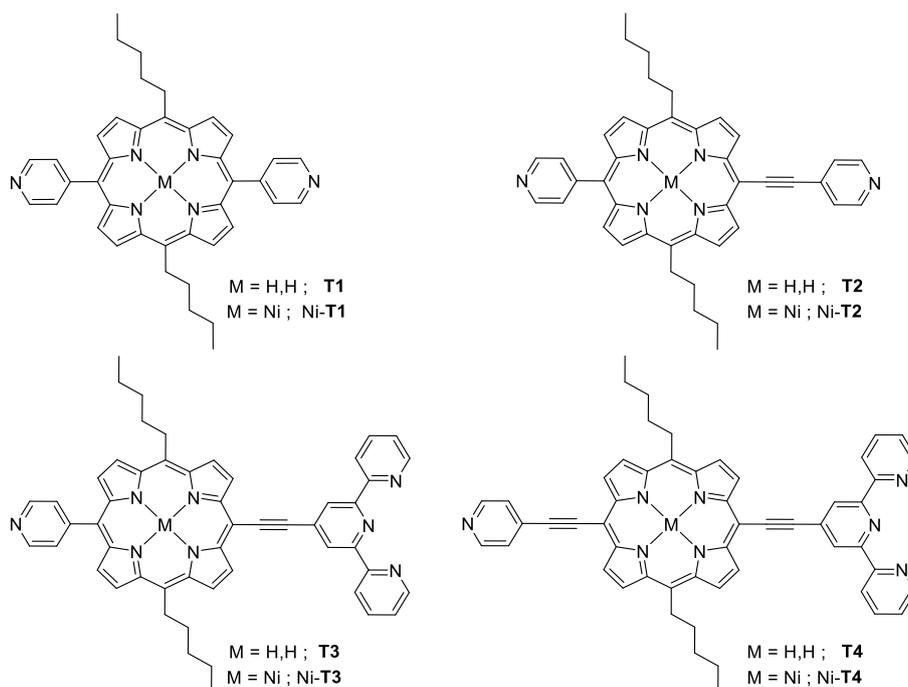


Figure I-15 : Représentations des tectons ciblés.

Quatre porphyrines ont été ciblées. Celles-ci comportent deux chaînes aliphatiques en C5 fixée en position *méso trans*. La présence de ces chaînes devrait permettre, en plus de maximiser les interactions avec la surface, d'augmenter la solubilité des tectons dans les solvants organiques. Les deux autres positions *méso*, sont occupées par des groupements coordinants de type pyridine et/ou terpyridine liés en position *méso via* une triple liaison ou non. Dans l'objectif de générer des réseaux hétérobimétalliques, nous avons également étudié la synthèse des complexes de Ni(II) (**figure I-15**). Le nickel (II) dans une cavité porphyrinique adopte en général une géométrie carrée plane, ce qui permet d'éviter la formation de polymères de coordination par interaction de pyridine en position axiale du métal.

La première molécule visée est une porphyrine de symétrie *trans* A₂B₂, la 5,15-dipentyl-10,20-dipyridineporphyrine (**T1**). Ce tecton symétrique présente deux pôles de coordination de type pyridine. Les tectons **T2**, **T3** et **T4** de type A₂BC sont dissymétriques et possèdent des sites coordinants différenciés. Pour la 5,15-dipentyl-10-éthynylpyridine-20-(4-yl-pyridine)porphyrine (**T2**) l'introduction d'une éthynylpyridine sur une des positions *méso* permet non seulement d'augmenter la taille du tecton par rapport à **T1** mais aussi de diminuer la gêne stérique engendrée par des groupements aromatiques directement liés en position *méso*, comme c'est le cas pour les deux *méso*-pyridines de **T1**. La substitution d'un groupement *méso* monodentate par une terpyridine tridentate, comme dans **T3**, devrait permettre la formation de réseaux directionnels avec des cations métalliques tels que le Pd(II) ou le Co(II). Dans **T4**, outre

l'augmentation de la taille du tecton comparé à **T3**, les groupements coordinants peuvent tous deux être, en principe, coplanaires au macrocycle porphyrinique.

III. Synthèses.

Les tectons porphyriniques ciblés peuvent être obtenus *via* des synthèses multi-étapes à partir d'un produit de départ commun : la 5,15-dipentylporphyrine (**2**). Cette porphyrine est obtenue selon une procédure décrite par Lindsey⁴¹ par réaction de dipyrrométhane et d'hexanal en présence de montmorillonite. Le dipyrrométhane (**1**) est synthétisé suivant la méthode décrite par Fang.⁴²

Le composé **2** conduit à deux intermédiaire clés. En effet, des réactions effectuées en présence d'un ou deux équivalents de N-bromosuccinimide (**figure I-16**) permettent de substituer respectivement une ou deux positions *méso* « libres » de **2** par des atomes de brome. Ces deux réactions permettent l'accès à la 5,15-dibromo-10,20-dipentylporphyrine (**3**) et à la 5,15-dipentyl-10-bromoporphyrine (**4**) avec des rendements de 96 et 70 % respectivement.

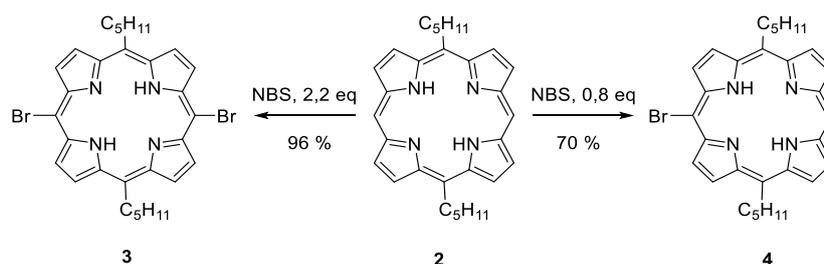


Figure I-16 : Schéma de synthèse pour l'accès aux porphyrines **3** et **4**.

La porphyrine dibromée **3** est ensuite utilisée pour la synthèse de la porphyrine **T1** et son complexe de Nickel, Ni-**T1** (**figure I-17**).

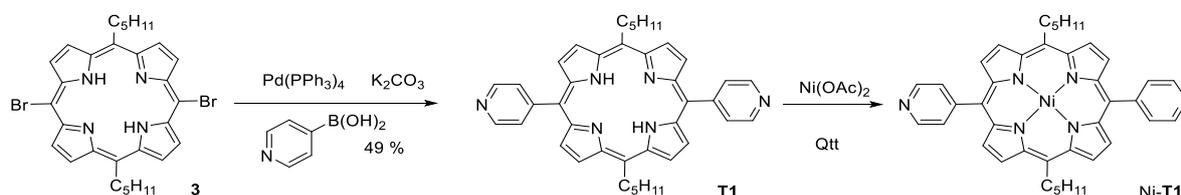


Figure I-17 : Schéma de la synthèse de **T1** et de Ni-**T1** à partir de **3**.

En effet, **T1** est obtenu à partir de **3** par une réaction de couplage pallado-catalysée de Suzuki-Miyaura⁴³ en présence de l'acide 4-pyridinylboronique et de K₂CO₃ avec un rendement de 49%. Le rendement global de la synthèse est de 15 %. Ni-**T1** est obtenu quantitativement par métallation de **T1** en présence d'acétate de nickel.

La porphyrine dibromée **3** est également l'intermédiaire utilisé dans la synthèse du tecton **T4**. Dans un premier temps, l'éthynylpyridine (**5**), préalablement synthétisée selon la méthode décrite par Yu⁴⁴, est introduite grâce à un couplage de Sonogashira en présence de Pd(0). La 5-bromo-10,20-dipentyl-15-(éthynyl-4-yl-pyridine)porphyrine (**7**) est obtenue avec un rendement de 36%. Lors de cette réaction, il est primordial d'effectuer le couplage de Sonogashira en l'absence de cuivre afin d'éviter la métallation partielle de la cavité porphyrinique par du Cu(II).⁴⁵

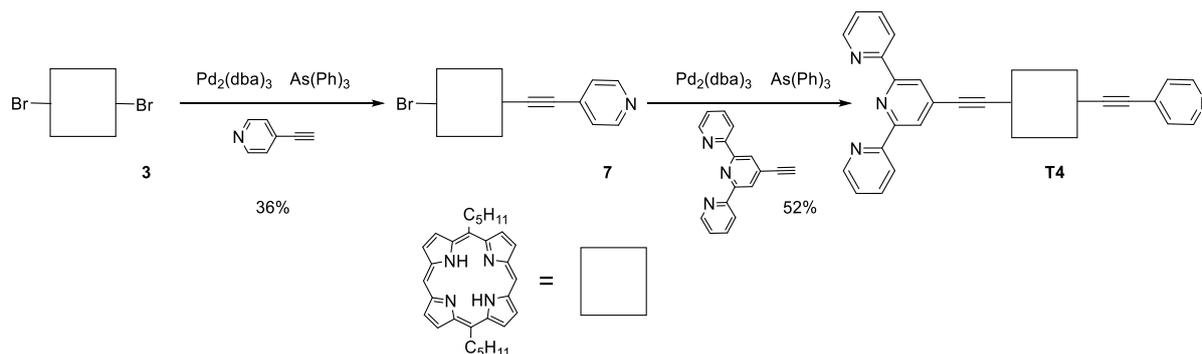


Figure I-18 : Schéma de synthèse pour l'obtention de T4.

Le tecton ciblé **T4** est obtenu dans une dernière étape à partir de **7**, grâce à un second couplage de Sonogashira sans cuivre en présence d'éthynylterpyridine (**6**), obtenue selon une synthèse décrite par Sasaki.⁴⁶ Le rendement de cette dernière étape est de 52%. Le tecton **T4** peut donc être obtenu en 5 étapes avec un rendement global de 6% (figure I-18).

Une autre voie de synthèse de **T4** a également été étudiée (figure I-19). Celle-ci utilise l'intermédiaire monobromé **4** comme précurseur.

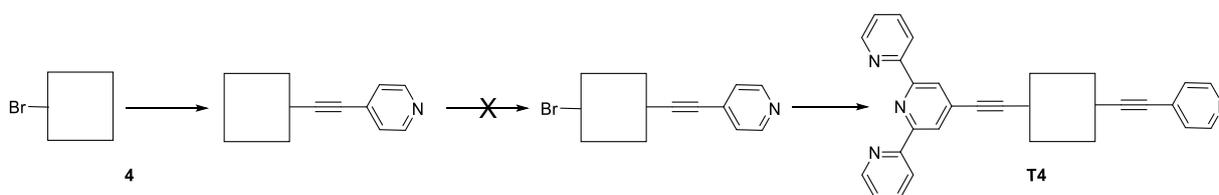


Figure I-19 : Autre voie synthétique envisagée pour l'accès au tecton T4.

Malheureusement, pour cette stratégie, un premier couplage de Sonogashira avec l'éthynylpyridine (**5**) conduit bien à la 5-(éthynyl-4-yl-pyridine)-10,20-dipentylporphyrine, mais la bromation de la position *méso* de cette dernière s'est avérée impossible et conduit à la formation d'un mélange de plusieurs produits inséparables. Cette voie a donc été abandonnée.

Pour la synthèse de Ni-**T4**, l'insertion du Ni(II) dans la cavité porphyrinique est effectuée sur le composé dibromé **3** par l'acétate de nickel, le complexe Ni-**3** est obtenu

quantitativement. L'introduction d'éthynylpyridine (**5**) puis d'éthynylterpyridine (**6**) *via* des couplages de Sonogashira successifs permettent l'accès au tecton métallé Ni-**T4** avec un rendement global de synthèse de 4% à partir du dipyrrométhane (**figure I-20**). Lors de ces deux étapes de couplage, la présence de Ni(II) au sein de la cavité porphyrinique permet l'utilisation de conditions de couplages de Sonogashira classiques et l'utilisation de CuI.

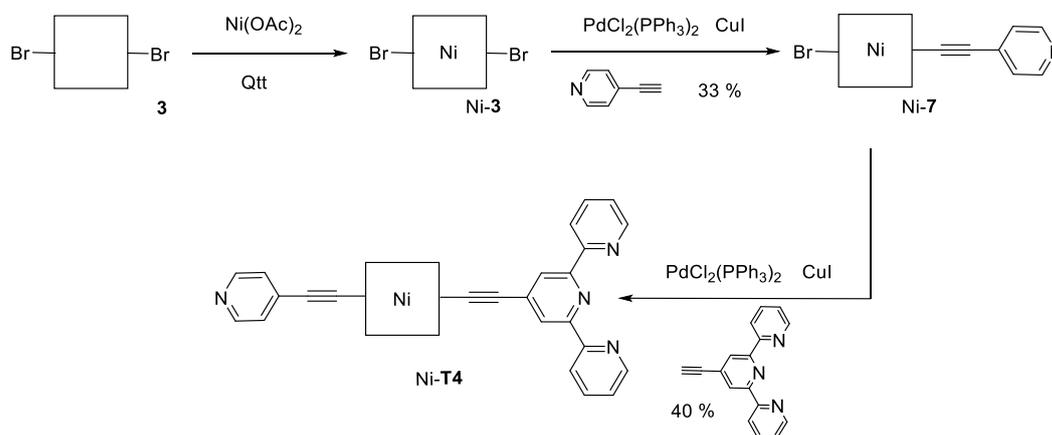


Figure I-20 : Schéma réactionnel pour la synthèse du tecton Ni-T4.

Les tectons **T2** et **T3** ainsi que leurs analogues métallés au Ni(II) sont accessibles à partir de la porphyrine monobromée **4** (**figure I-21**). Dans une première étape, un couplage de Suzuki en présence de l'acide 4-pyridinylboronique permet de préparer la 5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)porphyrine (**8**) avec un rendement de 60%. La position *méso* restée libre est ensuite substituée par un atome de brome en présence de NBS pour obtenir la 5-bromo-10,20-dipentyl-15-(4-yl-pyridine)porphyrine (**9**) avec un rendement de 96%. La métallation de **9** conduit au Ni-**9** qui sera utilisé pour la synthèse des analogues métallés Ni-**T2** et Ni-**T3** (**figure I-21**).

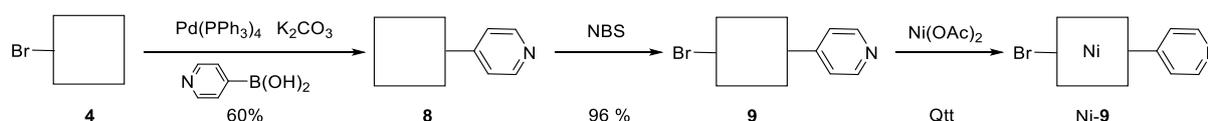


Figure I-21 : Schéma de synthèse de **9** et Ni-**9**.

Enfin, une dernière réaction de couplage de Sonogashira sans cuivre entre **9** et l'éthynylpyridine (**5**) ou l'éthynylterpyridine (**6**) conduit aux tectons **T2** et **T3** respectivement avec des rendements de 74 et 65% (**figure I-22**). Les rendements globaux sont de 9 et de 8% à partir du dipyrrométhane pour **T2** et **T3** respectivement.

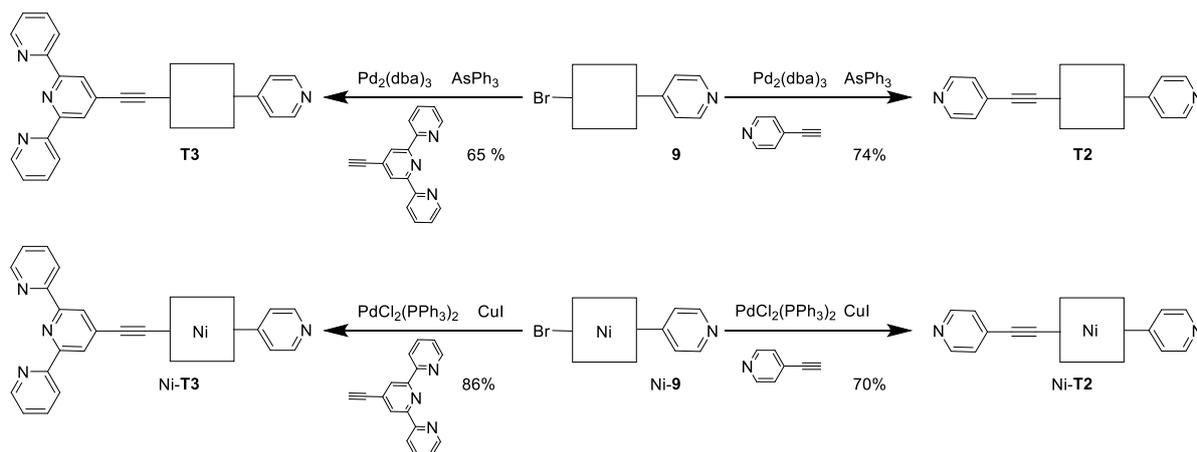


Figure I-22 : Schémas des synthèses des tectons T2, T3, Ni-T2 et Ni-T3.

Les tectons métallés, Ni-T2 et Ni-T3, sont obtenus à partir du complexe Ni-9, après un couplage de Sonogashira avec cuivre en présence d'éthynylpyridine ou d'éthynylterpyridine respectivement avec des rendements globaux de 8 et 10 %.

IV. Etudes de la physisorption des tectons sur surface.

Les études de physisorption sur des surfaces de type HOPG des composés synthétisés ont été réalisées à Strasbourg par Mohamed El Garah au travers d'une collaboration avec l'équipe du Pr Paolo Samori à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires pour les études réalisées à l'interface liquide-solide. Les études en conditions UHV ont été réalisées à l'Université de Gröningen par Florian Studener grâce à une collaboration avec l'équipe du Dr Meike Stöhr.

IV.1. Tectons monodentate/monodentate.

IV.1.a. T1 et Ni-T1.

Aucun essai de physisorption des tectons symétriques T1 et Ni-T1 réalisé à l'interface liquide-solide sur une surface HOPG n'a conduit à la formation de domaines organisés sur la surface. Une explication pourrait être l'orientation des groupements aromatiques en position *méso*, qui, afin de limiter les interactions avec le macrocycle porphyrinique, ne sont pas coplanaires au macrocycle. Les structures de T1 et Ni-T1 obtenues par diffraction des rayons X (**figure I-23**) révèlent effectivement une orientation non-coplanaire classique pour ce type de porphyrine. A l'état solide, l'angle dièdre entre le plan du macrocycle (24 atomes) et les pyridines est de 65.7° et 86.3° pour T1 et Ni-T1. Cette orientation gêne alors l'approche des porphyrines sur la surface, les interactions possibles avec la surface restent donc très faibles et l'assemblage obtenu n'est pas assez stable pour être analysé par STM.

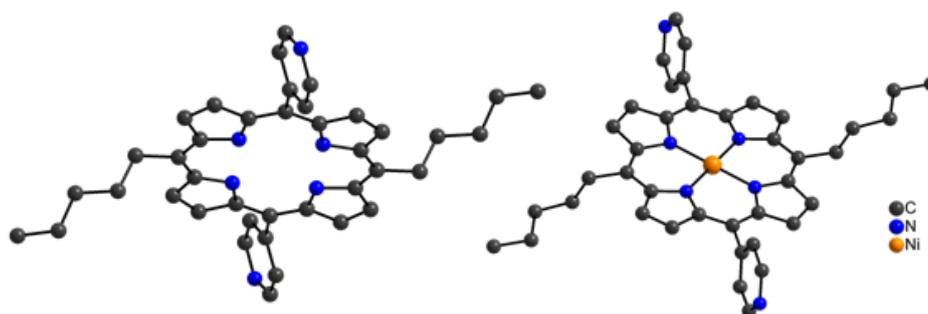


Figure I-23 : Structures DRX de T1 (à gauche) et Ni-T1 (à droite). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.

L'emploi de conditions plus poussées permet néanmoins de constater la formation de domaines organisés. En effet, sous vide poussé (10^{-10} mbar) et à haute température (190 °C), T1 a pu être sublimé et adsorbé sous la forme d'un assemblage compact sur une surface d'argent (1,1,1) (figure I-24).

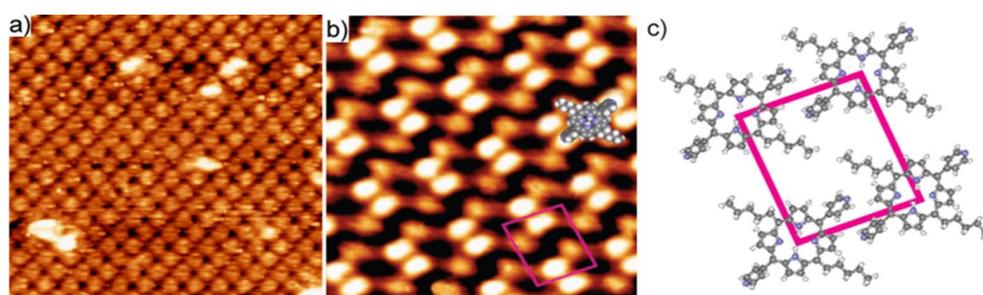


Figure I-24 : Réseau formé par l'adsorption de T1 sur une surface Ag(111). (a) Image STM à température ambiante (25x25nm). (b) Image haute résolution STM à 77K (7x7nm). (c) Modèle simulé montrant l'arrangement des porphyrines sur la surface. L'unité asymétrique est indiquée en rose (rhombique, 1.42 nm x 1.52 nm ; $\theta = 85^\circ$).

Une telle organisation peut être expliquée par des interactions de type Ag- π s'établissant entre la surface et le macrocycle. L'orientation et les distances entre les porphyrines semblent également indiquer la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires faibles s'établissant entre l'azote d'une pyridine et les hydrogènes β -pyrroliques d'une porphyrine voisine.³¹ Enfin, cet assemblage est renforcé par les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles, ce qui conduit à la formation d'un arrangement bidimensionnel sur la surface.

La co-déposition de cobalt par sublimation, *in situ*, directement sur ce premier arrangement entraîne la formation d'un nouvel assemblage sous la forme d'un réseau poreux bidimensionnel hexagonal (figure I-25). Une telle organisation peut être expliquée par la formation de liaisons de coordination s'établissant entre les atomes de cobalt et les pyridines.

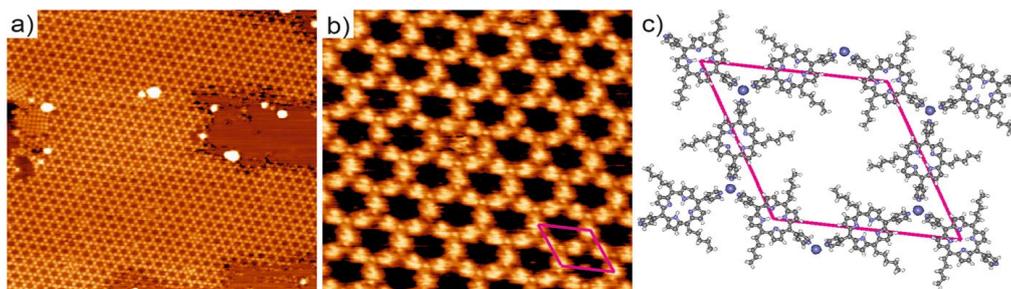


Figure I-25 : Réseau 2D formé à partir de Co et T1 sur Ag(111). (a) Image STM (100x100nm). (b) Image STM (20x20nm). (c) Modèle simulé proposé pour le réseau. L'unité asymétrique est indiquée en rose (rhombique, 3,3 x 3,3 nm, $\theta = 60^\circ$).

Ici, le cobalt apparaît tri-coordiné par trois pyridines provenant de trois porphyrines adjacentes. La répétition de ce nœud d'assemblage permet la formation d'un réseau de coordination bidimensionnel composé de pores hexagonaux. Les chaînes aliphatiques en C5 pointent vers l'intérieur de ces pores (**figure I-25 (c)**). On remarque également la présence de porphyrines ne participant pas à la formation du réseau de coordination (**figure I-25 (a) et (b)**) dans certains pores.

Enfin, lorsque cet assemblage est soumis à une température de 450 K, on observe un nouvel réarrangement issu de l'insertion du cobalt dans la cavité porphyrinique au cours du processus de chauffage (**figure I-26**). Les interactions présentes dans ce réseau sont semblables à celles observées lors du dépôt de la porphyrine T1 : des liaisons hydrogène s'établissent entre l'atome d'azote d'une pyridine et les atomes d'hydrogène en position β -pyrroliques ainsi que des interactions de van der Waals entre chaînes aliphatiques. La possibilité qu'une chaîne aliphatique puisse interagir soit à gauche soit à droite avec une autre chaîne aliphatique d'une porphyrine adjacente entraîne la présence d'une ligne de rupture (**ligne bleu figure I-26**).

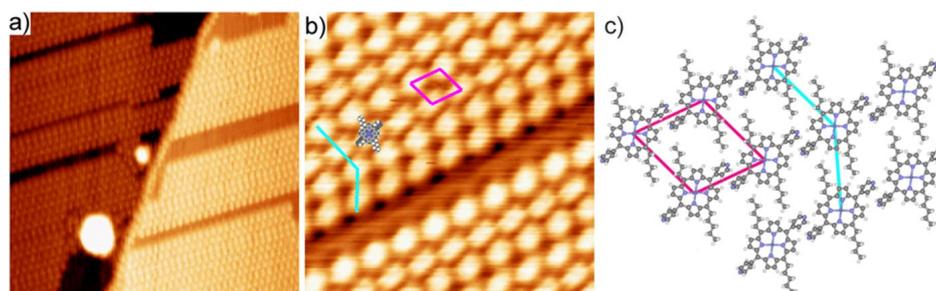


Figure I-26 : Réseau obtenu après chauffage à 450K. (a) Image STM (50x50nm). (b) Image STM (15x15nm). (c) Modèle simulé de l'assemblage obtenu. L'unité asymétrique est indiquée en rose (rhombique, 1,42 x 1,52 nm, $\theta = 70^\circ$).

Des études de physisorption avec l'analogue métallé Ni-T1 sont actuellement en cours à Groningen. Les résultats obtenus permettront d'étudier l'influence du métal présent dans la cavité porphyrinique sur la géométrie de l'assemblage formé sur la surface. De plus, la co-

déposition de cobalt pourrait conduire à la formation d'un assemblage hétérobimétallique sur surface qui devrait être maintenu après chauffage de la surface.

IV.1.b. *T2 et Ni-T2.*

La substitution d'une pyridine par l'éthynylpyridine entraîne la formation d'une porphyrine dissymétrique. De plus, la présence d'une triple liaison devrait permettre une augmentation de la coplanarité entre le cycle porphyrinique et l'éthynylpyridine du fait de la conjugaison du système π de la pyridine avec celui de la porphyrine, favorisant d'autant sa physisorption sur une surface de type HOPG. Une telle orientation de l'éthynylpyridine a été confirmée à l'état solide par diffraction des RX sur monocristal (**figure I-27**). En effet, l'angle dièdre entre la pyridine et le plan moyen des 24 atomes du macrocycle porphyrinique (PMP) est de $64,1^\circ$. L'angle entre l'éthynylpyridine et le PMP est de $40,1^\circ$. L'ajout d'une triple liaison supplémentaire conduit à une augmentation de la « longueur » du tecton de 2,51 Å puisque la distance entre les deux atomes d'azote des pyridines en trans est de 15,4 Å dans **T1** et 17,9 Å dans **T2**.

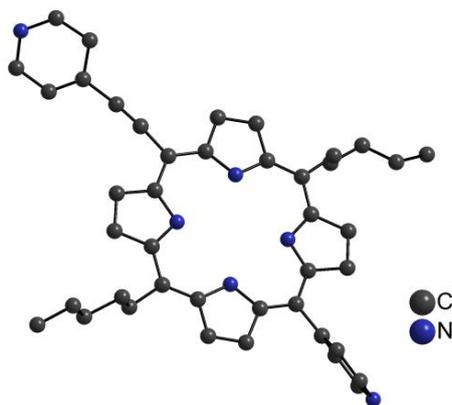


Figure I-27 : Structure cristalline du tecton **T2**. Par souci de clarté le solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis.

La présence de la triple liaison supplémentaire en position *méso* cependant conduit à une diminution de la stabilité thermique du tecton. En effet, tous les essais de physisorption de **T2** sous conditions UHV ont conduit à la formation d'un polymère noir non caractérisable.

Les conditions plus douces employées lors de la physisorption à l'interface liquide-solide sont quant à elle tout à fait adaptée à **T2**. Ainsi, le dépôt d'une solution de **T2** dans du 1-phényloctane (1mM) sur une surface HOPG, entraîne la formation d'une structure organisée (**figure I-28**). Ce résultat confirme que l'absorption est possible à température ambiante et pression atmosphérique car la conformation de **T2** est plus adaptée que celle de **T1** pour

l'adsorption et la stabilisation du tecton sur la surface et ce malgré la présence d'une pyridine non coplanaire au macrocycle.

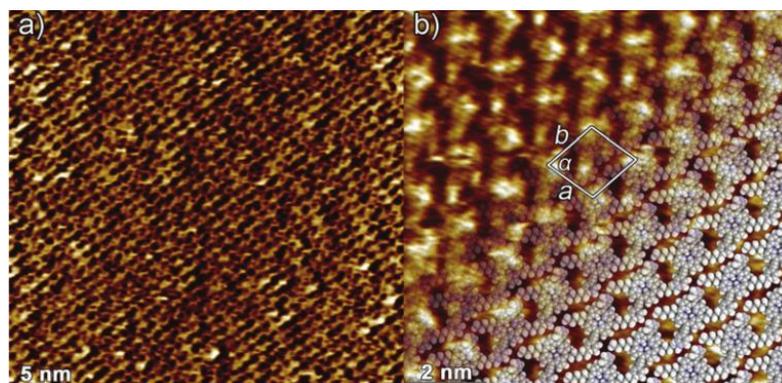


Figure I-28 : (a) Image STM de l'arrangement du tecton T2 sur une surface HOPG (b) Modèle simulé de l'arrangement obtenu. L'unité asymétrique est indiquée en blanc ($a = 1.5 \text{ nm}$ $b = 1.6 \text{ nm}$, $\alpha = 75^\circ$).

La porphyrine est en interaction avec la surface au travers d'interactions de type π - π avec le macrocycle et également au travers d'interactions de van der Waals s'établissant entre les chaînes aliphatiques et la surface. L'arrangement des porphyrines entre-elles est dû également aux interactions de van der Waals impliquant les chaînes aliphatiques. La modélisation montre que si l'on considère l'orientation relative des substituants *méso* d'une porphyrine selon l'axe b , les pyridines sont orientées vers le haut et les éthynylpyridines vers le bas (**figure I-28 (b)**). De ce fait l'arrangement obtenu ne présente pas de centre d'inversion et celui-ci est donc polaire.

En solution et en présence de pyridine, l'ion Co(II) hexacoordiné présente une symétrie D_{4h} .⁴⁷⁻⁴⁹ L'ajout d'une solution de chlorure de cobalt(II) pourrait conduire à la formation d'un réseau bidimensionnel par coordination de quatre pyridines en position équatoriales du métal.
37, 38, 50

L'ajout *in situ* d'une solution de chlorure de cobalt directement sur le premier arrangement obtenu n'entraîne que la formation d'une structure désordonnée. L'énergie d'adsorption de **T2** est sans doute plus importante que l'énergie de formation du réseau avec **T2** et le cobalt. Cette énergie correspondant successivement à la désorption de la molécule de la surface, la complexation avec le cobalt et la ré-adsorption du complexe, elle semble donc trop importante pour que le processus puisse se réaliser.

Afin de se soustraire de l'énergie de désorption et de favoriser la formation de la liaison entre le cobalt et la pyridine, une expérience *ex situ* a été réalisée en co-déposant 4 μ L d'une solution de **T2** dans le 1-phényloctane (1mM) et 2 μ L d'une solution de CoCl₂ dans un mélange

isopropanol : 1-phényloctane (1:99 ; 2 mM). Après 24h, la surface est rincée avec un mélange de chloroforme et d'isopropanol (1:1) pour retirer l'excès de composés non adsorbés. L'analyse STM de la surface montre la formation d'un arrangement différent de celui observé pour le tecton **T2** seul (**Figure I-29**). L'assemblage obtenu correspond à la formation d'un réseau bidimensionnel formé grâce à la liaison de coordination s'établissant entre un atome de cobalt et quatre porphyrines

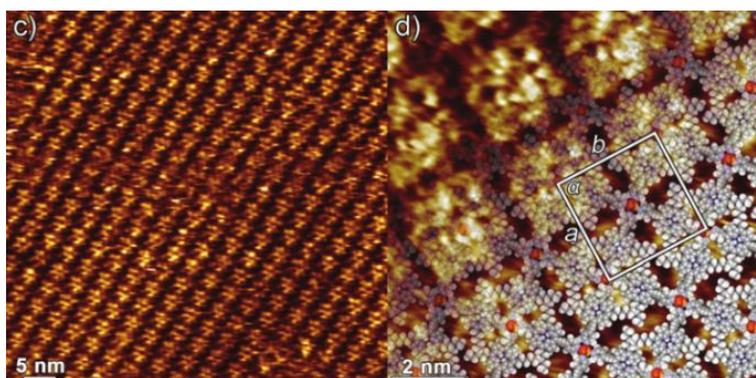


Figure I-29 : Image STM de l'arrangement de T2 en présence de CoCl_2 sur une surface HOPG (c) Modèle du réseau obtenu (d). L'unité asymétrique est indiquée en blanc ($a = b = 3,1 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$).

En considérant de plus la nature dissymétrique du tecton **T2** portant en position *méso trans* deux sites coordinants différenciés (une pyridine et une éthynylpyridine), nous pouvons, en principe, obtenir la formation de 5 réseaux bidimensionnels organisés en fonction de la position relative des 4 ligands présents dans le plan équatorial du Co(II) (**figure I-30**).

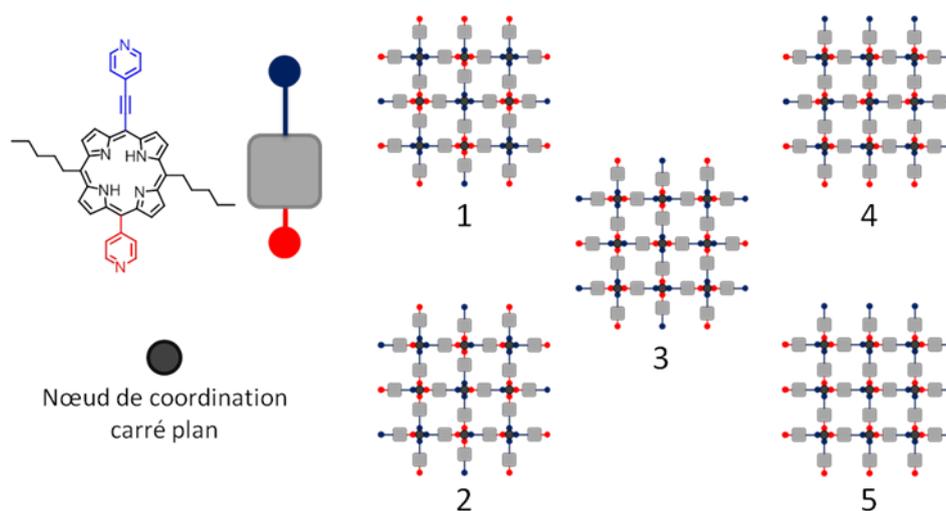


Figure I-30 : Représentation des assemblages possibles impliquant T2 et un centre métallique D_{4h} . En bleu l'éthynylpyridine, en rouge la pyridine et en noir le centre métallique.

Soit l'ion métallique est entouré par quatre ligands identiques (4 pyridines ou 4 éthynylpyridines) (**figure I-30, cas 1**), soit le cobalt est coordonné à trois pyridines et une éthynylpyridine ou trois éthynylpyridines et une pyridine (**figure I-30, cas 2**), ou dernière

possibilité, le centre métallique est entouré par deux pyridines et deux éthynylpyridines et dans ce cas, deux configurations sont possibles : une configuration *trans* (**figure I-30, cas 3**) ou une configuration *cis* (**figure I-30, cas 4 et 5**).

L'image STM obtenue correspond à une unité asymétrique hautement symétrique, avec $a = b$ et $\alpha = 90^\circ$ et 4 tectons par maille (**figure I-29, (d)**). De telles paramètres ne peuvent correspondre qu'au cas 1 de la **figure I-30** ce qui semble indiquer que, dans les conditions utilisées, l'assemblage de plus forte densité est formé : soit le plan équatorial des Co(II) est composé exclusivement de 4 pyridines soit de 4 éthynylpyridines, ce qui indique qu'il y a une sélectivité lors de l'adsorption de **T2** sur HOPG en présence de CoCl_2 .

Des expériences similaires ont été effectuées à partir du tecton Ni-**T2**, le but étant la formation d'architectures moléculaires hétérobimétaboliques organisées sur surface. A ce jour, aucune formation d'assemblage stable n'a pu être observée dans les conditions utilisées, mais des essais sont toujours en cours.

IV.2. Tectons monodentate/tridentate.

La substitution d'un groupement monodentate de type pyridine par un groupement tridentate de type terpyridine doit permettre la formation d'un tecton possédant deux sites de coordination hautement différenciés.

Ainsi, les tectons **T3** ou **T4**, pourraient, en principe, conduire à la formation d'architectures non-centrosymétriques. En effet, la coordination d'une pyridine et d'une terpyridine dans le plan D_{4h} d'un ion métallique devrait conduire à la formation d'architectures monodimensionnelles directionnelles (**figure I-31**).

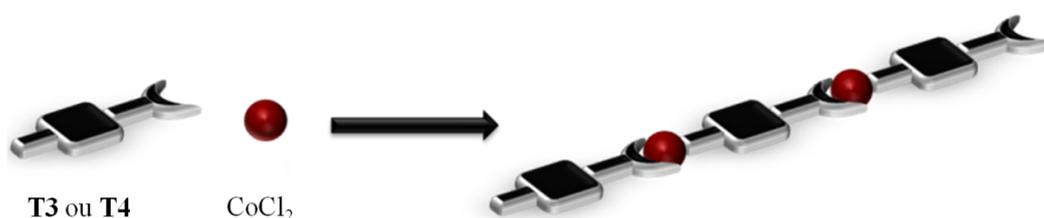


Figure I-31 : Stratégie de synthèse de réseaux directionnels

Tout comme pour **T2**, la présence d'une ou deux triples liaisons en position *méso* engendre une diminution de la stabilité du tecton en température et tous les essais de physisorption de **T3** ou de **T4** sous conditions UHV ont conduit à la formation d'un solide noir non caractérisable.

IV.2.a. **T3** et Ni-T3.

T3 a été adsorbé à l'interface liquide-solide sur une surface HOPG par le dépôt d'une solution du tecton dans du 1-phényloctane (1mM). L'analyse STM montre la formation d'un domaine apolaire sur la surface (**figure I-32**). Les porphyrines sont en interaction avec la surface mais également entre elles au travers d'interactions de type van der Waals entre les chaînes aliphatiques. L'analyse de la position relative des porphyrines révèle un agencement directionnel des tectons selon l'axe *a*. Par contre, le compactage étant de type AB, la symétrie globale du domaine formé est centrosymétrique et donc apolaire.

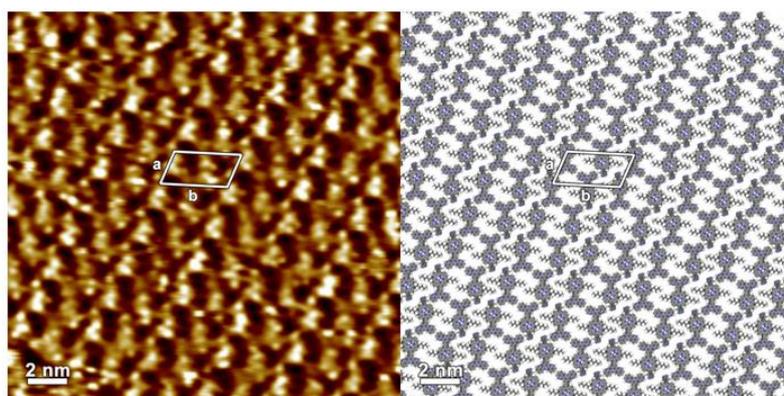


Figure I-32 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement des molécules T3 sur une surface HOPG (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique ; $a = 1.86 \text{ nm}$, $b = 3.44 \text{ nm}$, $\alpha = 70^\circ$).

L'ajout *in situ* d'une solution de chlorure de cobalt dans un mélange d'isopropanol : 1-phényloctane (1:99 ; 2 mM) sur l'assemblage formé par **T3** permet après quelques heures la formation d'une nouvelle organisation sur la surface. Les paramètres de l'unité asymétrique correspondent à la formation d'un réseau de coordination monodimensionnel impliquant la coordination d'une terpyridine et d'une pyridine autour de l'ion Co(II) (**figure I-33**).

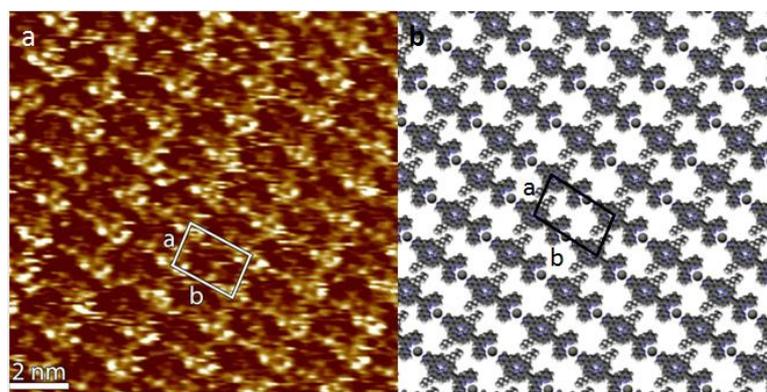


Figure I-33 : Image STM (a) et représentation des réseaux formés à partir de T3 et de CoCl_2 (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique ; $a = 1.62 \text{ nm}$, $b = 2.40 \text{ nm}$, $\alpha = 95^\circ$).

Les fils ainsi formés sont nécessairement directionnels du fait du caractère acentrique du tecton **T3**. Des interactions de van der Waals s'établissent entre les chaînes alkyles des fils adjacents. Contrairement au cas précédent, l'orientation relative des fils est *syn*-parallèle. Le domaine formé à la surface HOPG ne possède donc pas de centre de symétrie et il est donc polaire.

L'ajout d'un sel de cobalt a donc permis de transformer *in-situ* un arrangement apolaire en arrangement polaire. Il est à noter que ce même arrangement polaire peut être obtenu en réalisant l'expérience de façon *ex situ*, c'est à dire en co-déposant en quantité équimolaire une solution de **T3** et une solution de CoCl_2 .

L'analogue métallé Ni-**T3** a également pu être adsorbé dans des conditions similaires à **T3** toujours sur une surface de type HOPG (**figure I-34**).

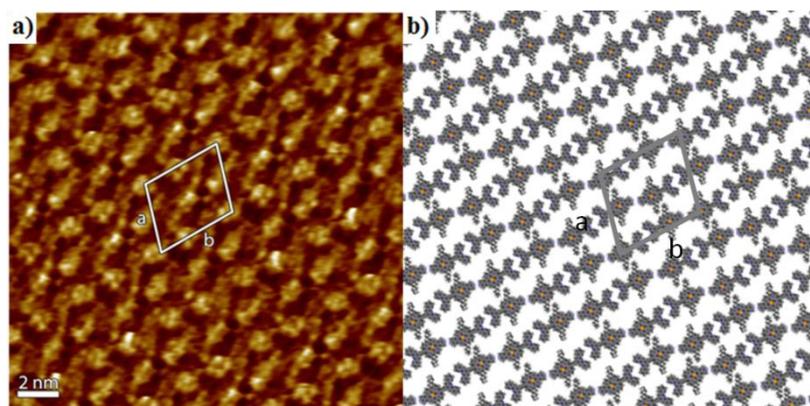


Figure I-34 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement de Ni-T3 (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique ; $a = 3,5 \text{ nm}$, $b = 4 \text{ nm}$, $\alpha = 72^\circ$).

L'arrangement observé est très proche de celui observé pour **T3**. Par contre, outre des interactions de van der Waals impliquant les chaînes alkyles de porphyrines adjacentes, on note également des liaisons hydrogène entre deux pyridines ou deux terpyridines de deux porphyrines adjacentes (**figure I-34**). L'arrangement est centrosymétrique (diagonale du schéma) et le domaine ainsi obtenu est donc apolaire.

L'ajout *in situ* d'une solution de chlorure de cobalt dans un mélange d'isopropanol : 1-phényloctane (1:99 ; 2 mM) sur l'assemblage de Ni-**T3** conduit à la formation de réseaux de coordination directionnels hétérobimétalliques (**figure I-35**). Les porphyrines de Ni(II) sont liées *via* des liaisons de coordination impliquant des ions Co(II).

Comme précédemment, les fils hétérobimétalliques interagissent au travers d'interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles. Ces réseaux étant orientés de façon *syn*-parallèle les uns par rapport aux autres, le domaine ainsi formé est polaire.

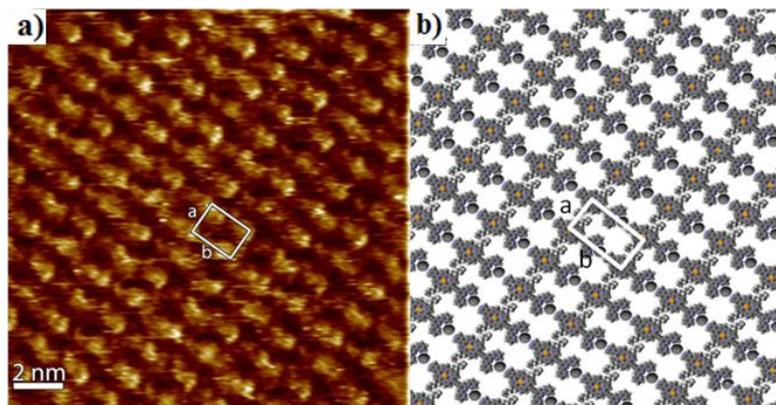


Figure I-35 : Image STM (a) et modèle simulé de l'arrangement de Ni-T3 en présence de Co (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (orthorhombique ; $a = 1,45 \text{ nm}$, $b = 1,92 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$).

Comme dans le cas précédent l'ajout de cobalt entraîne une transformation d'un arrangement apolaire en domaine polaire. Le même arrangement peut être obtenu lors d'une expérience réalisée de façon *ex situ* en co-déposant une solution de **Ni-T3** et une solution de CoCl_2 .

IV.2.b. **T4** et Ni-T4.

L'ajout d'une triple liaison en position *méso* entre la pyridine et la porphyrine permet non seulement d'augmenter la taille du tecton et de favoriser une conformation plane. Ceci devrait permettre d'augmenter l'affinité de **T4** pour une surface de type HOPG.

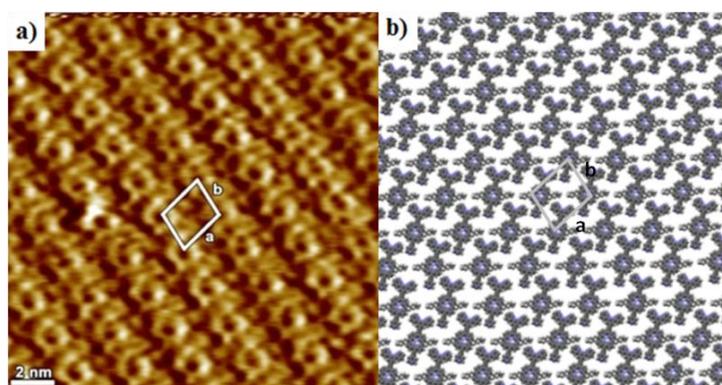


Figure I-36 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement de T4 (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique : $a = 2,3 \text{ nm}$, $b = 1,9 \text{ nm}$, $\alpha = 105^\circ$).

L'adsorption de **T4** sur HOPG dans les mêmes conditions que celles réalisées précédemment, montre la formation d'un motif bidimensionnel (**figure I-36**). Bien que la densité soit identique, le motif obtenu est différent de celui observé pour **T3**. L'augmentation

de la taille du tecton et de sa planarité entraîne la formation d'un arrangement où toutes les porphyrines sont positionnées dans la même direction, le domaine obtenu est donc totalement polaire. A nouveau, les porphyrines sont en interaction avec la surface au travers d'interactions de van der Waals et d'interactions π - π . L'ajout de façon *in situ* ou *ex situ* de chlorure de cobalt en solution dans un mélange d'isopropanol : 1-phényloctane (1:99) conduit à la formation d'un nouvel arrangement (**figure I-37**).

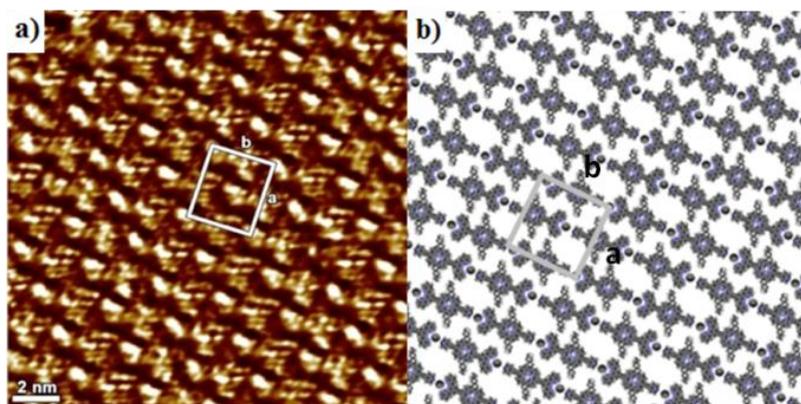


Figure I-37 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement de T4 en présence de CoCl_2 (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (orthorhombique ; $a = 2.3 \text{ nm}$, $b = 1.9 \text{ nm}$, $\alpha = 105^\circ$).

A nouveau un réseau monodimensionnel directionnel est formé par la coordination d'une pyridine et d'une terpyridine sur le Co(II) . L'arrangement des fils directionnels se faisant de façon *anti*-parallèle le domaine formé est alors apolaire. L'ajout du chlorure de cobalt transforme cette fois un arrangement polaire de **T4** en arrangement apolaire.

Le complexe au nickel Ni-T4 a également pu être adsorbé sur une surface HOPG (**figure I-38**). L'arrangement de Ni-T4 conduit cette fois, contrairement au tecton **T4**, à la formation d'un domaine apolaire.

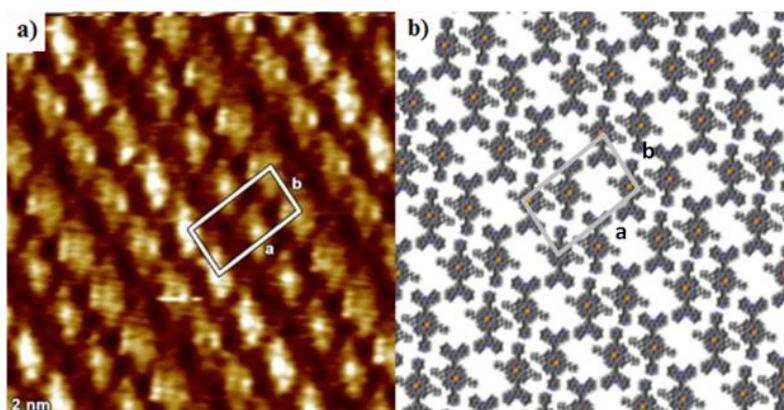


Figure I-38 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement de Ni-T4 (b). L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique ; $a = 4.2 \text{ nm}$, $b = 2 \text{ nm}$, $\alpha = 95^\circ$).

On note à nouveau des interactions de type van der Waals entre les chaînes alkyles conduisant à la formation de dimères de porphyrines pour lesquels les deux molécules sont positionnées de façon tête-bêche. La répétition de ce dimère centrosymétrique selon l'axe *a* entraîne la formation d'un domaine apolaire.

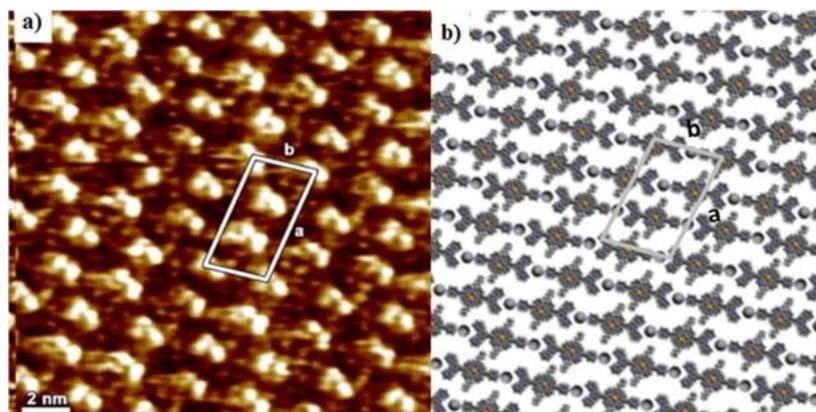


Figure I-39 : Image STM (a) et représentation de l'arrangement de Ni-T4 en présence de CoCl₂ (b).
L'unité asymétrique est indiquée en blanc (rhombique ; $a = 4.8 \text{ nm}$, $b = 2.7 \text{ nm}$, $\alpha = 80^\circ$).

L'analyse STM de l'arrangement obtenu par addition d'une solution de chlorure de cobalt *in situ* sur Ni-T4 montre la formation de fils hétérobimétalliques directionnels comme pour Ni-T3. Les interactions entre les fils impliquent les chaînes alkyles *via* des interactions de van der Waals. Par contre contrairement au tecton Ni-T3, le compactage des fils est de type AABB (**figure I-39**) conduisant ainsi à un arrangement globalement apolaire sur HOPG.

V. Conclusion du Chapitre.

En utilisant les principes de la tectonique moléculaire en corrélation avec des techniques de nano-imagerie, il fut possible de fonctionnaliser différentes surfaces par des assemblages organisés de porphyrines. Etapes clés dans ce type d'études, la conception des tectons ainsi que le choix des métaux ont permis la formation d'architectures mono- ou bi-dimensionnelles sur surfaces.

Nous avons mis au point la synthèse de huit nouveaux tectons porphyriniques. Une première porphyrine symétrique portant deux groupements pyridine (T1) a permis la formation sur une surface d'argent d'un domaine organisé compact ainsi que la formation d'un réseau bi-dimensionnel hexagonal induit par la coordination du cobalt co-adsorbé par les groupements pyridine de deux porphyrines. Ce réseau a ensuite été modifié par chauffage à 450 °C pour former une nouvelle organisation plus compacte. L'utilisation d'un tecton acentrique comportant deux pôles de coordination monodentates (T2), a permis la formation d'un domaine polaire et pour la première fois a conduit à la formation d'un réseau de coordination

bidimensionnel à l'interface liquide-solide sur une surface HOPG. L'introduction d'un groupement tridentate de type terpyridine (**T3**, Ni-**T3**, **T4** et Ni-**T4**) a permis la formation de tectons acentriques, qui se sont révélés être de parfaites briques de construction pour la formation de réseaux monodimensionnels directionnels. De plus, la métallation préalable de la cavité porphyrinique par du Ni(II) (Ni-**T3** et Ni-**T4**) a permis de générer sur surface des réseaux monodimensionnels hétérobimétalliques en présence de Co(II) et ce de façon *ex situ* ou *in situ*.

La formation de domaines directionnels reste un défi important. Ce type de matériaux est indispensable pour l'exploitation de propriétés directionnelles comme par exemple l'optique non linéaire ou la piézoélectricité.⁵¹ Nous avons montré qu'il était possible de générer des assemblages directionnels sur surface notamment avec **T3** et Ni-**T3** en présence de Co(II), mais la polarité globale des domaines formés reste liée à l'orientation relative des réseaux formés (orientation *syn*, *anti*, AABB, etc....) qui est un paramètre difficilement contrôlable à ce jour.

D'autres essais sont actuellement en cours pour la fonctionnalisation de surface avec ces tectons en utilisant différents complexes métalliques tels que des sels d'argent, de cuivre, ou encore de palladium dans le but d'obtenir des matériaux pouvant présenter des propriétés magnétiques, optiques ou catalytiques.

Enfin la synthèse d'autres tectons acentriques, est également envisagée et ceci dans le but d'obtenir un meilleur contrôle de l'organisation sur la surface et plus particulièrement de l'arrangement des réseaux monodimensionnel directionnels. On peut notamment étendre cette étude à des tectons fonctionnalisés par une 3-éthynylpyridine ou en modifiant la longueur des chaînes alkyles et ce afin d'étudier leurs influences sur la géométrie de l'assemblage sur la surface. L'introduction de groupements chiraux à la périphérie du macrocycle porphyrinique pourrait également être une piste à étudier dans le contrôle de l'organisation finale de façon *syn* ou *anti*-parallèle des réseaux formés.^{50, 52, 53}

VII. Bibliographie.

1. E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin and N. Giuseppone, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7098-7140.
2. W. R. Browne and B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 25-35.
3. J. E. Green, J. Wook Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. Shik Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Nature*, 2007, **445**, 414-417.
4. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley, 1995.
5. D. J. Cram, I. B. Dicker, M. Lauer, C. B. Knobler and K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7150-7167.
6. J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 611-619.
7. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017-7036.
8. G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler and N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 12504-12508.
9. S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334-2375.
10. M. Simard, D. Su and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4696-4698.
11. S. Mann, *Nature*, 1993, **365**, 499-505.
12. M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 313-323.
13. M. W. Hosseini, *Actual. Chim.*, 2011, **348**, 36-40.
14. S. Mohnani and D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2342-2362.
15. K. S. Mali, J. Adisoejoso, E. Ghijssens, I. De Cat and S. De Feyter, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1309-1320.
16. J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2311-2341.
17. M. N. Alberti, S. Nowakowska, M. D. Tzirakis, J. Nowakowski, P. Fesser, W. B. Schweizer, A. Shchyrba, C. Thilgen, T. A. Jung and F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 5705-5719.
18. J. A. Elemans, S. Lei and S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7298-7332.
19. A. G. Slater, L. M. Perdigao, P. H. Beton and N. R. Champness, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 3417-3427.
20. D. Skomski, J. Jo, C. D. Tempas, S. Kim, D. Lee and S. L. Tait, *Langmuir*, 2014, **30**, 10050-10056.
21. B. Karamzadeh, T. Eaton, I. Cebula, D. M. Torres, M. Neuburger, M. Mayor and M. Buck, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14175-14178.
22. J. Cai, H. Chen, J. Huang, J. Wang, D. Tian, H. Dong and L. Jiang, *Soft Matter*, 2014, **10**, 2612-2618.
23. V. Bulach, F. Sguerra and M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 1468-1478.
24. H. Srour, P. L. Maux and G. Simonneaux, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5850-5856.
25. J. Otsuki, *Supramol. Chem.*, 2011, **23**, 169-182.
26. T. Lin, X. S. Shang, J. Adisoejoso, P. N. Liu and N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 3576-3582.
27. X. F. Mao, T. Lin, J. Adisoejoso, Z. Shi, X. S. Shang, P. N. Liu and N. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 12447-12450.
28. W. Auwarter, D. Eciija, F. Klappenberger and J. V. Barth, *Nat. Chem.*, 2014, **7**, 105-120.
29. Y. Shen, K. Deng, M. Li, X. Zhang, G. Zhou, K. Müllen, Q. Zeng and C. Wang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5526.
30. T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno and S. Mashiko, *Nature*, 2001, **413**, 619-621.
31. Z. Shi and N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5376-5377.
32. T. Lin, G. Kuang, X. S. Shang, P. N. Liu and N. Lin, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15327-15329.

33. J. I. Urgel, D. Ecija, W. Auwarter, D. Stassen, D. Bonifazi and J. V. Barth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 6163-6167.
34. M. Koepf, J. A. Wytko, J.-P. Bucher and J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9994-10001.
35. F. Tao and S. L. Bernasek, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1408-1453.
36. S. De Feyter and F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 139-150.
37. M. Surin, P. Samorì, A. Jouaiti, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 245-249.
38. A. Ciesielski, L. Piot, P. Samorì, A. Jouaiti and M. W. Hosseini, *Adv. Matter.*, 2009, **21**, 1131-1136.
39. E. Kühn, Thèse Université de Strasbourg, 2009.
40. F. Sguerra, Thèse Université de Strasbourg, 2012.
41. D. Lahaye, K. Muthukumar, C. H. Hung, D. Gryko, J. S. Reboucas, I. Spasojevic, I. Batinic-Haberle and J. S. Lindsey, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 7066-7086.
42. Z. Fang and B. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2311-2315.
43. G. Pognon, J. A. Wytko and J. Weiss, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 785-788.
44. L. Yu and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7402-7419.
45. R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 5266-5273.
46. T. Sasaki, J. M. Guerrero and J. M. Tour, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8522-8529.
47. C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen and H. Weihe, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1216-1221.
48. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition*, Wiley Interscience edn., 1999.
49. G. J. Long and P. J. Clarke, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1394-1401.
50. A. Jouaiti, M. W. Hosseini and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 2002, 1898-1899.
51. K. Jain and G. W. Pratt, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**, 719-721.
52. A. Jouaiti and M. W. Hosseini, *Helv. Chim. Acta.*, 2009, **92**, 2497-2506.
53. A. Shchyrba, M. T. Nguyen, C. Wackerlin, S. Martens, S. Nowakowska, T. Ivas, J. Roose, T. Nijs, S. Boz, M. Schar, M. Stohr, C. A. Pignedoli, C. Thilgen, F. Diederich, D. Passerone and T. A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15270-15273.

Chapitre II : Porphyrines et Réseaux de Coordination à l'Etat Cristallin.

I. INTRODUCTION.	58
<i>I.1. Réseaux de Coordination.</i>	58
<i>I.2. Réseaux Moléculaires Cristallins</i>	59
II. RESEAUX DE COORDINATION ET PORPHYRINES.	59
<i>II.1. Réseaux de Coordination de Porphyrines et Applications.</i>	60
II.1.a. Adsorption et Séparation.	60
II.1.b. Catalyse.	61
II.1.c. Captage de lumière et transfert d'énergie.	63
<i>II.2. Travaux antérieurs au laboratoire : Réseau Hexagonal.</i>	64
III. POLYMERES DE COORDINATION ET CHIRALITE.....	65
<i>III.1. Réseaux Chiraux.</i>	65
<i>III.2. Synthèses de T5 et T6.</i>	66
<i>III.3. Réseaux de Coordination Chiraux.</i>	68
III.3.a. 5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phényl)porphyrine (T5).....	68
III.3.b. 5,15-(4-(sec-butoxy)phényl)-10,20-bis(éthynylpyridin-4-yl)porphyrine (T6).	69
<i>III.4. Conclusion.</i>	72
IV. POLYMERES DE COORDINATION ET DIRECTIONNALITE.	73
<i>IV.1. Synthèses.</i>	73
<i>IV.2. Réseaux de coordination cristallins.</i>	75
IV.2.a. Porphyrines symétriques pyridine-pyridine.	75
IV.2.b. Porphyrines dissymétriques pyridine-éthynylpyridine.	78
IV.2.c. Porphyrines non symétriques comportant une éthynylterpyridine.	81
<i>IV.3. Conclusion.</i>	82
V. POLYMERES DE COORDINATION CRISTALLINS FLEXIBLES.....	84
<i>V.1. Polymères de coordination flexibles et applications.</i>	84
<i>V.2. Tectons dont le groupement diazène porte le site coordinant.</i>	88
V.2.a. Synthèses.	90
V.2.b. Etude de l'isomérisation du groupement diazène.	91
V.2.c. Polymère de coordination.....	94
<i>V.3. Polymères flexibles cristallins à base de liaisons hydrogène.</i>	96
V.3.a. Synthèse.....	97
V.3.b. Polymères à base de liaisons hydrogènes.....	98
<i>V.4. Tectons dont le groupement diazène ne porte pas de groupements coordinaants.</i>	98
V.4.a. Synthèses.	99
V.4.b. Isomérisation de T12 et Ni-T12.....	100
V.4.c. Polymères de coordination.	100
<i>V.5. Conclusion.</i>	101
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE.	103
VII. BIBLIOGRAPHIE.	104

I. Introduction.

I.1. Réseaux de Coordination.

Au début des années 90, émergea une nouvelle classe de matériaux appelés réseaux de coordination. Ainsi, en appliquant les principes de la tectonique moléculaire décrits dans le chapitre précédent, il est possible de générer à l'état cristallin des assemblages infinis mono-, bi- ou tri-dimensionnels par l'assemblage de molécules organiques reliées par des nœuds métalliques. Certains de ces matériaux, présentant de la porosité réelle ou potentielle, sont nommés plus spécifiquement Metal Organic Frameworks ou **MOF**.¹ Cette porosité peut être mise à profit pour l'inclusion de molécules à l'intérieur du cristal et ainsi d'envisager de nombreuses applications² telles le stockage³, la catalyse hétérogène⁴, la détection⁵ ou encore la séparation de composés.⁶

Le premier MOF décrit dans la littérature a été synthétisé par le groupe de Robson⁷ (**figure II-1 (a)**). Ce matériau solide est composé de tétrakis(4-cyanophényl)méthane et de Cu^I. Ces deux tectons présentant une géométrie tétraédrique, il en résulte la formation d'un réseau de type diamant.

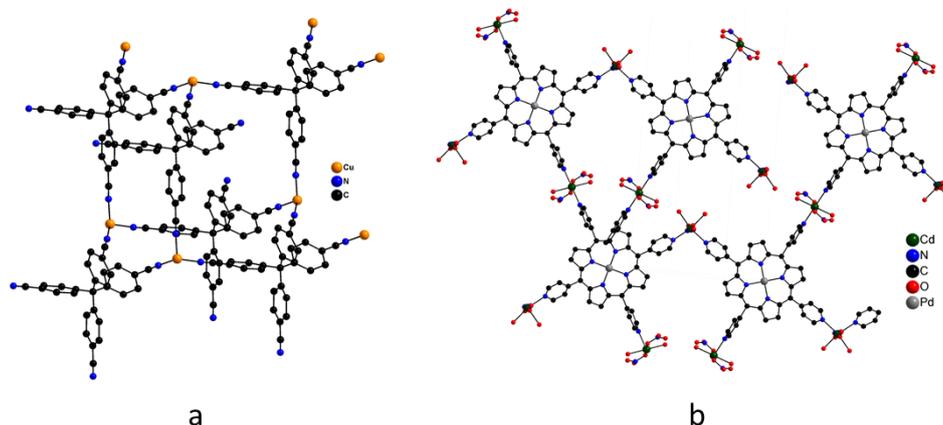


Figure II-1: Représentation d'une portion du premier MOF (a) et du premier MOF à base de porphyrines (b) synthétisés par le groupe de Robson. Par souci de clarté les atomes d'hydrogène sont omis.

Robson est également à la base du premier MOF à base de porphyrines (**figure II-1 (b)**).⁸ Ce MOF tridimensionnel est composé de tétrapyritylporphyrines de Pd(II) ainsi que de Cd(II) comme nœud métallique. La formation du réseau 3D résulte de la présence dans le cristal d'ions Cd(II) non équivalents du fait de la coordination de deux porphyrines, *via* des liaisons Cd-Pyridine, soit en *cis* soit en *trans*.

A partir de ces travaux, le développement et la synthèse de polymères de coordination ainsi que leurs fonctionnalisations se sont fortement développés sous l'impulsion de nombreux groupes et notamment ceux de Fujita⁹, Yaghi¹⁰, Hosseini¹¹, Zaworotko¹² ou encore Kitagawa.¹³

I.2. Réseaux Moléculaires Cristallins.

La synthèse de polymères de coordination cristallins fait depuis lors, l'objet de nombreuses études. La littérature dénombre de multiples possibilités de synthèses pour l'obtention de matériaux cristallins.¹⁴⁻¹⁶ Une des méthodes couramment utilisée est appelée solvothermale. Celle-ci consiste à combiner un sel métallique et un tecton organique en solution et de chauffer le mélange afin de mettre en place des processus d'assemblage réversibles. Une autre méthode largement utilisée, est la diffusion lente à température ambiante de deux solutions, l'une contenant le tecton organique et l'autre le sel métallique. A l'interface, la rencontre des deux solutions permet les phénomènes d'échanges et de nucléations. L'augmentation des concentrations des espèces due à la diffusion permet ensuite la croissance cristalline. D'autres synthèses moins conventionnelles existent également. Celles-ci utilisent des techniques moins ordinaires comme les micro-ondes¹⁷, la mécano-chimie¹⁸ ou encore les ultra-sons.¹⁹

La formation de polymères de coordination à l'état cristallin étant dépendante de nombreux paramètres (concentration, pH, solvants, température, pression...), il n'existe malheureusement aucune méthode « miracle » permettant d'obtenir des cristaux « à coup sûr ». L'obtention de ces matériaux reste donc une science expérimentale qui nécessite un investissement expérimental et souvent un temps conséquent. Heureusement, la richesse de la littérature permet de s'appuyer sur les nombreux motifs d'assemblages présents dans les structures cristallines décrites et de s'inspirer des méthodes de cristallisations utilisées.

A nouveau, la possibilité d'insérer sur différentes positions *méso* soit des groupements coordinants permettant de construire l'assemblage, soit des substituants permettant la fonctionnalisation ultérieure des assemblages préformés fait des porphyrines de parfaites candidates pour ce type d'étude et permet d'imaginer une large variété de tectons.

II. Réseaux de coordination et Porphyrines.

La littérature présente de nombreux travaux sur la synthèse de réseaux cristallins à base de porphyrines.²⁰⁻²² Le macrocycle ainsi que la possibilité de métaller celui-ci permet de doter les assemblages de nombreuses propriétés.

II.1. Réseaux de Coordination de Porphyrines et Applications.

II.1.a. Adsorption et Séparation.

Le premier réseau de coordination à base de porphyrines ayant des propriétés de séparation a été obtenu par le groupe de Suslick.²³ Le réseau nommé PIZA-1 est obtenu par synthèse solvothermale à partir de tétra(para-carboxyphényl)porphyrine et de chlorure de cobalt (**figure II-2**).

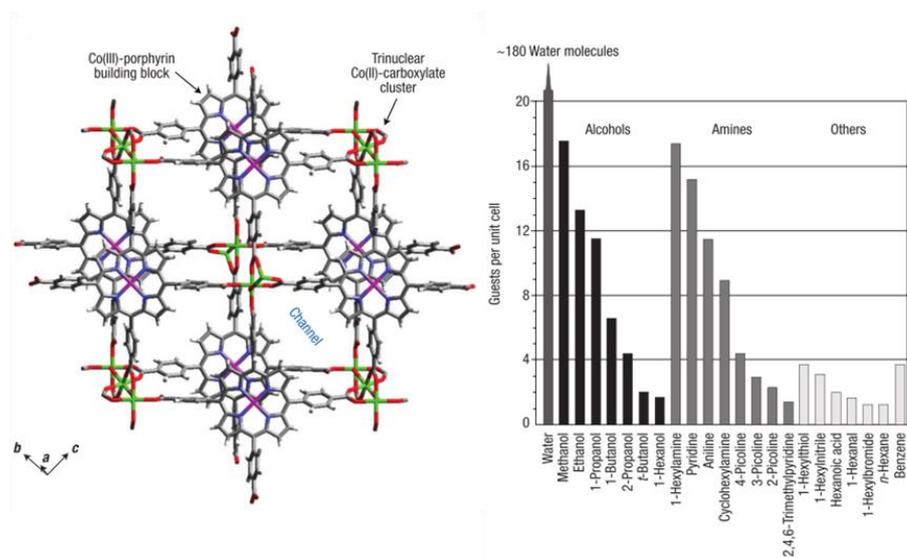


Figure II-2 : Structure cristalline (à gauche) et table de sélectivité (à droite) du réseau PIZA-1.²³

Il en résulte la formation d'un réseau tridimensionnel dans lequel les porphyrines de cobalt(III) interagissent au travers de cluster de cobalt(II) (**figure II-2**). Le réseau, très stable thermiquement et chimiquement, montre, après avoir retiré le solvant présent dans les pores, une meilleure affinité pour l'eau, des alcools ou des amines de faibles tailles par rapport à des molécules apolaires de tailles plus importantes.

Plus récemment, le groupe de Ma a réalisé la synthèse d'un MOF (MMPF-2) composé de tétrakis(3,5-dicarboxyphényl)porphyrines de cobalt (II) connectées par des clusters de Co(II) (**figure II-3**).²⁴ Le réseau formé possède une surface spécifique de 2037 m².g⁻¹, la plus importante obtenue pour des MOFs à base de porphyrines, et permet d'adsorber jusqu'à 33,4 % de sa masse en CO₂ soit 170 cm³.g⁻¹.

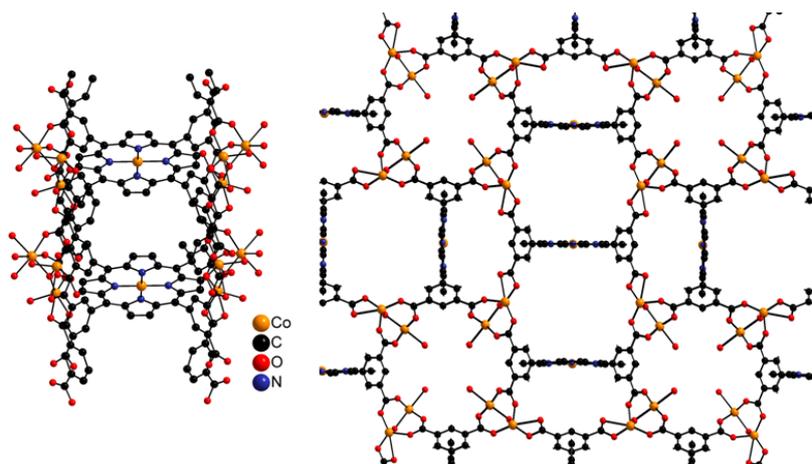


Figure II-3 : Représentation du nœud d'assemblage (à gauche) et des différents canaux de MMPF-2 (à droite).

II.1.b. Catalyse.

La possibilité d'adsorption de molécules invitées dans des MOFs a permis le développement de diverses applications et notamment en catalyse. Le premier MOF à base de porphyrines ayant des propriétés catalytiques est un MOF dérivé du PIZA-1 du groupe de Suslick.²⁵ Basé sur l'auto-assemblage de tétra(p-carboxy-phényl)porphyrines et d'ions manganèse(III), ce MOF tridimensionnel catalyse la réaction d'hydroxylation d'alcane linéaires ou cycliques ainsi que des réactions d'époxydation de cyclo-alcènes. Malheureusement, aucune sélectivité de taille n'a pu être observée. En effet, la réaction catalytique se produit exclusivement à la surface du MOF, les canaux étant trop étroits pour que des molécules puissent s'y insérer.

D'autres MOFs ont montré des propriétés catalytiques et une certaine sélectivité. Le groupe de Ma a ainsi réalisé la synthèse d'un polymère de coordination actif²⁶ pour la fixation de CO₂ (figure II-4).

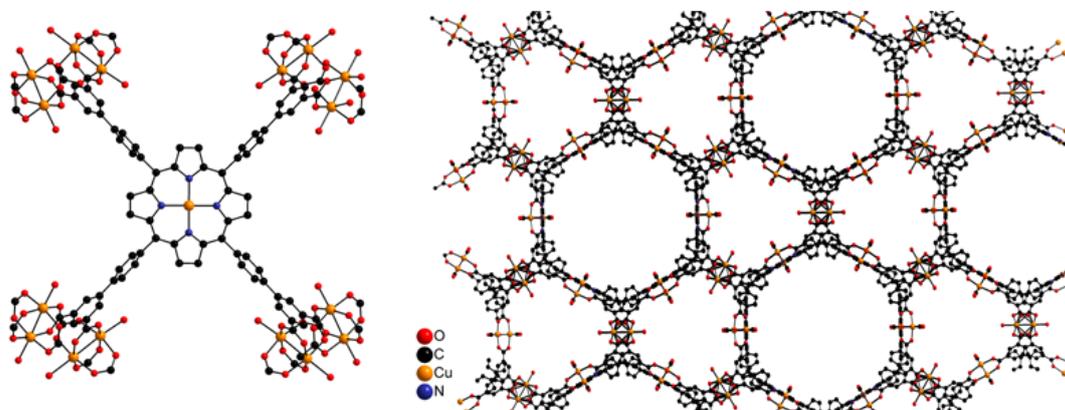


Figure II-4 : Représentation du nœud d'assemblage (à gauche) et du réseau montrant les différents canaux (à droite) de MMPF-9.

Ce **MOF** tridimensionnel formé à partir de tétrakis(3,4-dicarboxyphényl)porphyrine et de dimère de cuivre (II) de type paddle-wheel (roue à aube) montre une activité catalytique de conversion du CO_2 en carbonate cyclique à partir d'époxyde et de bromure de tétrabutylamonium ($n\text{-Bu}_4\text{NBr}$). Au cours du processus de cristallisation, la porphyrine est métallée au cuivre, permettant ainsi la fixation et l'activation de l'époxyde (**figure II-5**). La fonction époxyde est ensuite ouverte par l'anion bromure provenant de $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$. Puis, du CO_2 préalablement adsorbé interagit avec l'oxygène anionique de l'époxyde ouvert pour former un anion carbonate qui est lui-même converti en carbonate cyclique.

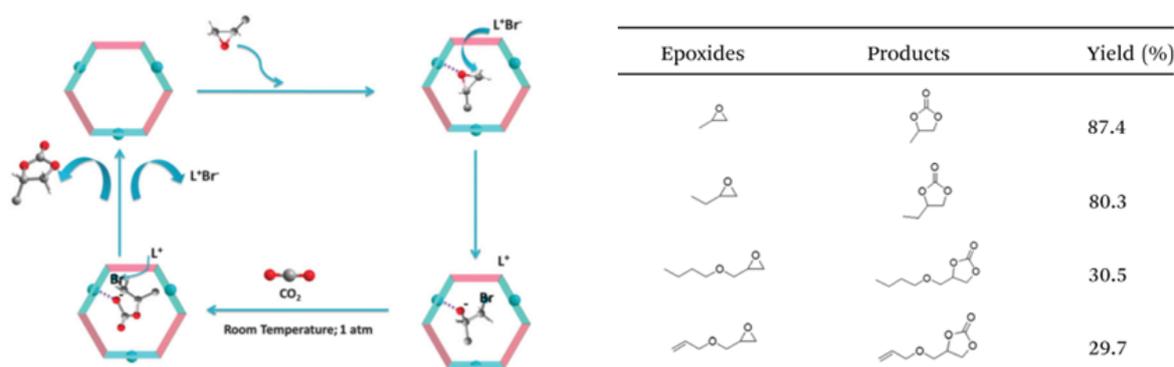


Figure II-5 : Schéma réactionnel de cyclo-addition de CO_2 sur un époxyde catalysée par MMPF-9 et tableau des différents rendements obtenus pour divers époxydes (les boules bleues symbolisent le cuivre à l'intérieur du macrocycle ou des paddle-wheels).²⁶

La forte densité d'atomes de cuivre dans les canaux facilite la réaction de cyclo-addition. L'effet est d'autant plus important que l'époxyde est petit, les petites molécules pouvant plus facilement pénétrer dans les canaux.

L'activité catalytique d'un **MOF** peut également être supérieure à celle des composants pris séparément. Ainsi le groupe de Wu a réalisé la synthèse d'un **MOF** tridimensionnel à base de tétrapyrindylporphyrines métallées avec Sn (IV) ($\text{Sn}^{\text{IV}}\text{TPyP}$)²⁷. La cristallisation de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{TPyP}$ en présence de nitrate de Zn conduit à la formation de grilles bidimensionnelles (**figure II-6 (a)**) connectées par l'intermédiaire d'ion formate permettant une l'extension du réseau en trois dimensions. L'immobilisation de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{TPyP}$ permet la formation d'un **MOF** pour la photo-oxydation catalytique de 1,4-dihydroxybenzene et de sulfures en phase hétérogène. En effet, l'irradiation du **MOF** permet la génération d'oxygène singulet et donc l'oxydation catalytique de sulfites ou d'hydroxyphénol dans d'excellents rendements (**figure II-6 (b)**). Les différentes études ont permis notamment de montrer une sélectivité pour la formation de sulfoxides par rapport aux sulfones et également de montrer une activité

catalytique supérieure pour le MOF en comparaison de l'activité des composants pris séparément.

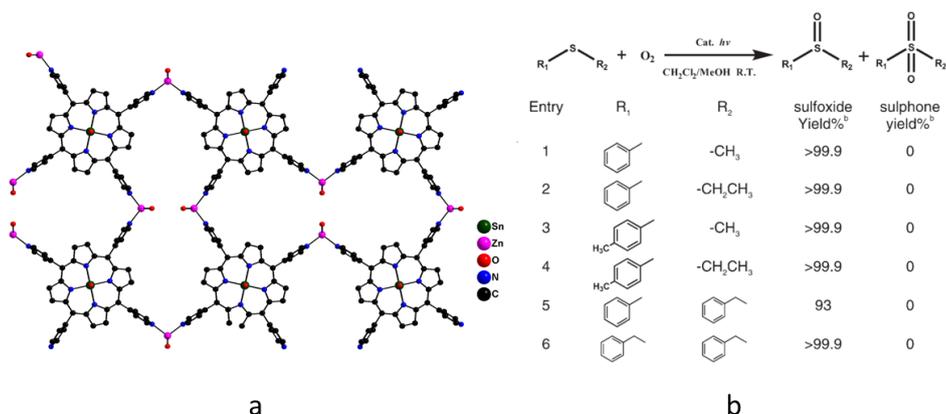


Figure II-6 : Structure cristalline d'une grille 2D du réseau synthétisé par Wu (a) et table des rendements de diverses réactions photo-catalytiques sur des sulfites (b)

II.1.c. Captage de lumière et transfert d'énergie.

Dans certains systèmes naturels, les complexes protéiques contenant des porphyrines sont employés pour capter l'énergie lumineuse et la transférer à d'autres systèmes. Le groupe de Hupp est à l'origine du premier exemple de transfert d'énergie sur une longue distance et cela de façon directionnelle.²⁸ Construit à partir de plateformes de type paddle-wheels de zinc et de 1,2,4,5-tétrakis(4-carboxyphényl)benzène reliées entre elles par des piliers de 5,15-bis[4-(pyridyl)éthynyl]-10,20-diphénylporphyrine de zinc(II), le réseau (DA-MOF) une fois excité à 446 nm montre la diffusion anisotrope d'excitons à travers environ 90 porphyrines (**figure II-7**). La remarquable efficacité de la migration des excitons formés malgré leur faible temps de vie est dû à la présence des triples liaisons présentes sur la porphyrine.

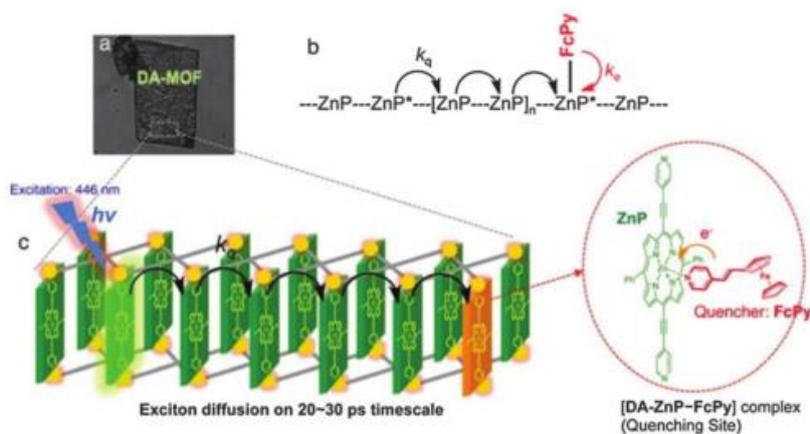


Figure II-7 : Photographie d'un cristal de DA-MOF (a). Représentation schématique de la migration de l'exciton (b et c).

Par la suite, l'efficacité du **DA-MOF** a encore été améliorée par l'ajout de particules de CdSe-ZnS.²⁹ L'ajout de ces particules permet une absorption de photons par le cristal sur tout le spectre solaire.

II.2. Travaux antérieurs au laboratoire : Réseau Hexagonal.

La construction de réseaux de coordination à base de porphyrines a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire.³⁰⁻³⁶ E. Deiters et E. Kuhn ont ainsi pu montrer que l'utilisation de porphyrines *trans* A₂B₂ ayant deux pyridines sur deux positions *méso* situées en *trans*, permet en présence de zinc de générer un réseau tridimensionnel robuste (**Figure II-8**) présentant des cavités hexagonales et une structure proche de celle observée par Goldberg avec la tétra(4-pyridyl)porphyrine.³⁷

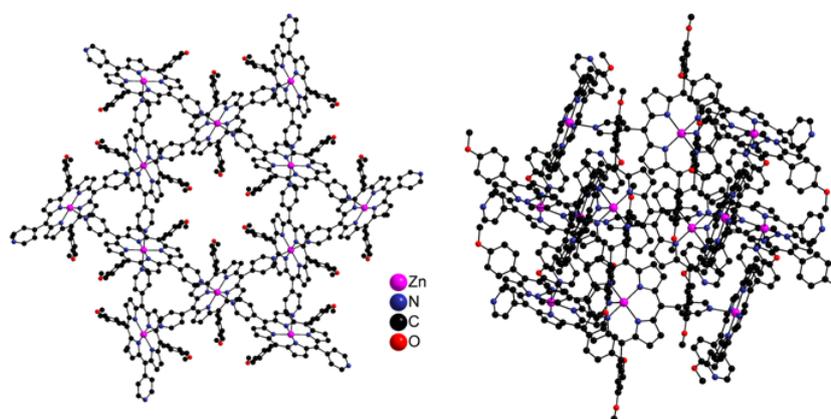


Figure II-8 : Vue du dessus et de côté du réseau 3D formé par la 5,15-di(4-méthoxyphényl)-10,20-di(4-pyridyl)porphyrine en présence d'acétate de zinc.

Le réseau est formé par coordination de deux pyridines en position axiale de l'ion Zn(II) présent dans la cavité porphyrinique. Les deux groupements aryles occupant les positions *méso* 5 et 15, et plus particulièrement les substituants en position *para*, viennent alors « décorer » l'intérieur de cavité hexagonale. Ainsi en modifiant ces groupements, il est possible de moduler la taille ou/et la nature de la cavité formée (**Figure II-9**).

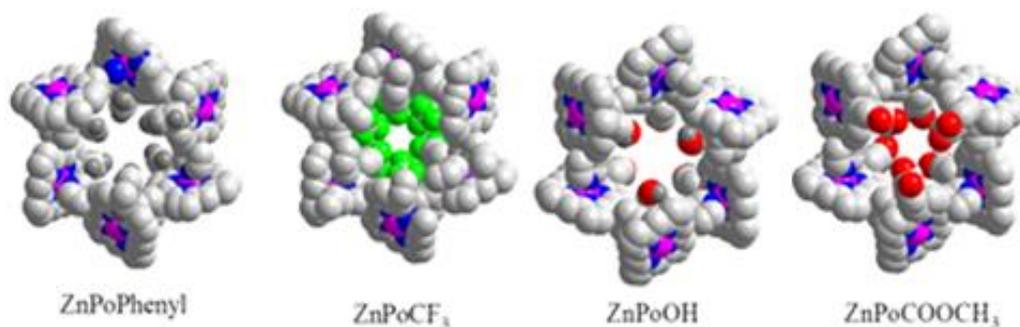


Figure II-9 : Représentation de l'influence du groupement en *para* des phényles *méso* sur le canal formé.

F. Sguerra a ensuite tenté d'augmenter la taille des cavités hexagonales en remplaçant les pyridines en position *méso* par une ou deux éthynylpyridines (**figure II-10**).

Ces tectons conduisent en présence de Zn(II) non pas à un assemblage 3D mais à la formation d'un réseau 2D de type grille.

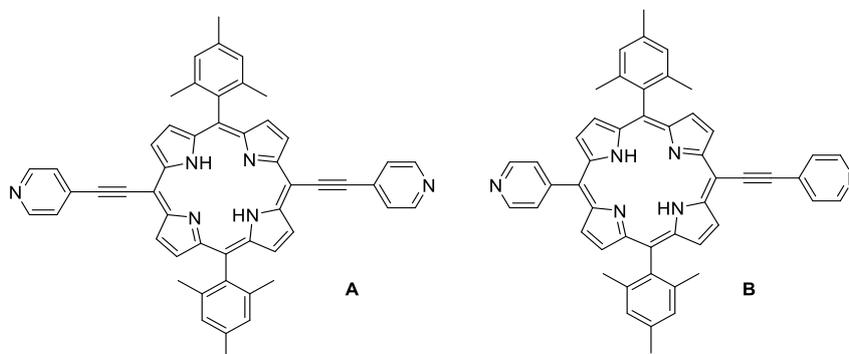


Figure II-10 : Représentation des porphyrines synthétisées par F. Sguerra

Il est également intéressant de noter que la porphyrine **B** (**figure II-10**) a permis en présence d'acétate de zinc de générer des réseaux mono- ou bi-dimensionnels directionnels du fait de la dissymétrie du tecton.

III. Polymères de Coordination et Chiralité.

C'est dans la suite directe des résultats antérieurs du laboratoire que nous avons étudié la synthèse de porphyrines de type 5,15-bis[4-(pyridyl)]porphyrine de zinc(II) substituées en positions *méso* 10 et 20 par des groupements chiraux. Le but poursuivi est l'obtention de **MOFs** chiraux par auto-assemblage et notamment la formation de réseaux hexagonaux, similaires à ceux décrits précédemment, dans lesquels les canaux seraient « décorés » par des groupements chiraux. De tels assemblages chiraux pourraient potentiellement piéger spécifiquement un des énantiomères d'un mélange racémique et permettre ainsi la séparation d'un mélange racémique.³⁸⁻⁴¹

III.1. Réseaux Chiraux.

Dans ce but, la synthèse de deux porphyrines a été réalisée (**figure II-11**). Les deux tectons : la 5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phényl)porphyrine (**T5**) et la 5,15-(4-(*sec*-butoxy)phényl)-10,20-bis(éthynylpyridin-4-yl)porphyrine (**T6**) sont des porphyrines de symétrie *trans* A₂B₂ et présentent sur deux positions *méso trans* le groupement chiral *sec*-butoxybenzène. Le choix de ce groupement est lié notamment à sa taille, comparable à celle de substituants étudiés précédemment au laboratoire et ayant conduit à la formation de réseaux

hexagonaux avec des porphyrines similaires. Les deux autres positions *méso* sont occupées soit par deux pyridines, soit par deux éthynylpyridines ce qui devrait permettre une augmentation de la taille de la cavité.

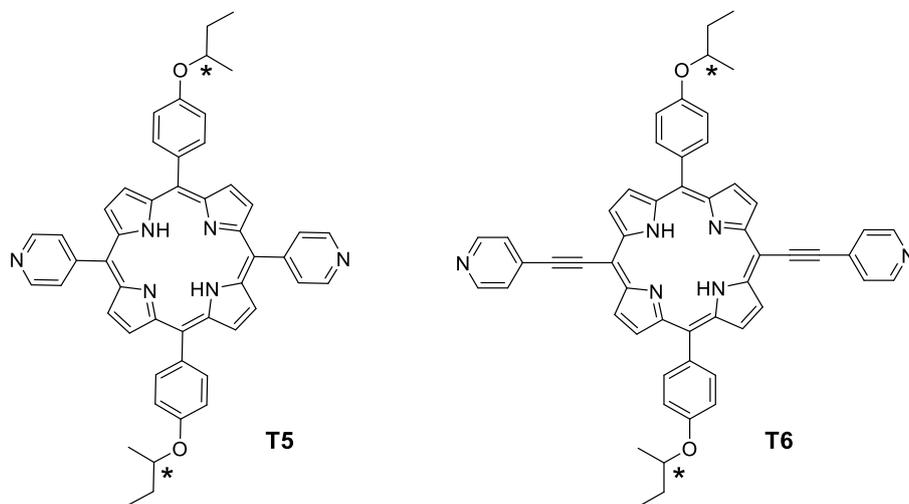


Figure II-11 : Représentation des deux tectons ciblés pour la formation de réseaux chiraux.

III.2. Synthèses de **T5** et **T6**.

Le schéma synthétique utilisé pour **T5** et **T6** est similaire et ne se différencie que pour la dernière étape. Il fait intervenir une synthèse en 4 étapes

Dans un premier temps, les deux tectons ont été synthétisés en utilisant le précurseur chiral sous forme racémique, et ce afin de mettre au point les conditions expérimentales optimales. L'utilisation d'un aldéhyde sous forme racémique conduit à la formation d'un mélange de 3 porphyrines lors de la 2^{ème} étape: la forme achirale *méso* (*R,S*) et le racémate constitué des énantiomères (*R,R*) et (*S,S*). Ce mélange n'est pas séparé lors des deux étapes suivantes. La synthèse a ensuite été conduite en série chirale pour conduire exclusivement aux tectons ciblés : (*R,R*)-**T5** , (*S,S*)-**T5**, (*R,R*)-**T6** et (*S,S*)-**T6**.

La première étape de la synthèse consiste en la formation du 4-(*sec*-butoxy)benzaldéhyde (**10**). Celui-ci est obtenu grâce à une réaction de Mitsunobu décrite pour des composés analogues⁴² qui consiste à faire réagir du *p*-hydroxybenzaldéhyde et du 2-butanol en présence de triphénylphosphine et de diisopropylazidocarboxylate (**DIAD**). Il est à noter que cette réaction procédant *via* un mécanisme de type SN_2 , on observe une inversion de la configuration du centre stéréogène durant le processus. Le 4-(*sec*-butoxy)benzaldéhyde ainsi obtenu est ensuite mis à réagir avec le dipyrrométhane, dont la synthèse⁴³ est décrite dans le premier chapitre, en présence d'acide trifluoroacétique (**TFA**), suivi d'une réaction d'oxydation

avec de la **DDQ** (**figure II-12**) ce qui conduit à la formation de la 5,15-(4-(*sec*-butoxy)phényl)porphyrine (**11**) avec un rendement de 40% .

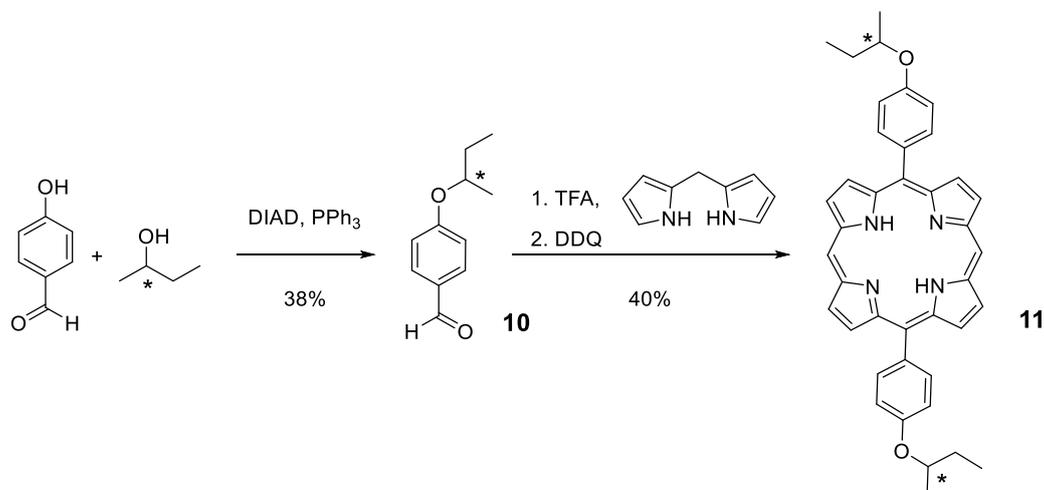


Figure II-12 : Schéma de synthèse de **11**.

La substitution des atomes d'hydrogène des deux positions *méso* de **11** est réalisée en présence de deux équivalent de NBS dans les conditions classiques déjà évoquées dans le chapitre I et ce avec un rendement de 87%. L'intermédiaire obtenu, la 5,15-dibromo-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phényl)porphyrine (**12**) permet ensuite l'accès au tecton **T5** avec un rendement de 92 % grâce à un couplage de Suzuki en présence de Pd(0) et de l'acide boronique de la pyridine.

Le tecton **T6** est lui obtenu avec un rendement de 40% à partir de **12** et de 4-éthynylpyridine grâce à une réaction de couplage de Sonogashira sans cuivre en présence de Pd(0) (**figure II-13**).

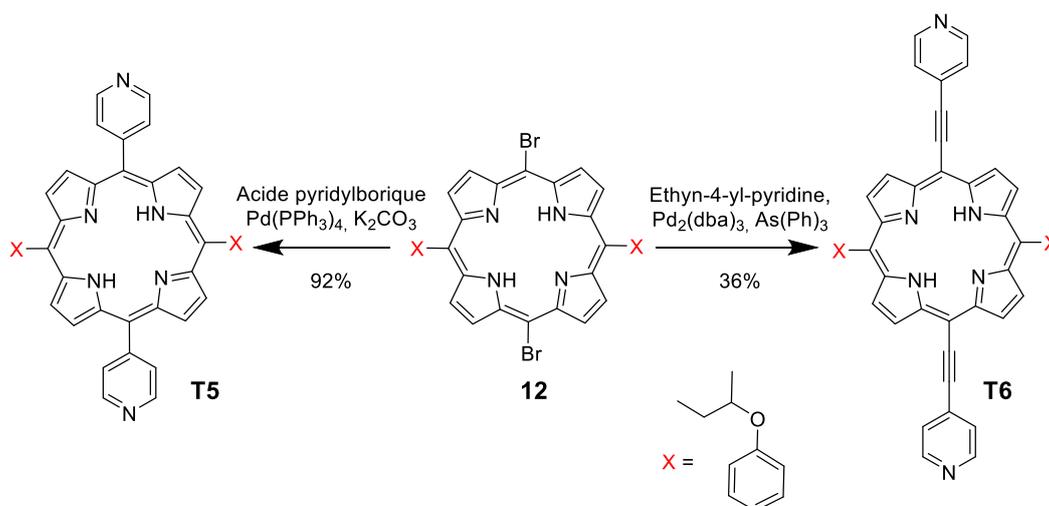


Figure II-13 : Formation des tectons **T5** et **T6** à partir de **12**.

La synthèse des tectons **T5** et **T6** est ensuite reproduite en série chirale et conduit aux porphyrines ciblées avec des rendements similaires à ceux observés en série racémique.

Des monocristaux de (R,R) -**T5** et (S,S) -**T5** ont pu être obtenus par diffusion liquide-liquide (voir partie cristallographie). Les deux énantiomères cristallisent dans le groupe d'espace chiral $P1$ en l'absence de molécules de solvant (**figure II-14**). Le macrocycle est quasi plan et l'angle dièdre entre le plan principal (24 atomes) et les substituants *méso* (plan des phényles et/ou des pyridines) est compris entre 65 et 70°. L'analyse cristallographique n'a pas permis de déterminer la configuration absolue des centres chiraux, celle-ci a été déduite des précurseurs utilisés.

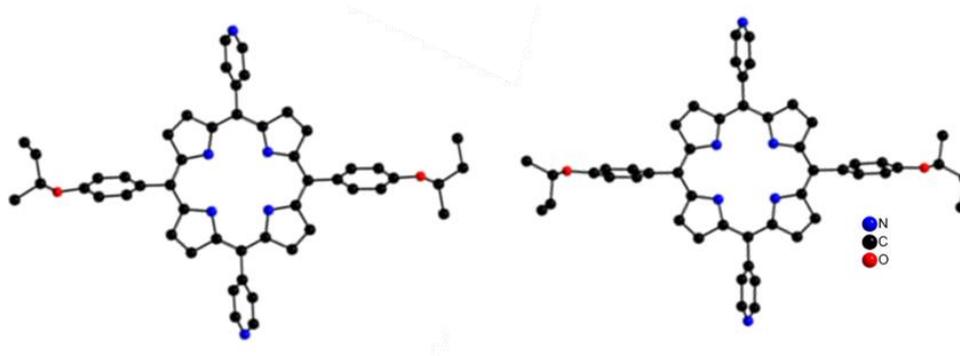


Figure II-14 : Structure DRX de (R,R) -**T5** (gauche) et (S,S) -**T5** (droite). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté.

III.3. Réseaux de Coordination Chiraux.

III.3.a. 5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phényl)porphyrine (**T5**).

Des monocristaux ont été obtenus par voie solvothermale à partir d'une solution de (R,R) -**T5** et de $Zn(OAc)_2$ dans le DMF (voir partie cristallographie). L'analyse des monocristaux par DRX a montré la formation d'un réseau monodimensionnel chiral formé par l'auto-assemblage de (R,R) -**T5** métallée au zinc (**figure II-15**).

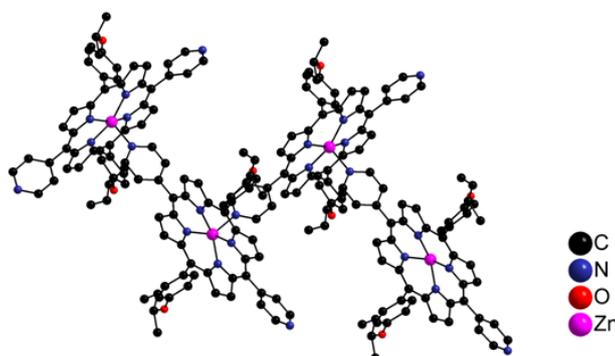


Figure II-15 : Portion du réseau 1D obtenu par auto-assemblage de (R,R) -**T5** et de $Zn(II)$. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Au cours du processus de cristallisation, **T5** est donc métallée par du Zn(II). La métalloporphyrine cristallise dans le groupe d'espace chiral C_2 et aucune molécule de solvant n'est présente dans l'unité asymétrique. L'ion Zn(II) présent dans la cavité adopte une géométrie de type pyramide à base carrée par la coordination des quatre atomes d'azote du macrocycle ainsi que par la coordination d'un atome d'azote d'une pyridine d'une porphyrine adjacente en position axiale. Le macrocycle est quasi plan, l'atome de zinc est légèrement déplacé de 0,4 Å par rapport au plan moyen des 24 atomes de la porphyrine (PMP). La distance moyenne Zn-N_{pyrrolique} est de 2,0 Å et celle avec l'azote de la pyridine en position axiale est légèrement plus longue à 2,1 Å. L'angle entre le plan de la pyridine coordonnée en position axiale et le PMP est de 75,9° et l'angle entre deux plans principaux de deux porphyrines consécutives est de 81,7°.

Au niveau du tecton, les angles dièdres entre le PMP et les groupements phényles portant les groupes chiraux sont de 76,6 et 88,3°, ils sont de 58,1 et 86,9° avec les pyridines. La « taille » du tecton, que l'on peut associer à la distances entre les deux atomes d'azote de deux pyridines du même tecton est de 15,5 Å. Enfin, la présence de l'atome de zinc au sein de la cavité permet de confirmer la configuration absolue des centres stéréogènes (paramètre de Flack).⁴⁴

Des cristaux de faibles qualités ont également été générés dans les mêmes conditions à partir de (*S,S*)-**T5**. Les données recueillies par DRX ont tout de même permis de déterminer les paramètres de maille qui sont comparables à ceux obtenus pour la structure précédente indiquant la formation d'un réseau monodimensionnel similaire pour les deux énantiomères dans les conditions utilisées.

III.3.b. 5,15-(4-(*sec*-butoxy)phényl)-10,20-bis(éthynylpyridin-4-yl)porphyrine (T6).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion d'une solution d'acétate de zinc dans du méthanol dans une solution de (*R,R*)-**T6** ou (*S,S*)-**T6** dans du chloroforme (voir partie cristallographie). L'analyse des monocristaux par DRX montre que le réseau formé cristallise dans un groupe d'espace chiral $P2_1$ pour les deux énantiomères. La présence de l'atome de zinc au sein de la cavité permet de confirmer la configuration absolue des centres stéréogènes. (paramètre de Flack⁴⁴).

Les deux énantiomères (*R,R*)-**T6** et (*S,S*)-**T6** sont métallés par du Zn(II) au cours du processus de cristallisation. Dans ce cas, le zinc adopte une géométrie bipyramidale à base carrée avec deux pyridines coordonnées en positions apicales. Le réseau de coordination 2D

formé est de type grille avec des molécules de CHCl_3 intercalées entre les plans (**figure II-16**), sans interaction avec les métalloporphyrines. Le nombre de molécules de solvant n'est pas identique dans les deux structures, et elles ne sont donc pas isomorphes. La sphère de coordination du zinc est complétée par les quatre atomes d'azote du macrocycle ($d_{\text{Zn-N}} : 2,1 \text{ \AA}$) et par deux pyridines de deux porphyrines adjacentes en positions axiales ($d_{\text{Zn-N}} : 2,4 \text{ \AA}$). Les angles dièdres entre les groupements aryles portant les groupes chiraux et le plan du macrocycle sont de $66,6^\circ$ et $76,2^\circ$. Les pyridines des éthynylpyridines ne sont pas coplanaires au plan de la porphyrine mais légèrement décalées avec des angles de $9,4^\circ$ et de $31,8^\circ$. La « taille du tecton », mesurée au travers de la distance entre les atomes d'azote des deux éthynylpyridines est de $20,6 \text{ \AA}$ (soit $5,1 \text{ \AA}$ de plus que **T5**). Dans le cristal, le tecton n'est pas parfaitement plan mais légèrement incurvé puisque les atomes d'azote des pyridines sont légèrement déplacés par rapport au PMP de $0,3 \text{ \AA}$ et $0,4 \text{ \AA}$ pour le tecton (*R,R*)-**T6** et de $0,2 \text{ \AA}$ et $0,3 \text{ \AA}$ pour le tecton (*S,S*)-**T6**.

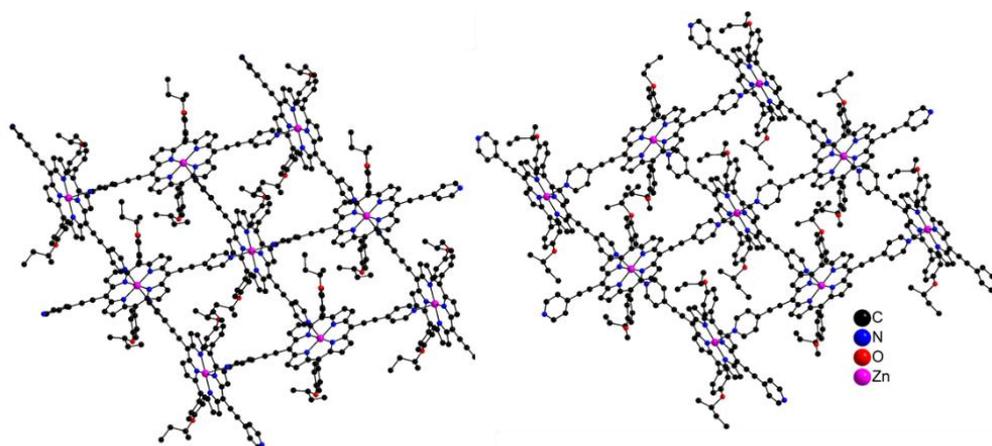


Figure II-16 : Portion du réseau formé par (*R,R*)-**T6** (à gauche) et (*S,S*)-**T6** (à droite) en présence d'acétate de zinc. Les molécules de solvants ainsi que les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Dans les deux cas, l'angle dièdre entre deux porphyrines consécutives est de $84,0^\circ$ et la distance entre deux atomes de zinc voisins est de $12,7 \text{ \AA}$. L'empilement des grilles se fait de façon parallèle et décalée sans interaction spécifique. La distance entre deux grilles consécutives est de $8,8 \text{ \AA}$ et les cavités sont occupées par des molécules de solvant ainsi que par les groupes chiraux des grilles adjacentes.

Des études de désolvatation des monocristaux obtenus ont été réalisées. Malheureusement, pour les deux énantiomères, le retrait des molécules de solvant entraîne une perte de cristallinité.

La diffusion d'une solution méthanolique d'acétate de zinc dans une solution de (*S,S*)-**T6** dans un mélange de chloroforme/méthanol (3/2) (voir partie cristallographie) montre la formation d'un réseau de même connectivité mais de géométrie différente (**figure II-17(a)**).

En effet, l'analyse des monocristaux obtenus montre que (*S,S*)-**T6** cristallise toujours dans le groupe chiral $P2_1$, aucune molécule de solvant n'est présente dans l'unité asymétrique. La connectivité du Zn(II) présent dans la cavité porphyrinique est la même que précédemment. Les distances moyennes Zn-N sont de 2,1 Å et 2,4 Å pour respectivement les atomes d'azote pyrroliques et des pyridines. La différence notable entre les deux types de réseaux est l'ondulation du tecton (**figure II-17(b)**). En effet, les groupements éthynylpyridines sont ici fortement ondulés.

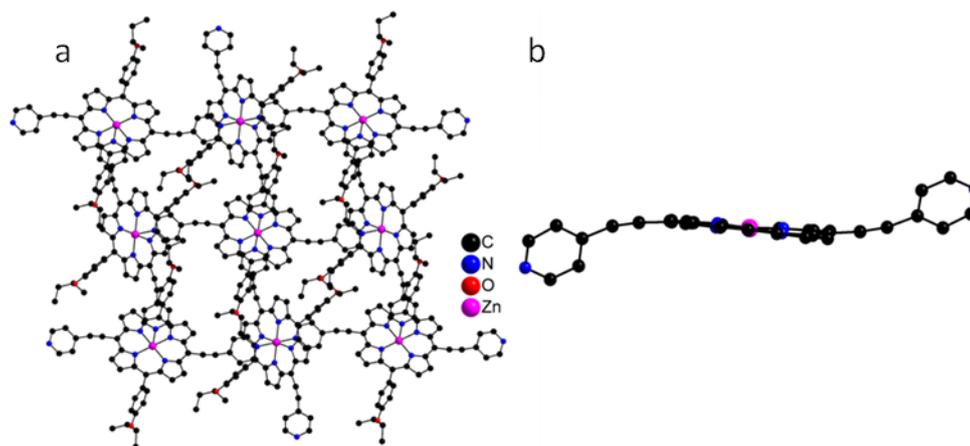


Figure II-17 : Portion du réseau sans solvant obtenu avec (a) et vue de côté du tecton (*S,S*)-**T6** (b). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

La forte déformation et ondulation du tecton peuvent être mesurées au travers de la distance entre l'azote des éthynylpyridines et le plan du macrocycle (PMP) qui est de 2,5 Å alors qu'elle était inférieure à 0,4 Å dans les structures précédentes. Ceci démontre la grande flexibilité du tecton à l'état solide. En comparaison avec la structure précédente, on note également une diminution apparente de près de 0,5 Å de la « taille » du tecton qui est à présent de 20,1 Å

L'angle entre les plans principaux de deux porphyrines adjacentes passe de 84,0° à 45,3° et une diminution de 0,5 Å de distance Zn-Zn est observée (12,2 Å). L'empilement des grilles se fait à nouveau de façon parallèle et décalée. L'absence de molécules de solvant entraîne une diminution de la distance entre deux grilles adjacentes passant de 8,8 Å pour les cristaux solvatés à 7,3 Å en l'absence de solvant.

Des études de solvatation du monocristal ont été réalisées. Malheureusement, l'incorporation de molécules de solvant à l'intérieur du réseau n'a pu être démontrée. En effet, par ajout de méthanol, THF, toluène ou d'eau directement sur les cristaux, on observe aucune variation des paramètres de maille, même après 24h. Les cristaux formés montrent donc une grande stabilité, seule la diffusion de chloroforme entraîne la dégradation du cristal.

En résumé, le tecton **T6** a permis, en présence de Zn(II), la formation de deux réseaux bi-dimensionnels de même géométrie mais de métrique différente. Malheureusement, l'incorporation de solvant n'a pu être réalisée à l'état monocristallin.

La co-cristallisation du tecton (*R,R*)-**T6** ou (*S,S*)-**T6** avec un mélange racémique de 2-butanol a également été tentée, malheureusement aucune incorporation de molécule chirale n'a pu être observée à l'intérieur d'un cristal.

III.4. Conclusion.

Ces travaux ont permis la synthèse de quatre porphyrines chirales de type *trans* A₂B₂ comportant deux groupements pyridines ou éthynylpyridines. Le but était de former, à partir de ces tectons et d'acétate de zinc, des MOFs chiraux dont les cavités seraient décorées par les groupements chiraux présents à la périphérie des porphyrines.

La métallation du macrocycle de ((*S,S*)-**T5** ou (*R,R*)-**T5**) par du Zn(II) permet la formation d'un métallatecton qui par auto-assemblage génère un réseau monodimensionnel chiral.

L'auto-assemblage du tecton « allongé » **T6** ((*R,R*)-**T6** ou (*S,S*)-**T6**) en présence de Zn(II) a conduit à la formation d'un réseau de coordination bidimensionnel de type grille. L'étude structurale a permis de mettre en évidence la grande flexibilité de ce tecton permettant ainsi de modifier la géométrie et la métrique du réseau formé.

Différents essais de co-cristallisation avec un mélange racémique de 2-butanol ont également été réalisés dans le but de pouvoir piéger sélectivement l'un des énantiomères lors de la cristallisation. Malheureusement, la formation d'un tel réseau n'a pour l'instant pas pu être observée.

D'autres essais avec des conditions différentes (nature des solvants, des sels métalliques, etc.) sont actuellement en cours dans le but de poursuivre cette étude

IV. Polymères de Coordination et Directionnalité.

Nous avons également étudié la formation de polymères de coordination à l'état cristallin et notamment à partir de porphyrines dissymétriques comportant des chaînes aliphatiques à cinq ou six atomes de carbone. En effet, de tels assemblages polaires pourraient présenter des propriétés intéressantes en optique non linéaire.⁴⁵

Onze porphyrines sont concernées par cette étude (**figure II-18**).

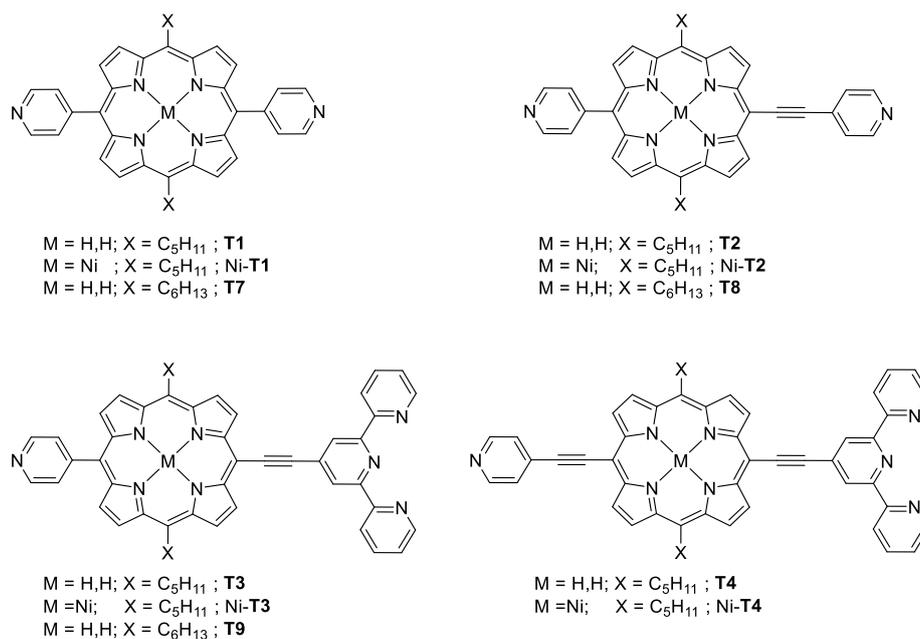


Figure II-18 : Représentation des porphyrines ciblées.

IV.1. Synthèses.

Les synthèses des porphyrines comportant les chaînes aliphatiques à cinq atomes de carbones ont d'ores et déjà été décrites dans le chapitre précédent. La synthèse des porphyrines analogues comportant des chaînes aliphatiques à six atomes de carbone en position *méso* sont décrites ci-après. La voie de synthèse choisie s'inspire fortement de celle réalisée pour les porphyrines en C_5 .

Toutes les porphyrines en C_6 ciblées sont obtenues à partir de synthèses multi-étapes ayant comme produit de départ commun la 5,15-dihexylporphyrine (**13**). Cette porphyrine est obtenue avec un rendement de 36% à partir du dipyrrométhane,⁴³ d'heptanal et en présence de montmorillonite. La seconde étape consiste en la bromation d'une ou des deux positions *méso* vacantes.

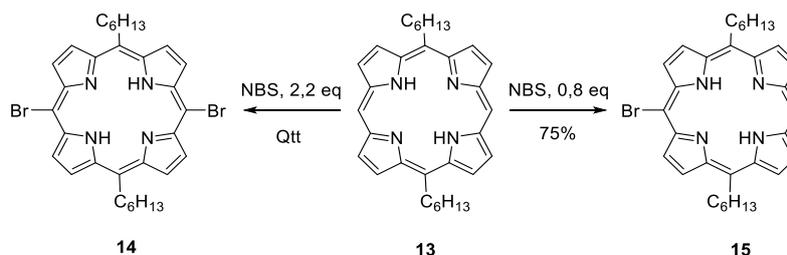


Figure II-19 : Schéma de synthèse pour l'accès aux porphyrines **14** et **15**.

Ainsi, suivant le nombre d'équivalent de NBS utilisé, il est possible de synthétiser soit la 5,15-dibromo-10,20-dihexylporphyrine (**14**) ou soit la 5,15-dihexyl-10-bromoporphyrine (**15**) (figure II-19).

La porphyrine **14** est ensuite utilisée pour la synthèse de la porphyrine **T7** (figure II-20).

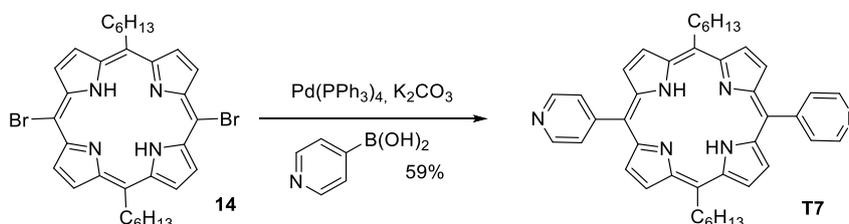


Figure II-20: Schéma de la synthèse de **T7** à partir de **14**.

En effet, **T7** est obtenue à partir de **14** après une réaction de couplage pallado-catalysée de Suzuki-Miyaura⁴⁶ en présence d'acide boronique de la 4-yl-pyridine et de K_2CO_3 . Le rendement global de la réaction est de 10%.

Les tectons **T8** et **T9** sont accessibles quant à eux par l'intermédiaire de la porphyrine **15** (figure I-21).

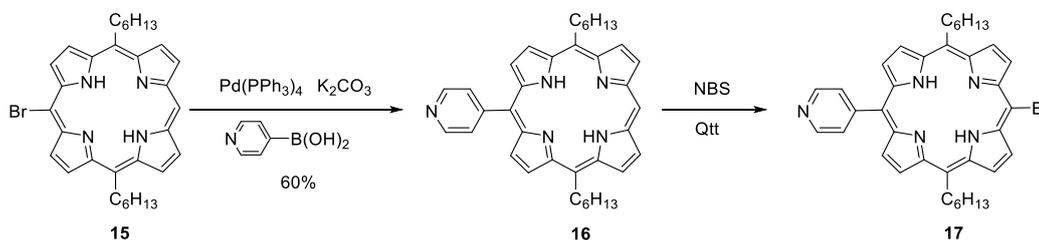


Figure II-21 : Schéma de la synthèse de **17**.

Une première étape, un couplage de Suzuki en présence d'acide boronique de la 4-yl-pyridine permet d'accéder à la 5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)porphyrine (**16**) avec un rendement de 60%. La position *méso* restée libre de **16** est ensuite substituée par un atome de brome en présence de NBS pour obtenir la 5-bromo-10,20-dihexyl-15-(4-yl-

pyridine)porphyrine (**17**). La porphyrine **17** est ensuite utilisée dans une réaction de couplage de Sonogashira sans cuivre avec l'éthynylpyridine ou de l'éthynylterpyridine et permet l'obtention respectivement de **T8** et **T9** avec des rendements globaux de 5% pour les deux tectons (**figure I-22**).

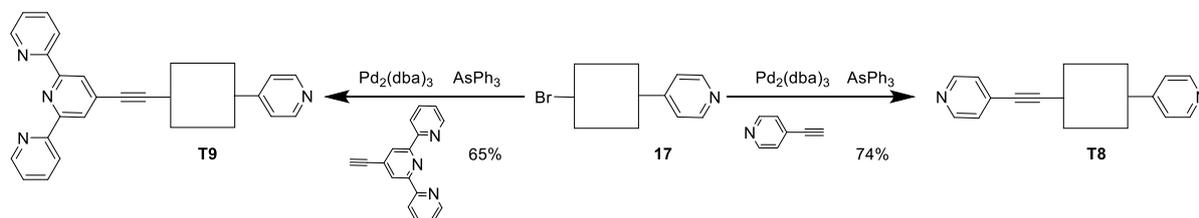


Figure II-22 : Schémas des synthèses des tectons **T8** et **T9**.

La synthèse des complexes de Ni(II) des tectons Ni-**T7**, Ni-**T8** et Ni-**T9** n'est pas décrite dans ce manuscrit mais elle est en cours au laboratoire.

IV.2. Réseaux de coordination cristallins.

Toutes les procédures de cristallisation sont décrites dans la partie cristallographie.

IV.2.a. Porphyrines symétriques pyridine-pyridine.

De nombreux essais de cristallisation ont été réalisés pour la construction de polymères de coordination à partir des tectons symétriques **T1**, Ni-**T1** et **T7**.

Ainsi, en conditions solvothermales, des monocristaux ont pu être obtenus à partir **T1** et d'acétate de zinc dans le DMF. L'analyse des monocristaux montre la formation d'un réseau monodimensionnel de type zigzag ne contenant pas de molécules de solvant (**figure II-23**).

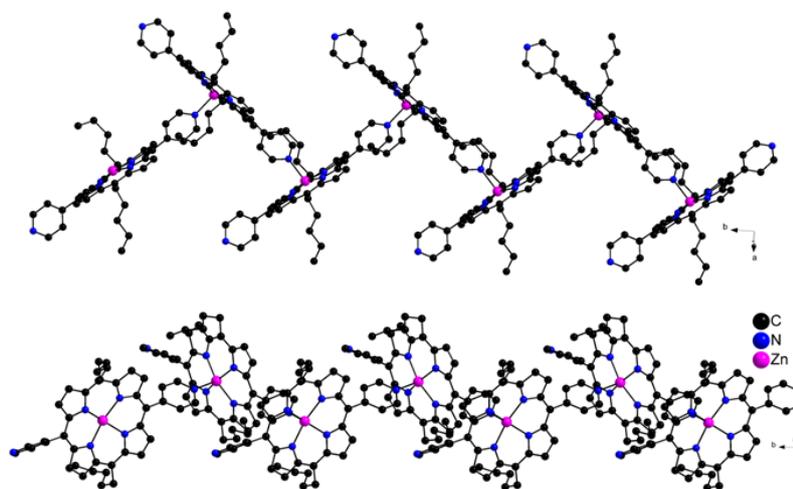


Figure II-23 : Portion du réseau monodimensionnel formé par **T1** en présence d'acétate dans le plan *ab* (en haut) et dans le plan *bc* (en bas). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Le réseau de coordination cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$. Le zinc, localisé dans le macrocycle, se trouve penta-coordiné par les quatre atomes d'azote du macrocycle porphyrinique ($d_{Zn-N} : 2,1 \text{ \AA}$) et en position axiale par un atome d'azote d'une pyridine d'une porphyrine adjacente ($d_{Zn-N} : 2,2 \text{ \AA}$). L'angle de coordination entre le plan principal et la pyridine coordonnée en position axiale est de $83,1^\circ$. Le macrocycle porphyrinique est quasi plan et l'ion métallique s'en trouve déplacé de $0,4 \text{ \AA}$.

Les angles dièdres entre le plan principal et les *méso*-pyridines sont proches de 60° . L'azote de la pyridine ne participant pas à la coordination est coplanaire au plan du macrocycle par contre celui participant à la liaison de coordination se trouve décalé de $0,6 \text{ \AA}$. La distance entre les deux atomes d'azote des pyridines est de $15,5 \text{ \AA}$ et la distance entre deux atomes de zinc consécutif est de $9,8 \text{ \AA}$.

Des monocristaux de Zn-T1 ont également pu être obtenus par diffusion d'une solution d'acétate de zinc dans du méthanol dans une solution contenant la porphyrine T1. L'analyse par diffraction des rayons X montre, à nouveau, la formation d'un réseau monodimensionnel de même géométrie mais cristallisant dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ (**figure II-24**). Les distances et les angles sont similaires à ceux observés dans la structure précédente. La seule différence notable entre les deux structures est la conformation des chaînes en C5 qui étaient localisées de part et d'autre du plan moyen de la porphyrine dans la structure précédente alors qu'elles sont convergentes pour cette deuxième structure (**Figure II-24**)

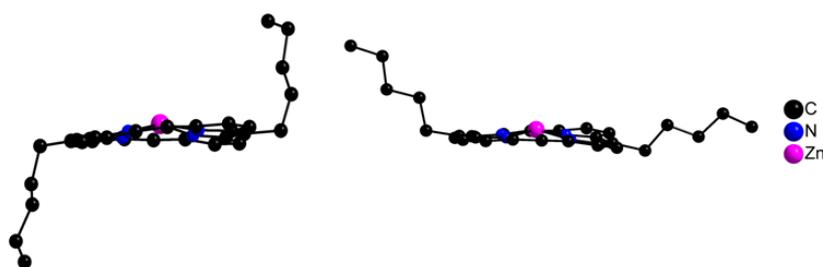


Figure II-24 : Représentation de la conformation des chaînes aliphatiques dans les deux structures de Zn-T1 : dans le premier réseau (gauche) et dans le second réseau (droite). Les atomes d'hydrogène et les pyridines ont été omis pour plus de clarté.

T1 a également pu être cristallisé en présence de dibromure de cadmium. L'analyse DRX des monocristaux montre la formation d'un réseau monodimensionnel de géométrie linéaire (**figure II-25**) impliquant la coordination des *méso*-pyridines sur des ions Cd(II) localisés à l'extérieur de la cavité porphyrinique. Le Cd(II) est hexacoordiné et sa sphère de coordination est complétée par deux bromures ($d_{Cd-Br} : 2,7 \text{ \AA}$; angle $_{Br-Cd-Br} : 180,0^\circ$) deux

atomes d'oxygène provenant de molécules de DMSO de cristallisation ($d_{\text{Cd-O}}$: 2,4 Å ; angle O-Cd-O : $174,2^\circ$) et enfin par deux atomes d'azote de deux pyridines de deux porphyrines ($d_{\text{Cd-N}}$: 2,3 Å ; angle N-Cd-N : $179,4^\circ$).

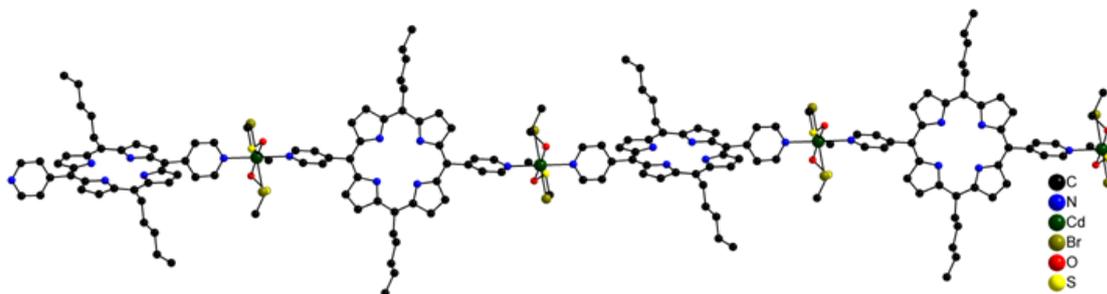


Figure II-25 : Réseau obtenu à partir de T1 et de CdBr_2 . Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Les pyridines sont placées en position *trans* par rapport au cadmium, ce qui permet par répétition de ce motif, la formation d'un réseau monodimensionnel. Le macrocycle porphyrinique n'est pas métallé au cours de processus de cristallisation et celui-ci est plan. L'angle dièdre entre le plan principal (P_{24}) et les pyridines placées en position *méso* est de $76,1^\circ$. Les atomes d'azote des pyridines ne sont pas coplanaires au plan, ceux-ci sont déplacés de 0,4 Å par rapport au plan du macrocycle et sont séparés par 15,3 Å. Les chaînes aliphatiques sont situées de part et d'autre du macrocycle aromatique. Enfin, l'angle dièdre entre deux porphyrines consécutives est de $73,9^\circ$.

La cristallisation du tecton **T7** en présence d'une solution CdI_2 conduit également à la formation d'un réseau monodimensionnel mais dans ce cas on observe une géométrie de type zig-zag (figure II-26).

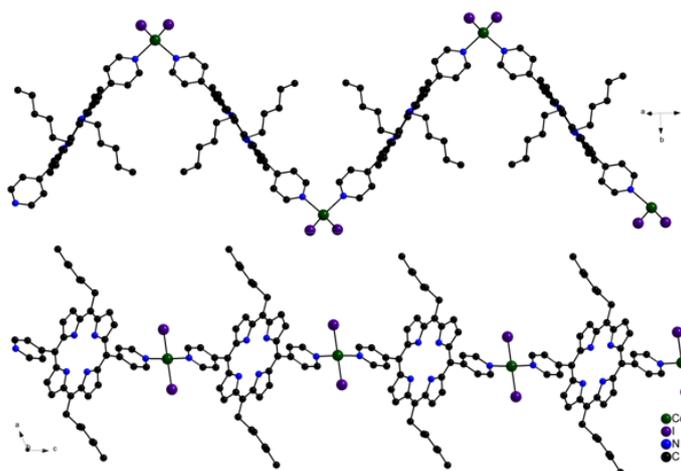


Figure II-26 : Portion du réseau obtenu à partir de T7 et de CdI_2 dans le plan *ac* (en haut) et selon l'axe *b* (en bas). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

En effet, le cadmium présente dans ce cas une géométrie de coordination tétraédrique complétée par deux atomes d'iode ($d_{\text{Cd-I}} : 2,7 \text{ \AA}$; angle $\text{I-Cd-I} : 174,7^\circ$) et deux atomes d'azote de deux *méso*-pyridines de deux porphyrines ($d_{\text{Cd-N}} : 2,29 \text{ \AA}$; angle $\text{N-Cd-N} : 174,7^\circ$). Le macrocycle est parfaitement plan. L'angle dièdre entre le plan principal (P_{24}) et les pyridines placées en position *méso* est de $67,7^\circ$. A nouveau, les atomes d'azote des pyridines ne sont pas coplanaires au macrocycle mais déplacés de $0,9 \text{ \AA}$ et ils sont séparés de $15,3 \text{ \AA}$. Enfin, les chaînes aliphatiques sont situées de part et d'autre du macrocycle aromatique et l'angle dièdre entre deux porphyrines consécutives est de $67,5^\circ$.

Des études sur la formation de polymères de coordination cristallins à partir de Ni-**T1** et **T7** sont toujours en cours.

IV.2.b. Porphyries dissymétriques pyridine-éthynylpyridine.

De nombreux essais de formation de réseaux de coordination dans différentes conditions de cristallisation (solvant, sels métalliques, diffusion liquide-liquide, synthèse solvothermale...) ont été réalisés à partir du tecton dissymétrique **T2** possédant une pyridine et une éthynylpyridine en *méso* et son complexe de Ni(II), Ni-**T2**. Malheureusement, à ce jour, aucun n'a conduit à la formation de monocristaux.

Nous avons néanmoins pu cristalliser l'intermédiaire non centrosymétrique **16**, en présence d'acétate de zinc. La présence d'un seul atome coordinant à la périphérie du macrocycle conduit logiquement à la formation d'un réseau monodimensionnel directionnel en forme de zigzag (**figure II-27**).

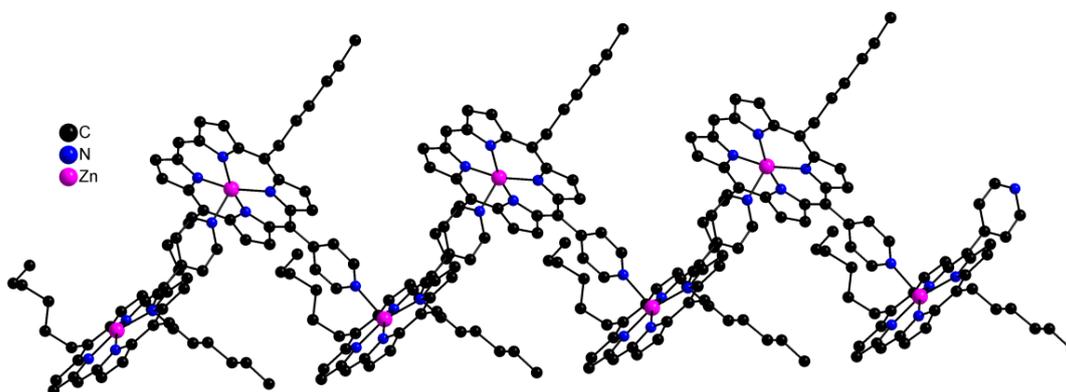


Figure II-27 : Portion du réseau monodimensionnel obtenu par auto-assemblage de Zn-16 (les hydrogènes et les molécules de solvant sont omises pour plus de clarté).

Au cours du processus de cristallisation, **16** est métallée par un atome de zinc. Celui-ci se trouve alors penta-coordiné par les quatre atomes d'azote du macrocycle ($d_{\text{Zn-N}} : 2,1 \text{ \AA}$) et par l'atome d'azote d'une pyridine d'une porphyrine adjacente ($d_{\text{Zn-N}} : 2,2 \text{ \AA}$). Le macrocycle

porphyrinique est plan et l'atome de zinc en est déplacé de 0,3 Å. Le groupement pyridine forme un angle dièdre de 72,6° par rapport au plan du macrocycle et l'atome d'azote s'en trouve éloigné de 0,4 Å. L'angle dièdre entre le plan principal et la pyridine coordonnée en position axiale est de 82,9°. Enfin la distance entre deux atomes de zinc consécutifs est de 9,8 Å. Du fait de la symétrie A_2BC de la porphyrine et de l'acentricité du tecton, le réseau monodimensionnel ne présente pas de centre d'inversion, celui-ci est donc polaire. Le compactage est quant à lui centrosymétrique, le cristal formé est de ce fait apolaire.

Le tecton non centrosymétrique **T8** a conduit à la formation de monocristaux en présence de chlorure de cobalt.

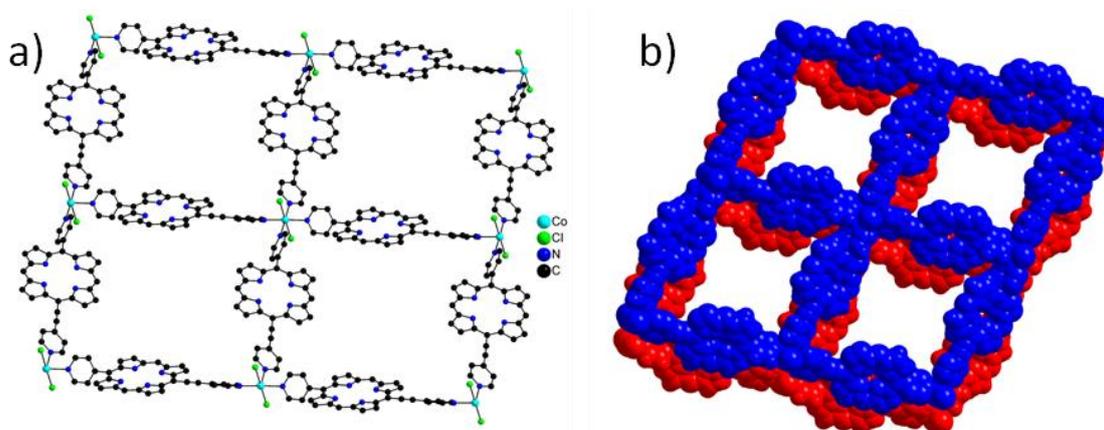


Figure II-28 : Portion du réseau formé par T8 et $CoCl_2$ (a) et empilement des grilles (b) (les atomes d'hydrogène, les chaînes aliphatiques et les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté).

L'analyse par diffraction des rayons X des monocristaux montre la formation d'un réseau bi-dimensionnel basé sur la coordination d'un atome de cobalt par quatre porphyrines (**figure II-28**). La sphère de coordination du $Co(II)$ est alors complétée par deux chlorure en position *trans* ($d_{I-Co} : 2,5 \text{ \AA}$), deux pyridines en position *cis* ($d_{N-Co} : 2,2 \text{ \AA}$) et deux éthynylpyridines en position *cis* ($d_{N-Co} : 2,2 \text{ \AA}$). Les cavités de la grille ainsi formée sont occupées par les chaînes aliphatiques ainsi que par des molécules de chloroforme provenant du solvant. Le macrocycle porphyrine (P_{24}) est plan. L'angle dièdre entre P_{24} et la pyridine est de 69,4° et celui entre P_{24} et l'éthynylpyridine est plus faible (22,5°) du fait de la présence de la triple liaison qui limite la gêne stérique. Les atomes d'azote de la pyridine et de l'éthynylpyridine sont quasi coplanaires au plan principal, ceux-ci sont déplacés respectivement de 0,2 et de 0,3 Å et séparés de 17,9 Å.

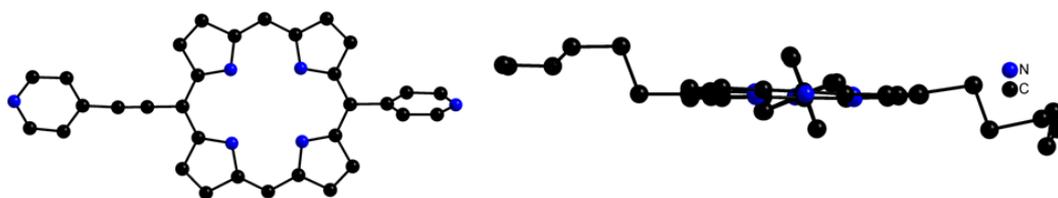


Figure II-29 : Structure DRX du tecton T8 vue de dessus (à gauche) et de côté (à droite).

Les chaînes aliphatiques sont positionnées légèrement au-dessus et en dessous du plan du macrocycle (**figure II-29**). Enfin, la distance entre deux atomes de cobalt consécutifs est de 22,2 Å.

Il est important de noter que les grilles formées sont directionnelles. En effet, du fait de la dissymétrie du tecton et contrairement au réseau observé sur une surface HOPG pour T2 en présence de CoCl_2 où les pyridines et les éthynylpyridines sont placées de façon *trans* autour du cobalt (**chapitre I- figure I-29**), ici le positionnement des groupements de coordination se fait de façon *cis* autour du cobalt. La grille ainsi formée ne présente donc pas de centre d'inversion (**figure II-30**).

Néanmoins, le cristal obtenu est apolaire puisque l'empilement des grilles est de type ABAB donc centrosymétrique (**figure II-28 (b)**). L'empilement des grilles se fait de façon légèrement décalée les unes par rapport aux autres (distance entre les plans formés par les atomes de cobalt d'une même grille 5,1 Å). Les grilles sont en interaction au travers d'interactions π - π entre les pyrroles (3,4 Å). Enfin, du fait de l'occupation des cavités par des molécules de solvant ainsi que par les chaînes aliphatiques, le cristal ne présente pas de vide accessible.

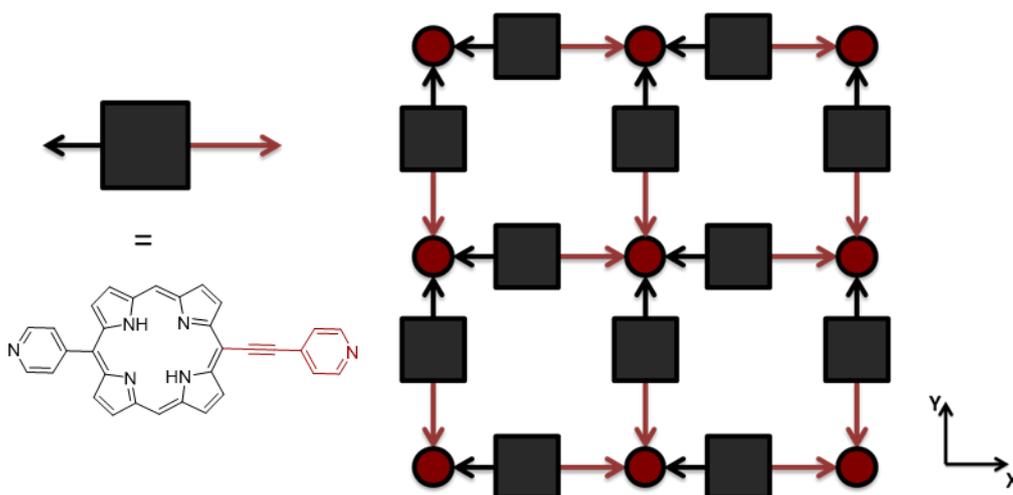


Figure II-30 : Représentation schématique d'une grille directionnelle construite avec T8. (Les ronds rouges représentent les atomes de cobalt).

IV.2.c. Porphyries non symétriques comportant une éthynylterpyridine.

La formation de réseau à l'état cristallin avec des composés comportant une éthynylterpyridine reste un challenge. En effet, l'utilisation de métaux de symétrie D_{4h} avec ce type de tecton entraîne nécessairement la formation de réseaux directionnels. Au cours de ces travaux de thèse, de nombreux essais de cristallisation avec **T3** et **T4** ainsi que leurs complexes de nickel ont été réalisés. Malheureusement aucune formation de monocristaux n'a pu être observée et la majorité des conditions de cristallisation réalisées montre la formation d'un précipité ou de poudre non cristalline.

Néanmoins, des monocristaux ont pu être obtenus avec **T9** qui ne diffère pourtant de **T3** que par un carbone supplémentaire sur les chaînes aliphatiques. L'analyse des monocristaux a montré la formation d'un arrangement directionnel basé sur des interactions entre systèmes π (**figure II-31**). Le macrocycle porphyrinique (P_{24}) est plan et la *méso*-pyridine est quasi perpendiculaire au macrocycle (angle dièdre de $87,9^\circ$) avec l'atome d'azote déplacé de $0,3 \text{ \AA}$ par rapport au plan porphyrinique. La terpyridine présente une légère ondulation ainsi qu'une faible déviation ($16,4^\circ$) par rapport au plan moyen de la porphyrine.

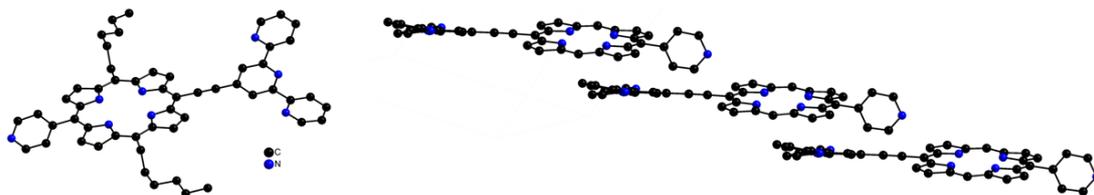


Figure II-31 : Structure DRX du tecton **T9** (à droite) et du packing (à gauche), les chaînes aliphatiques ont été omises pour plus de clarté).

Les porphyrines interagissent entre elles au moyen d'interactions de type π - π s'établissant entre un pyrrole du macrocycle porphyrinique et une pyridine de la terpyridine ($d_{P_{24}\text{-pyridine}} : 3,2 \text{ \AA}$). Comme clairement visualisé sur la **figure II-31**, l'arrangement obtenu est directionnel et l'assemblage final est non centrosymétrique. Le cristal obtenu est quant à lui apolaire du fait du compactage centrosymétrique, le réseau adjacent étant orienté dans la direction opposée au premier réseau.

Des cristaux de **T9**, notamment avec des sels de cadmium ont également pu être obtenus. Malheureusement, la qualité des monocristaux est mauvaise et la résolution structurale n'a pu être que très partielle. Il apparaît néanmoins que la présence de chaînes aliphatiques à six carbones semble être un facteur favorable à la formation de monocristaux par rapport aux tectons en C5. Dans un premier temps, le fait d'augmenter la taille de la chaîne permet

d'améliorer la solubilité du tecton et limite donc les phénomènes de précipitation rapide lors de la diffusion. De plus, la configuration de la chaîne aliphatique pourrait également être un facteur à considérer. En effet, la comparaison des structures obtenues dans les séries C5 et C6 indique qu'une chaîne en C5 est orientée plus à la verticale du plan moyen du macrocycle (**figure II-24**) alors qu'une chaîne en C6 se trouverait plus proche du plan moyen du macrocycle (**figure II-29 et 31**) favorisant peut-être ainsi une certaine organisation à l'état solide.

IV.3. Conclusion.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la formation de différents réseaux à partir de porphyrines symétriques et non symétriques, le but poursuivi étant la formation de réseaux polaires ou non centrosymétriques.

Dans ce but, onze nouveaux tectons porphyriniques ont été synthétisés *via* des synthèses multi-étapes. De multiples essais de cristallisation ont été effectués, et il a été possible de caractériser différents réseaux monodimensionnels de géométries variées suivant les tectons et les ions métalliques utilisés. Ainsi, à partir de **T1**, métallé au zinc au cours du processus de diffusion, deux réseaux de forme zigzag ont été obtenus. Toujours avec **T1**, en présence de CdBr_2 , un autre réseau monodimensionnel a été obtenu. Celui-ci présente une géométrie linéaire due à la coordination des pyridines en position *trans*. L'utilisation de CdI_2 , nœud de géométrie tétraédrique, permet la formation d'un réseau de forme zigzag avec **T7**.

L'utilisation de tectons non centrosymétriques permet de former des réseaux polaires. Ainsi, différents réseaux ont pu être obtenus en présence de sels métalliques. La métallation avec du zinc, d'une porphyrine intermédiaire (**16**) ne comportant qu'un seul pôle de coordination a permis la formation d'un réseau directionnel monodimensionnel de type zigzag en présence d'acétate de zinc. L'utilisation d'une porphyrine présentant deux pôles de coordination monodentates différents comme **T8** permet en présence de CoCl_2 de former un réseau bidimensionnel de type grille. Enfin, l'introduction d'un ligand tridentate de type terpyridine, a permis la formation d'un réseau monodimensionnel directionnel basé sur des interactions entre les nuages électroniques π des tectons **T9**.

Il semble également que la formation de monocristaux soit plus aisée avec des tectons comportant des chaînes aliphatiques à six atomes de carbone. Celles-ci permettent une meilleure solubilité du tecton final et semblent présenter une conformation plus adéquate à la formation de systèmes organisés.

Enfin, il est important de noter, que dans tous les cas les cristaux formés ne présentent pas de polarité, l'arrangement des différents réseaux dans le cristal se faisant exclusivement de façon centrosymétrique. Dans le but d'obtenir un meilleur contrôle sur le compactage des réseaux formés à l'état solide, la synthèse de tectons non centrosymétriques comportant des groupements chiraux soit sur les sites de coordination, soit sur les chaînes aliphatiques doit également être envisagée (**figure II-32**).⁴⁷

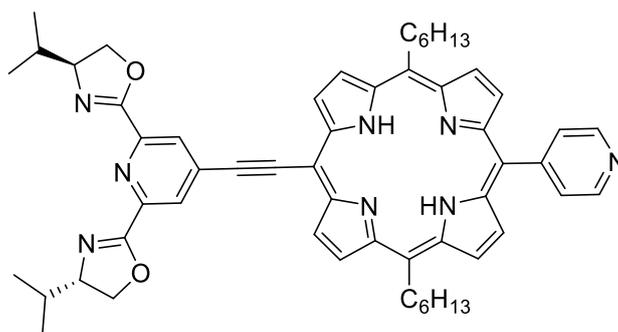


Figure II-32 : Exemple d'un tecton chiral envisagé pour le contrôle du packing des réseaux mono-dimensionnels.

V. Polymères de coordination cristallins flexibles.

V.1. Polymères de coordination flexibles et applications.

La littérature présente de nombreux polymères de coordination mais seulement une centaine présente des propriétés de flexibilité grâce à l'action d'un stimulus extérieur (molécule invitée, stress mécanique, température, interactions avec la lumière). En effet, sous l'action du stimulus, la taille des tectons ou les angles s'établissant entre les tectons et les nœuds métalliques peuvent se trouver modifiés et cette modification se traduit par un changement de volume de l'unité cellulaire et du cristal.⁴⁸

Un des exemples les plus représentatifs de la modification d'une structure par l'adsorption d'une molécule est dû aux travaux du groupe de Férey.⁴⁹ Le MIL-88 est un **MOF** basé sur l'auto-assemblage de sous-unités composées de trois atomes de fer(III) et d'ions fumarates. Cet assemblage montre une forte augmentation de volume suite à l'adsorption de molécules polaires (**Figure II-33**).

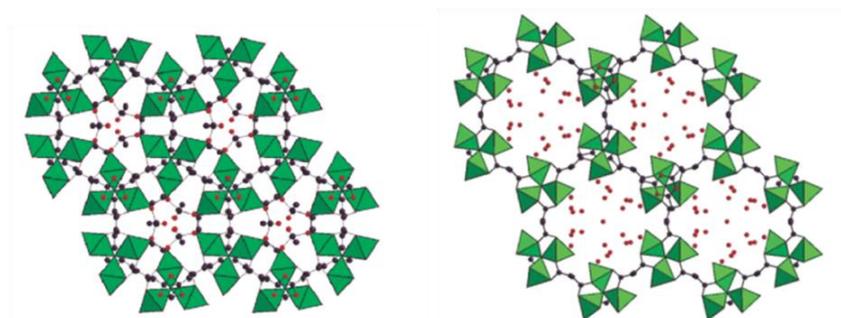


Figure II-33 : Vue du cristal MIL-88 vide (à gauche) et du cristal MIL-88 contenant des molécules d'eau (à droite).

A titre d'exemple, l'adsorption de molécules d'eau par le MOF **MIL-88** préalablement séché provoque une augmentation importante des paramètres et du volume de la maille cristalline passant de 1135 à 2110 Å³.

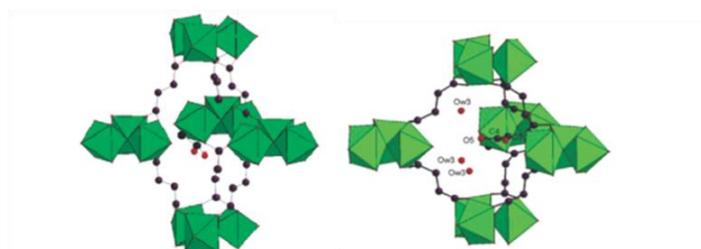


Figure II-34 : Vue de la cavité dans MIL-88 vide (à gauche) et MIL-88 contenant des molécules d'eau (à droite).

Cette augmentation est possible grâce à la flexibilité des ions fumarate et également à la libre rotation du groupement carboxylate autour de la liaison C-C. Cette rotation entraîne un changement de l'angle dièdre entre le groupement carboxylate et les trimères de fer (**figure II-34**).

La modification de la structure d'un réseau de coordination peut également être provoquée par irradiation. En effet, l'addition d'un groupe photo-isomérisable sur le tecton permet la formation de polymères de coordination photo-réceptifs.

Le premier MOF photo-isomérisable présent dans la littérature est lié aux travaux de Modrow *et al.*⁵⁰ L'expérience d'isomérisation a été réalisée sur le MOF **CAU-5** construit à partir de l'acide 2,6-naphthalenedicarboxylique et de paddle-wheels de Zn(II) reliés entre eux par des piliers de type 3-azo-phényl-4,4'-bipyridine (**Figure II-35**).

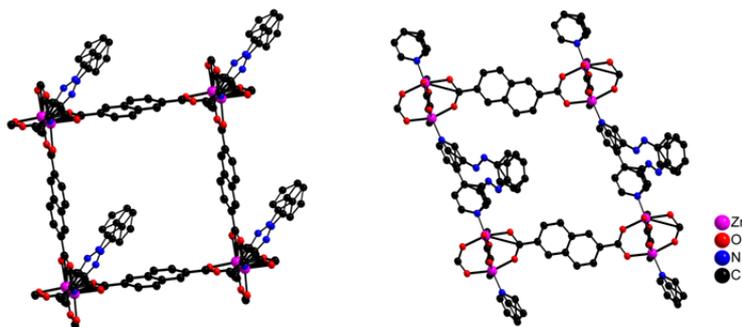


Figure II-35 : Structure du MOF CAU-5 (vue de dessus (à gauche) et de côté (à droite)) obtenu par Modrow.

Le groupement diazène ne fait pas partie de la charpente du **MOF** en elle-même, mais il occupe l'intérieur des cavités formées. Par suivi DRXP, il a pu être montré que l'irradiation de poudre cristalline par un rayonnement UV ($\lambda = 365$ nm) provoque une isomérisation du diazène de la forme *trans* vers la forme *cis*. Cette isomérisation se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction sur poudre. Il a également pu être montré que le processus est réversible puisqu'une nouvelle irradiation de la poudre cristalline ($\lambda = 455$ nm) conduit au retour du diagramme de poudre initial et donc au retour à la forme *trans* de la fonction diazène.

La fonction photo-isomérisable peut également faire partie de l'armature du réseau. Le groupe de Hill⁵¹ a ainsi préparé un **MOF** triplement interpénétré à partir de plateformes d'acide 4,4'-(diazène-1,2-diyl)dibenzoïque et de paddle-wheels de zinc. Ces plateformes sont connectées entre elles par des piliers composés de 1,2-di(pyridin-4-yl)éthène (**figure II-36**).

Une irradiation lumineuse dans l'UV ($\lambda = 365$ nm) conduit à l'isomérisation des deux types de fonctions (diazène et stilbène) et provoque une contraction du réseau. Cette contraction rapide et locale, a pu être mise en évidence par la libération de CO₂ préalablement adsorbé dans le cristal. De plus, la capacité d'absorption est dépendante de l'irradiation du cristal. En effet, un cristal irradié aura une capacité d'absorption pour le CO₂ plus faible que lorsque celui-ci n'est pas soumis à une irradiation lumineuse.

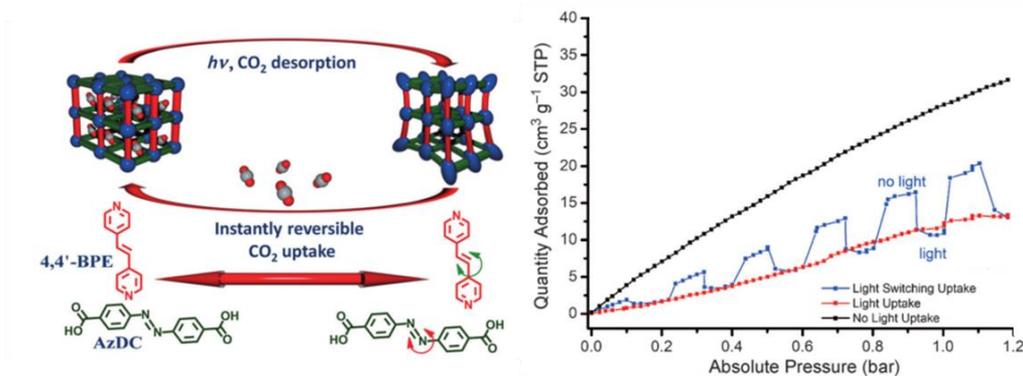


Figure II-36 : Représentation du MOF de Hill et du principe de désorption de CO₂ (à gauche).

Il est important de noter que la structure du réseau contracté n'a pu être déterminée par diffraction des rayons X du fait du retour très rapide de la forme contractée vers la forme décontractée.

Plus récemment, Friscic a montré une transformation de monocristal à monocristal induite par l'isomérisation d'un groupement azobenzène.⁵² Le réseau formé est basé sur la formation d'une liaison halogène-azote entre le *cis*-1,2-bis(2,3,5,6-tétrafluoro-4-iodophényl)diazène (*cis*-2) et le *cis*-1,2-di(pyridin-4-yl)éthène (*cis*-bpe) (figure II-37).

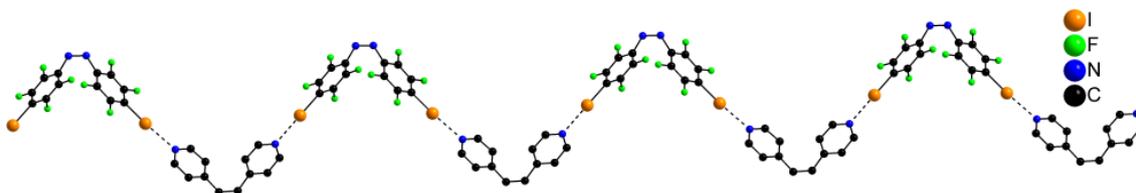


Figure II-37 : Portion du réseau obtenu avec les tectons *cis*-2 et *cis*-bpe.

L'irradiation du monocristal ($\lambda = 532$ nm) provoque l'isomérisation du composé *cis*-2 en composé *trans*-2. Cette isomérisation provoque un changement dans la structure du réseau, l'analyse du motif par diffraction des rayons X révèle une structure identique à celle obtenue par co-cristallisation des composés *cis*-bpe et *trans*-2 (figure II-38).

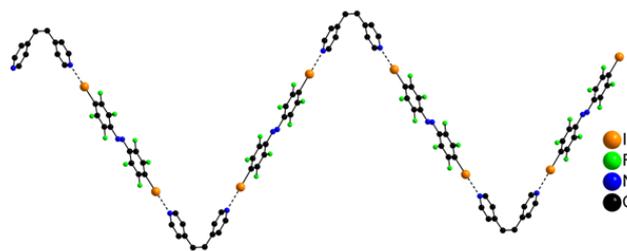


Figure II-38 : Portion du réseau obtenu avec les tectons trans-2 et cis-bpe.

Cette transformation irréversible de monocristal à monocristal est également visible de façon macroscopique. En effet, l'irradiation du cristal provoque un changement dans la forme du cristal ainsi que dans sa couleur (**Figure II-39**).

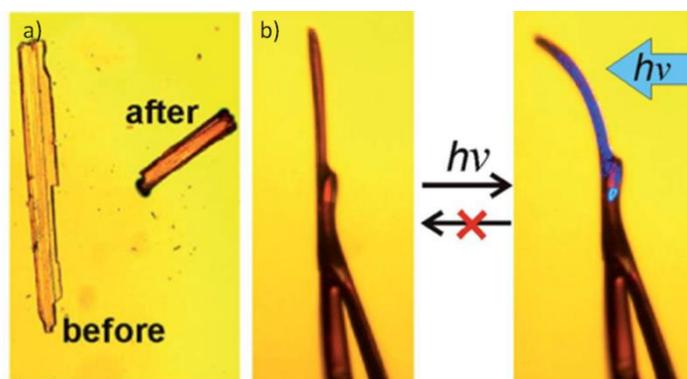


Figure II-39 : Photo de la couleur (a) et de la forme (b) du cristal avant et après irradiation

La modulation structurale d'un réseau peut également être réalisée de façon thermique. Le groupe de Fischer a ainsi pu passer d'un réseau contenant des pores étroits à un réseau comportant des cavités plus grandes par simple chauffage.⁵³ En effet, un MOF composé de plateformes de 2,5-bis(2-méthoxyéthoxy)benzènedicarboxylate) (**BME-bdc**) et de paddle-wheels de zinc connectés entre eux par des molécules de dabco présente des cavités qui sont occupées par des chaînes aliphatiques en interactions de van de Waals les unes avec les autres (**figure II-40(a)**).

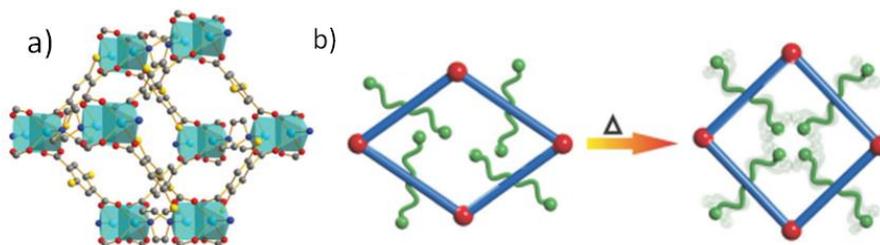


Figure II-40 : (a) Réseau obtenu par le groupe de Fischer (les chaînes aliphatiques ne sont pas représentées pour plus de clarté) (b) Représentation schématique de l'ouverture des pores par chauffage du réseau.

Après activation sous vide, les cavités sont juste occupées par les chaînes aliphatiques et se retrouvent sous une forme contractée (**figure II-40 (b)**). Quand la température augmente, la mobilité des chaînes aliphatiques augmente également dû à l'agitation thermique. L'espace nécessaire pour contenir ces chaînes augmente ce qui se traduit alors par une augmentation de la taille des cavités (à 493K). De façon intéressante, la température de transition dépend de la nature des chaînes aliphatiques présentes dans les cavités, la substitution des chaînes 2-méthoxyéthoxy par des chaînes butoxy entraîne une diminution de la température de transition et le processus devient irréversible. Enfin, la synthèse de **MOFs** contenant les deux types de chaînes (2-méthoxyéthoxy et butoxy) permet de moduler la température de transition suivant le ratio des chaînes présentes.

Ces études portant sur la flexibilité des polymères de coordination sont assez récentes. Pourtant les domaines d'application sont extrêmement vastes pour ce type de composés notamment dans la séparation⁵⁴, la libération de médicament⁵⁵, comme capteur⁵⁶ ou encore en catalyse.⁵⁷

V.2. Tectons dont le groupement diazène porte le site coordinant.

Le but de ce travail est de réaliser la synthèse de polymères de coordination, à l'état cristallin, à partir de tectons porphyriniques comportant des groupements présentant une photo-isomérisation. L'introduction de ces groupements devrait permettre d'influencer, par un stimulus, la géométrie de l'assemblage final et également de passer *via* un stimulus d'une géométrie à l'autre (**figure II-41**).

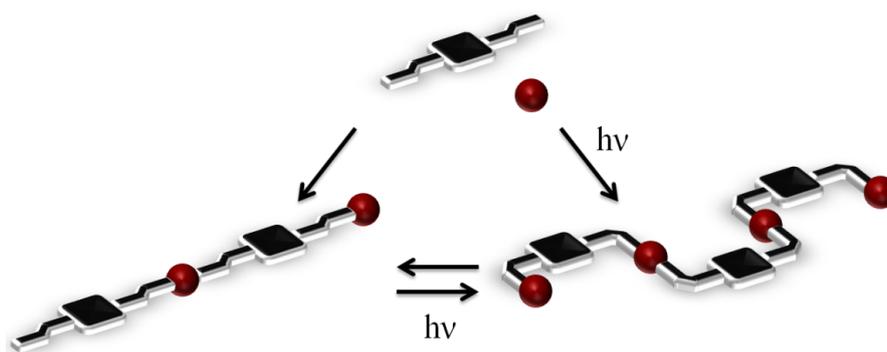


Figure II-41 : Représentation schématique de la formation de réseaux de coordination à partir d'un tecton isomérisable.

Comme illustré dans les exemples précédents, la fonction diazène présente une double liaison N=N, dont la géométrie peut être contrôlée par photo-irradiation. Du fait de leur facilité de synthèse, de nombreux dérivés d'azobenzène ont été décrits dans la littérature.⁵⁸⁻⁶³ Cette

fonction présente deux isomères de configuration,⁶⁴ l'isomère E ou *trans* plus stable thermodynamiquement et l'isomère Z ou *cis* beaucoup moins stable et souvent non isolable (**figure II-42**).

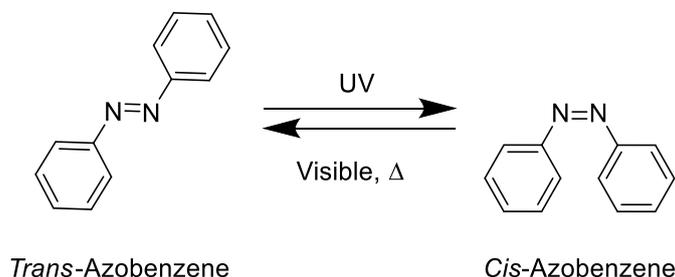


Figure II-42 : Représentation de l'isomérisation de la molécule de diazènebenzène.

L'isomérisation du composé de géométrie *trans* vers l'isomère de configuration *cis* est possible par une irradiation dans l'UV (≈ 365 nm), cette énergie correspondant à l'énergie de transition $\pi-\pi^*$. L'isomérisation inverse est réalisée spontanément, de façon photochimique par irradiation avec une longueur d'onde correspondant à la transition $n-\pi^*$ (≈ 440 nm) mais également de façon thermique.^{65, 66}

L'association de ce type de fonction avec des macrocycles porphyriniques devrait donc permettre de générer des tectons isomérisables permettant la formation de polymères de coordination flexibles. Pour cette étude, dans un premier temps, nous avons ciblé la synthèse d'une porphyrine portant en position *mésio trans* des groupements diazène substitués par des pyridines (**figure II-43**) et de son complexe de Ni(II).

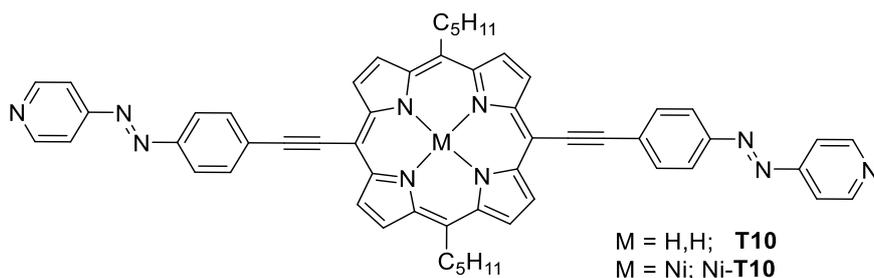


Figure II-43 : Représentation des tectons ciblés pour la formation de réseaux flexibles

Les porphyrines **T10** et Ni-**T10** sont substituées par des groupements (phényldiazényl)pyridine. Elles présentent donc deux fonctions diazène permettant l'isomérisation du tecton et deux pôles coordinants de type pyridine permettant la formation des liaisons de coordination. Ces « bras » coordinants sont connectés au macrocycle, *via* deux positions *mésio* situées en *trans*, par l'intermédiaire d'une triple liaison. Les deux autres positions *mésio* sont occupées par des chaînes aliphatiques permettant une meilleure solubilité

du composé. La synthèse du complexe analogue métallé au nickel a également été réalisée dans le but de former des réseaux hétéro-bimétalliques flexibles.

V.2.a. Synthèses.

Les synthèses des tectons **T10** et Ni-**T10** débutent par la synthèse du composé 4-((4-éthynylphényl)diazényl)pyridine (**22**) comportant la fonction diazène et le groupement pyridine (**figure II-44**). La première étape consiste en la synthèse de la N-(pyridine-4-yl)acétamide selon la méthode décrite par Toone⁶⁷. La seconde étape est la formation de la fonction diazène par la réaction de l'acétamide avec un halogénure de nitrobenzène en présence de bases⁶⁸. Une réaction de couplage de Sonogashira dans des conditions classiques en présence de 2-méthylbut-3-yn-2-ol permet d'accéder au « bras » coordinant protégé. Une dernière étape de déprotection en milieu basique conduit au composé **22**. Le rendement global de la synthèse varie entre 27 et 31% suivant l'halogène utilisé.

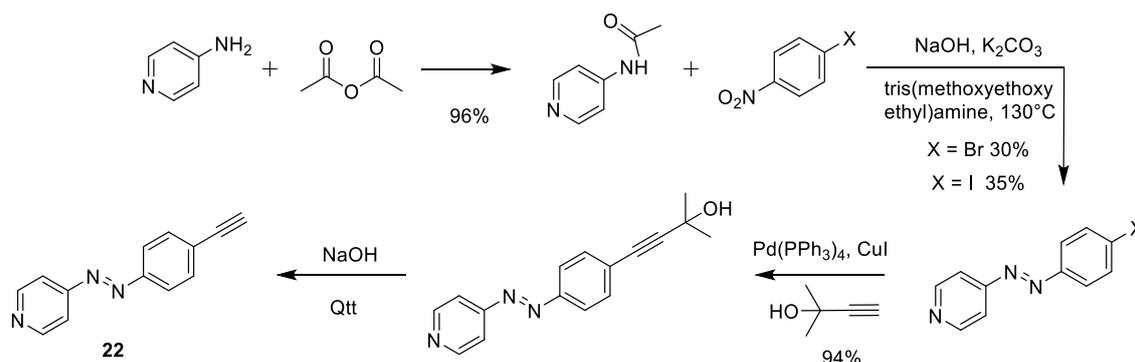


Figure II-44 : Schéma de synthèse pour l'accès au composé **22**.

Les tectons **T10** et Ni-**T10** sont obtenus grâce à des réactions de couplage de Sonogashira entre les porphyrines **3** et Ni-**3** (dont les synthèses sont décrites dans le premier chapitre) et le composé **22** (**figure II-44**). Pour la synthèse de **T10** les conditions utilisées lors de cette réaction sont celles décrites pour des couplages de Sonogashira sans cuivre afin d'éviter la métallation partielle de la cavité porphyrinique (**figure II-45**).

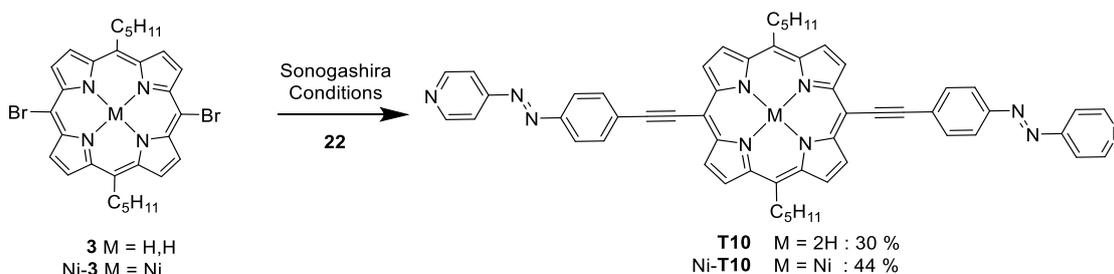


Figure II-45 : Schéma synthétique pour l'accès aux tectons **10** et Ni-**10**.

T10 et Ni-**T10** sont obtenus avec des rendements globaux de 3 et de 4 % respectivement.

V.2.b. Etude de l'isomérisation du groupement diazène.

4-((4-éthynylphényl)diazényl)pyridine (**22**)

L'étude de l'isomérisation du composé **22** a été réalisée par spectroscopie UV-Vis. Le spectre absorption du composé dans le toluène ($0,5 \times 10^{-3}$ M) montre deux larges bandes (**figure II-46** (t=0)). La première bande située à 335 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ et une seconde bande d'intensité beaucoup plus faible à environ 445 nm correspond à la transition $n-\pi^*$.

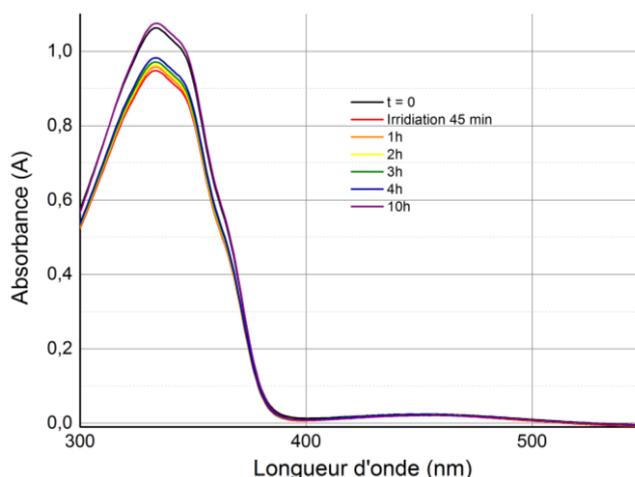


Figure II-46 : Suivi de l'isomérisation de **22** à 335 nm par spectroscopie UV-Visible.

L'irradiation de cette solution à l'aide d'une lampe UV ($\lambda=335$ nm) pendant 15 min provoque une diminution de l'intensité de la bande située à 335 nm et une légère augmentation de l'intensité de la bande située à 445 nm (**figure II-46** courbe rouge). Cet effet correspond à l'isomérisation de la forme *trans-22* vers la forme *cis-22*. L'équilibre initial est retrouvé après avoir laissé la solution environ 10h dans le noir (**figure II-46** courbe violette).

Un retour à l'équilibre initial peut être plus rapidement atteint thermiquement par un chauffage durant 30 min à 60 °C (**Figure II-47**).

Le comportement du composé **22** présente donc les caractéristiques habituellement observées pour les composés présentant une fonction diazène, c'est à dire une isomérisation de la forme *trans* vers la forme *cis* par irradiation UV et un retour à la forme *trans* en laissant la solution dans le noir ou plus rapidement de façon thermique.

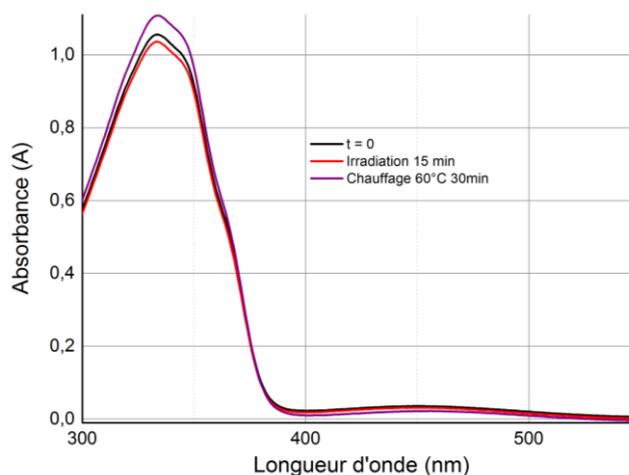


Figure II-47 : Spectre d'absorption du suivi de l'isomérisation de **22** par chauffage.

Les études d'isomérisation des précurseurs synthétiques de **22** comportant des fonctions diazène montrent les mêmes profils d'absorption et les mêmes propriétés que ceux présentés pour le composé **22**.

[5,15-dipentyl-10,20-di\(4-\(4-éthynylphényl\)diazénylpyridine\)porphyrine \(T10\)](#) et [Ni\(II\) \[5,15-dipentyl-10,20-di\(4-\(4-éthynylphényl\)diazénylpyridine\) porphyrine\] \(Ni-T10\)](#).

Les études d'isomérisation des composés **T10** et **Ni-T10** ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour **22**. Malheureusement, nous n'observons aucun changement dans le profil d'adsorption des porphyrines et plus spécifiquement dans les bandes d'absorption correspondant à la fonction diazène. En effet, les deux spectres d'adsorption restent identiques même après plusieurs heures d'irradiation.

Deux explications semblent possibles. Ceci pourrait provenir de la conjugaison du système π des fonctions diazène et de la porphyrine qui empêcherait l'isomérisation. Une autre possibilité pourrait être liée au fort coefficient d'absorption molaire du macrocycle porphyrinique : la visualisation UV-Vis de l'isomérisation de la fonction diazène serait invisible du fait de la superposition avec les bandes d'absorption du macrocycle porphyrinique. Dans l'espoir de valider cette dernière possibilité, nous avons irradié à 335 nm durant 30 min une solution contenant un mélange stœchiométrique d'un équivalent de porphyrine **3** et de deux équivalents de diazène **22** dans le toluène (**figure II-48**).

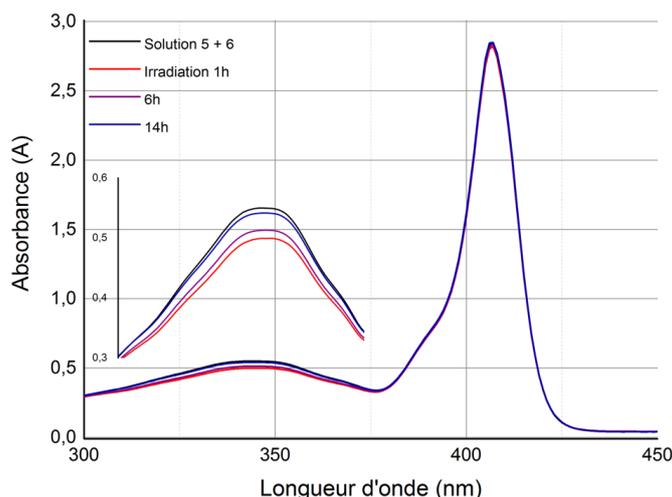


Figure II-48 : Spectre d'absorption de l'isomérisation d'une solution contenant les composés 22 et 3.

Les spectres d'absorption montrent bien une isomérisation de la fonction diazène seule. Il semble donc malheureusement que dans notre cas, la jonction entre la fonction diazène et la porphyrine empêche l'isomérisation au profit d'autres transferts d'énergie.

Les études sur des porphyrines similaires présentant des fonctions diazènes sont peu nombreuses dans la littérature.^{66, 69-74} Elles sont également assez contradictoires sur la possibilité de pouvoir isomériser le groupement diazène suivant sa conjugaison ou non au macrocycle. En effet, Tsuchiya⁷⁰ conclut que l'isomérisation d'un dimère de porphyrines métallées au zinc connecté directement par un groupement diazène (**figure II-49** (*haut*)) est possible.

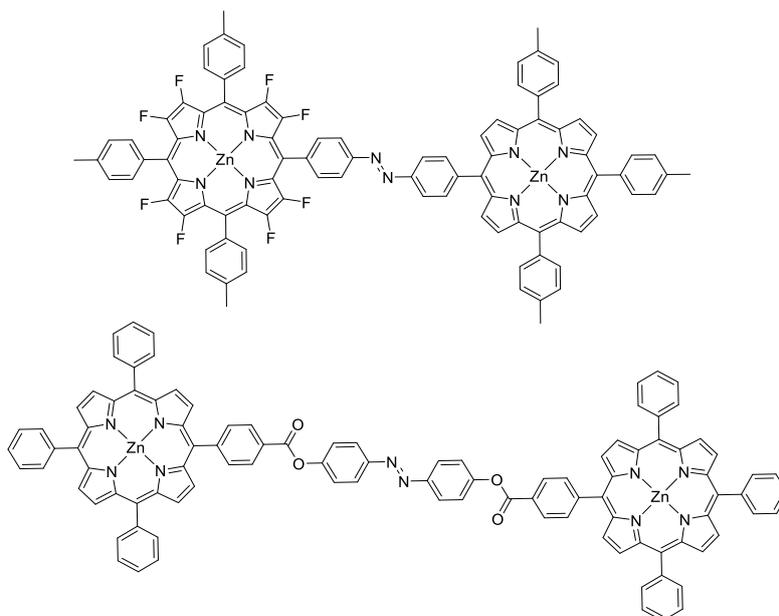


Figure II-49 : Représentations des dimères de porphyrines développés par Tsuchiya (*en haut*) et Arai (*en bas*).

Arai⁷⁴ montre quant à lui que l'isomérisation d'un groupement diazène connecté directement à une porphyrine est impossible pour des raisons non élucidées et que, pour permettre l'isomérisation, il faut nécessairement intercaler un groupement espaceur afin de perturber les interactions électroniques entre la porphyrine et le groupement diazène (**figure II-49** (*bas*)). Nos résultats concernant la photo-isomérisation des composés **T10** et Ni-**T10** semblent confirmer l'hypothèse d'Arai.

V.2.c. Polymère de coordination.

Malgré les résultats spectroscopiques décevants concernant la photo-isomérisation **T10** et Ni-**T10**, de nombreux essais de cristallisation (conditions solvothermales, diffusion lente, variation de concentrations) des deux tectons en présence de différents sels métalliques ont tout de même été réalisés.

Ainsi, des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution méthanolique d'acétate de zinc dans une solution de **T10** dans du chloroforme (voir partie cristallographie). L'analyse des monocristaux montre la formation d'un complexe dimère de porphyrines métallées au zinc (**figure II-50**).

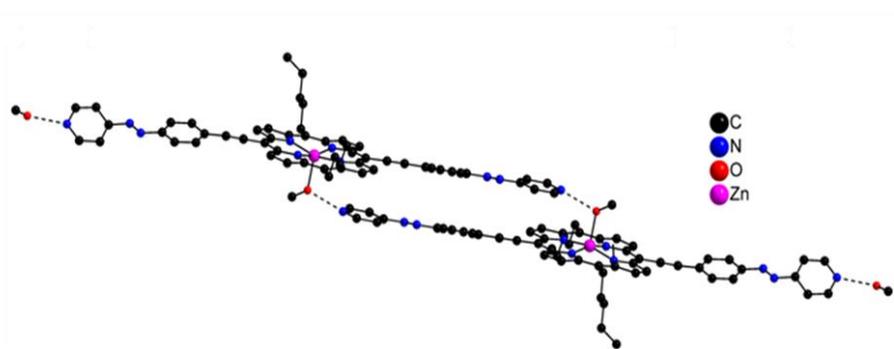


Figure II-50 : Structure du dimère obtenu par auto-assemblage de T10 en présence de Zn(II).

Au cours du processus de diffusion, la porphyrine est métallée au Zn(II). Celui-ci se trouve alors pentacoordiné par les quatre atomes d'azote du macrocycle ($d_{\text{Zn-N}} : 2,1 \text{ \AA}$) et également par une molécule de méthanol provenant du solvant en position axiale ($d_{\text{Zn-O}} : 2,1 \text{ \AA}$). Le macrocycle est plan et l'ion Zn(II) se trouve légèrement déplacé de $0,3 \text{ \AA}$ du plan moyen en direction du méthanol en position axiale. Les groupements diazènes ne sont pas complètement plans. En effet, les angles dièdres entre les groupements phényles et les pyridines sont de $12,4^\circ$ et de $30,0^\circ$. Une seule des pyridines est coplanaire au plan du macrocycle et donc l'atome d'azote porté par cette pyridine se trouve dans le plan du macrocycle. La seconde pyridine n'est pas coplanaire au plan, elle est déviée de $42,7^\circ$, l'atome d'azote se trouvant

déplacé de près de 1 Å. La distance entre les deux atomes d'azotes des pyridines est de 33,0 Å. Ces deux atomes d'azote interagissent aux travers de liaisons hydrogènes avec des molécules de méthanol : soit une molécule de méthanol présente dans l'unité asymétrique (d_{N-O} : 2,8 Å) soit la molécule de méthanol coordonnée en position axiale du Zn(II) d'une autre porphyrine (d_{N-O} : 2,7 Å). Cette liaison hydrogène conduit à la formation d'un dimère de porphyrines, lui-même stabilisé par des interactions de type π - π entre un macrocycle et la pyridine d'une porphyrine adjacente (distance moyenne entre les deux porphyrines : 3,4 Å).

Des essais de cristallisation de Ni-T10 en l'absence et en présence d'ions métalliques (Zn(II), Ni(II) et Cd(II)) ont également été réalisés. Dans tous les cas, l'analyse par DRX des monocristaux obtenus a montré la formation du même arrangement basé sur des interactions π - π entre porphyrines (**figure II-51**) à l'état cristallin, aucune liaison de coordination impliquant les pyridines n'est observée, la seule espèce présente dans le cristal étant Ni-T10.

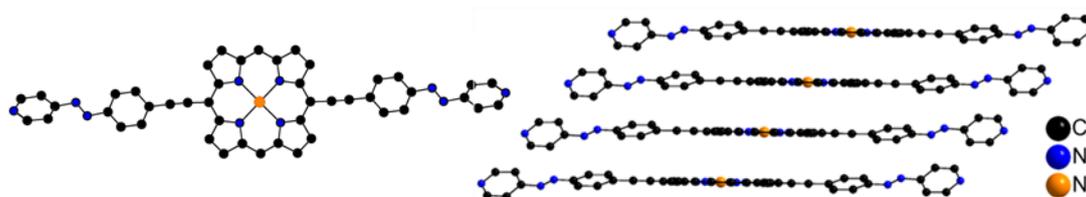


Figure II-51 : Portion du réseau obtenu pour l'auto-assemblage de Ni-T10 (les atomes d'hydrogène ainsi que les chaînes aliphatiques sont omis pour plus de clarté).

Ni(II) adopte une géométrie carrée plane et se trouve dans le plan du macrocycle (d_{Ni-N} : 1,9 Å). L'angle dièdre formé par la pyridine et le phényle du groupement diazène est de 25,8°, il n'est pas coplanaire au plan de la porphyrine et la pyridine est décalée de 18,3° par rapport au plan principal. L'atome d'azote des pyridines est déplacé de 0,4 Å par rapport au plan de la porphyrine. La distance entre les deux atomes d'azote des pyridines est la même que pour celle observée pour T10 (d_{N-N} : 33,0 Å). Les porphyrines adjacentes sont parallèles et les plans moyens sont distants de 3,4 Å, ce qui indique des interactions de type π -stacking entre les systèmes aromatiques et plus particulièrement des interactions de type J, les porphyrines étant décalées de 3,5 Å les unes par rapport aux autres.⁷⁵

Un autre assemblage avec Ni-T10 a pu être obtenu par diffusion d'acétate de cobalt dans du méthanol dans une solution de la porphyrine de Nickel dans le chloroforme (**Figure II-52**).

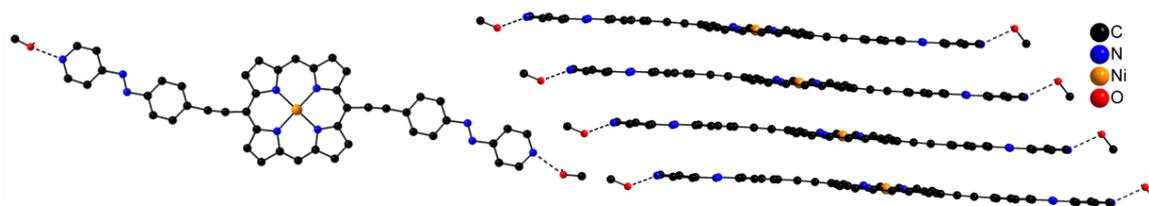


Figure II-52 : Portion du second réseau obtenu pour l'auto-assemblage de Ni-T10 (les atomes d'hydrogène ainsi que les chaînes aliphatiques sont omis pour plus de clarté).

Le réseau obtenu est très similaire à celui décrit précédemment. Deux différences importantes subsistent cependant, les substituants diazène sont parfaitement coplanaires au macrocycle porphyrinique et les deux pyridines interagissent avec une molécule de méthanol au travers d'une liaison H (d_{N-O} : 2,8 Å). La « taille » apparente du tecton est légèrement plus faible que précédemment puisque la distance entre les deux azotes des pyridines est égale à 32,6 Å. Concernant le compactage, la distance entre deux porphyrines adjacentes (3,4 Å) ainsi que le décalage (3,5 Å) entre les porphyrines sont proches de ceux observés pour le premier réseau.

Malgré les nombreux essais de cristallisation effectués pour l'obtention de polymères de coordination à partir **T10** ou de Ni-**T10**, aucun polymère de coordination n'a pu être obtenu à l'état monocristallin. Les structures obtenues en présence de Zn(II) et de Co(II) ont montré la formation préférentielle de liaisons H impliquant les azotes des pyridines plutôt que la formation d'une liaison de coordination.

V.3. Polymères flexibles cristallins à base de liaisons hydrogène.

Dans un second temps, suite à l'observation précédente, nous nous sommes intéressés à la formation de polymères cristallins basés sur la formation de liaisons H à partir d'un tecton analogues à Ni-**T10** mais dans lequel les pyridines ont été remplacées par des groupements phénols. Pour cela, un complexe métallé au nickel a été ciblé : Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(éthyl-4- phényldiazényl)phénol]porphyrine] (Ni-**T11**) (**figure II-53**).

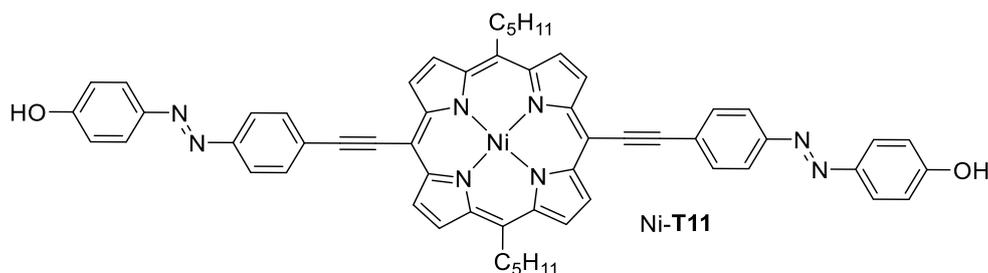


Figure II-53 : Tecton Ni-T11 ciblé pour la formation de réseaux à base de liaisons H

Le tecton ciblé comporte deux groupements phénols, potentiellement donneurs de liaisons H. La co-cristallisation de **T10** ou Ni-**T10** avec Ni-**T11** devrait permettre la formation de réseaux basés sur la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions alcool et le groupement pyridine.

V.3.a. Synthèse.

La voie de synthèse développée pour la formation de Ni-**T11** débute par la synthèse d'un complexe porphyrinique métallé au nickel et comportant deux triples liaisons, Ni(II) (5,15-dipentyl-10,20-diéthynylporphyrin) (Ni-**24**).

Ce complexe est obtenu à partir de la porphyrine Ni-**3** par une réaction de couplage de Sonogashira en présence d'éthynyltriméthylsilane suivi par une réaction de déprotection du groupement triméthylsilane par du fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) (**figure II-54**) avec un rendement final de 73% pour les deux réactions.

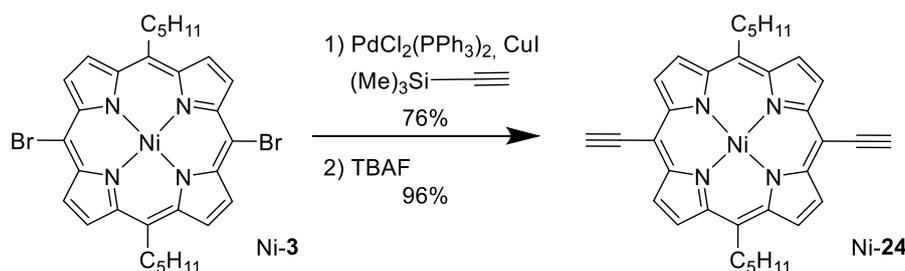


Figure II-54 : Voie de synthèse de Ni-24.

L'intermédiaire Ni-**24** est ensuite utilisé lors d'une réaction de couplage de Sonogashira avec le 4-(4-iodophénylazo)phénol (**25**) synthétisé selon la méthode décrite par Priewisch.⁷⁶ Malheureusement, la réaction conduit, dans les deux cas, à la formation de composés faiblement solubles, impossibles à purifier. Une explication peut être l'auto-complémentarité du tecton. En effet, les fonctions alcools de Ni-**T11** pourraient interagir *via* des liaisons hydrogène intermoléculaires formant ainsi un polymère insoluble.

Pour solutionner ce problème, la protection préalable de la fonction alcool a été réalisée. A partir du composé **25**, une première étape permet la protection de façon quantitative de l'alcool par réaction avec un chlorure d'acide pour former le 4-(4-iodophénylazo)phényl acetate (**26**) (**figure II-55**).

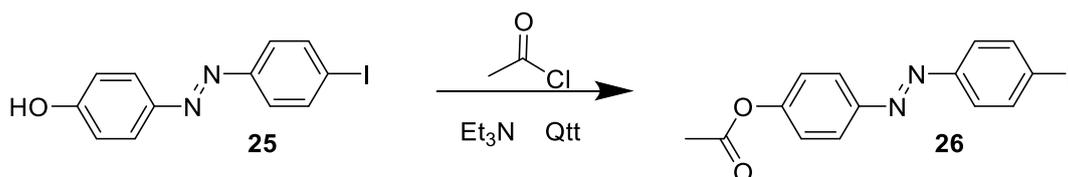


Figure II-55 : Schéma réactionnel pour la protection de 25.

Une réaction de Sonogashira dans des conditions classiques en présence de Ni-24 et de 26, permet l'obtention du complexe Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(éthyl-4-phényldiazenyl)phénylacétate)porphyrine (Ni-27) avec un rendement de 67%. Une réaction de saponification en milieu basique permet ensuite, la formation de Ni-T11 avec un rendement global de synthèse de 10% (figure II-56).

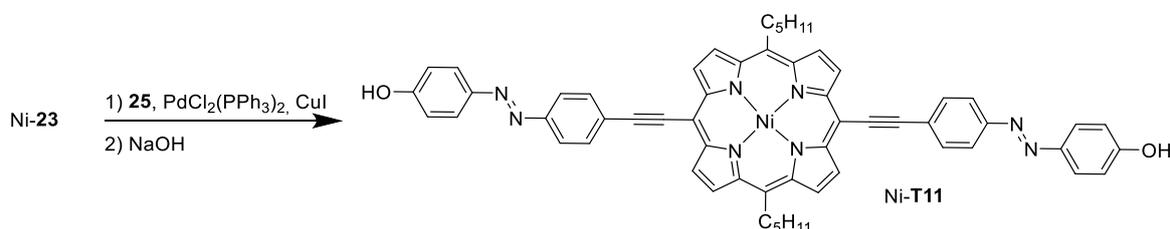


Figure II-56 : Synthèse de Ni-T11.

V.3.b. Polymères à base de liaisons hydrogènes.

De nombreux essais de co-cristallisation ont été réalisés en présence Ni-T11 et de T10 ou Ni-T10. A ce jour, aucune formation de cristaux n'a pu être observée. En raison de la faible solubilité de Ni-T11, la plupart des essais réalisés ne conduisent qu'à la formation d'un précipité ou d'une poudre non-cristalline.

V.4. Tectons dont le groupement diazène ne porte pas de groupements coordinants.

Dans une troisième et dernière partie, nous nous sommes également intéressés à la formation de polymères de coordination flexibles à partir de tectons isomérisables dont la fonction diazène n'est pas substituée par un groupement de coordination.

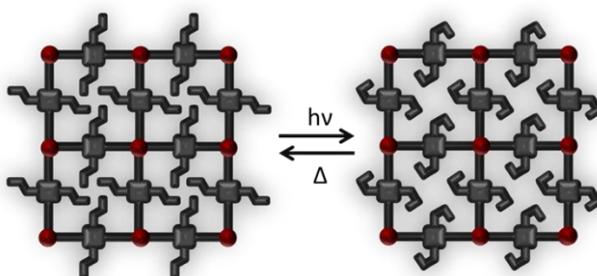


Figure II-57 : Représentation schématique de la modulation de la taille des cavités par photoisomérisation.

Le but est de générer des polymères de coordination en mettant à profit le pouvoir coordinant de la fonction acide carboxylique ou de la pyridine. Les réseaux ainsi formés pourraient présenter des cavités modulables puisqu'elles seraient « décorées » par des groupements diazènes (**figure II-57**).

Pour cela, la synthèse d'une nouvelle porphyrine ainsi que de son complexe au nickel a été envisagée (**figure II-58**).

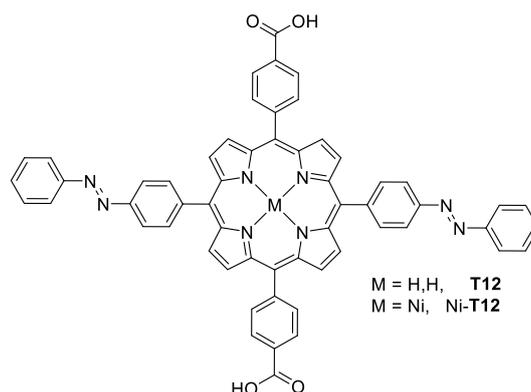


Figure II-58 : Tectons T12 et Ni-T12 ciblés.

La porphyrine est substituée par des groupements acides carboxyliques permettant de former des liaisons de coordination avec des métaux comme le zinc (type MOF-5).¹⁰ Les deux autres positions *méso* sont quant à elles occupées par des groupements diphenyldiazènes.

V.4.a. Synthèses.

La première étape consiste en la synthèse du 1- phényl-2-(4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)phényl)diazène (**28**). Celui-ci est obtenu selon une procédure décrite par Harvey (**figure II-59**).⁷⁷

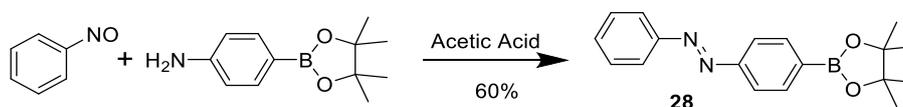


Figure II-59 : Voie de synthèse pour 28.

La seconde étape consiste en une réaction de couplage de Suzuki entre deux équivalents du composé **28** et la 5,15-dibromo-10,20-di(méthylbenzoate)porphyrine, synthétisée par Elena Vulpe au laboratoire⁷⁸, suivie d'une réaction de saponification qui permet l'obtention de **T12** (**figure II-60**).

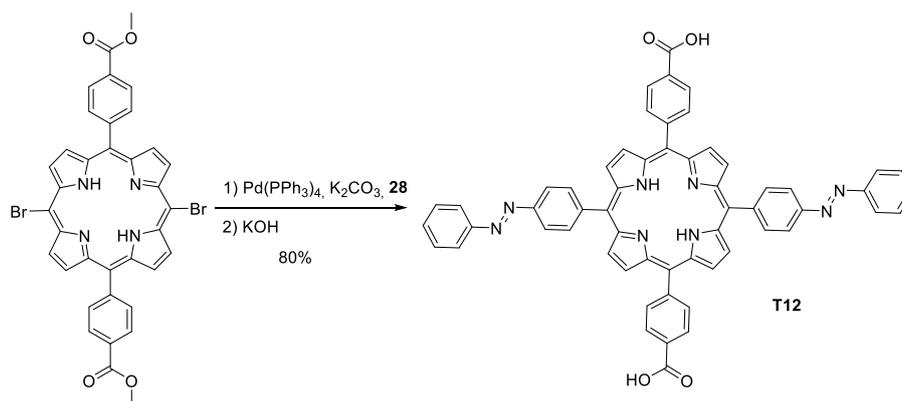


Figure II-60 : Voie de synthèse développée pour T12

La métallation de la porphyrine portant les deux esters, suivi d'une dernière réaction de saponification permet l'obtention de façon quantitative du complexe métallé Ni-T12 (figure II-61).

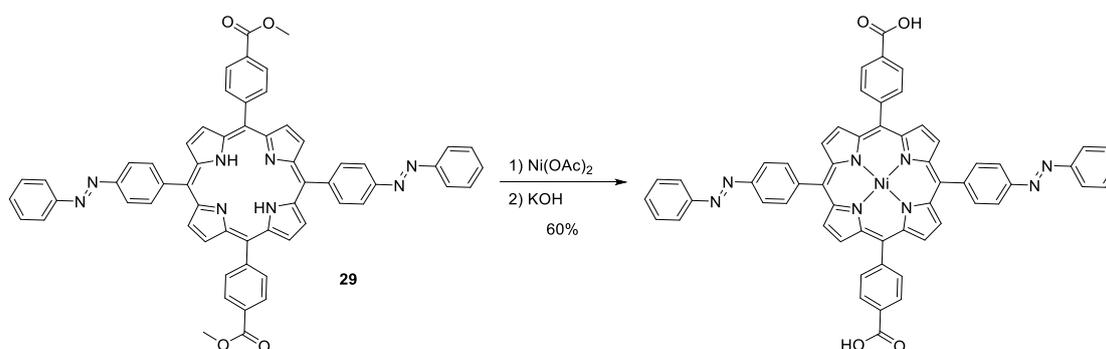


Figure II-61 : Voie de synthèse développée pour Ni-T12

V.4.b. Isomérisation de T12 et Ni-T12.

Nous avons étudié la photo-isomérisation des porphyrines T12 et Ni-T12. Malheureusement le constat est identique à celui effectué pour T10 et Ni-T10, puisque nous n'observons pas de variations spectrales après une irradiation même prolongée (quelques heures) à 335 nm. De plus, l'isomérisation du groupement diazène dans le composé 28 est bien observée, ce qui semble indiquer à nouveau que lorsqu'il est connecté directement au macrocycle porphyrinique, la photo-isomérisation n'est plus possible.

V.4.c. Polymères de coordination.

Des essais pour l'obtention de réseaux cristallins à partir de T12 et Ni-T12 ont ensuite été réalisés. Des monocristaux de Ni-T12 ont été obtenus par synthèse solvothermale (80 °C) en présence de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans la DMF.

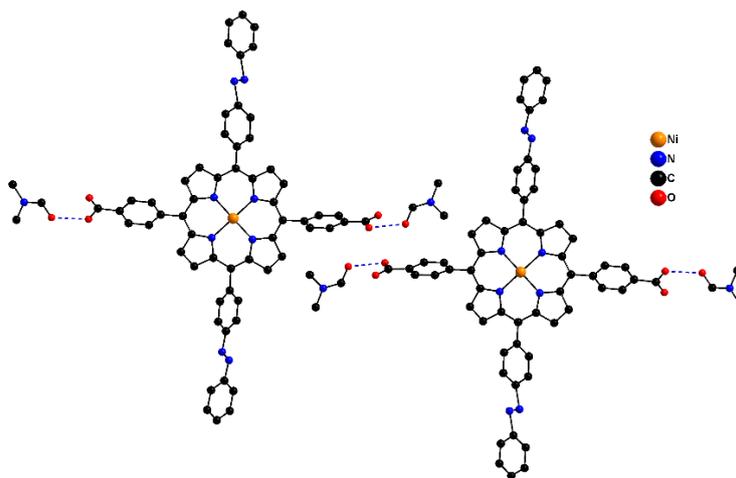


Figure II-62 : Structure cristalline de Ni-T12 (les hydrogènes sont omis pour plus de clarté, la liaison bleue hachurée marque la liaison hydrogène).

L'analyse DRX de ces monocristaux ne montre malheureusement pas la formation d'un réseau de coordination mais la formation de liaisons hydrogène entre la DMF et les acides carboxyliques présents sur la porphyrine (**figure II-62**).

Le macrocycle métallé avec du Ni ($d_{\text{Ni-N}}$: 1,9 Å) présente une conformation de type selle de cheval avec deux pyrroles situés aux dessus du plan moyen formé par les 24 atomes du macrocycle (PMP) et deux autres étant situé en dessous. Le groupement diazènes situés en position *méso* sont complètement plans et les angles dièdres formés avec PMP sont de 51,8 et 47,8°. Les angles dièdres entre PMP et les groupements phényles portant les acides carboxyliques sont légèrement plus importants de 54,4 et 64,4°. La distance séparant les deux fonctions carbonyles des acides carboxyliques est de 19,6 Å. Enfin, les liaisons hydrogène s'établissant entre ces fonctions acides carboxyliques et des molécules de DMF (**figure II-62 liaisons bleues hachurées**, $d_{\text{O-O}}$: 2,5 Å) empêchent la formation d'une liaison de coordination pouvant s'établir entre l'acide carboxylique et l'atome de cobalt et donc empêche la formation d'un réseau de coordination.

D'autres essais de cristallisation ont également été réalisés en présence d'autres sels métalliques tels que $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. A ce jour, la formation de monocristaux n'a malheureusement pu être observée.

V.5. Conclusion.

Dans cette dernière partie, nous nous sommes intéressés à la formation de différents réseaux flexibles à partir de porphyrines présentant des groupements diazènes. Le but final était

de construire des réseaux moléculaires de géométries variées à partir des mêmes tectons élémentaires mais également de réaliser l'isomérisation d'un réseau préalablement formé

Dans ce but, cinq nouveaux tectons ont été synthétisés. Les macrocycles porphyriniques présentent en position *méso* soit des groupements coordinants (pyridine ou carboxylate), soit des groupements permettant la formation de liaisons hydrogène (phénol ou acide carboxylique). Ces différentes porphyrines portent également une fonction isomérisable de type diazène. Malheureusement, toutes les études d'isomérisation des tectons semblent indiquer que l'isomérisation d'une fonction diazène connectée directement ou par l'intermédiaire d'une triple liaison au macrocycle est compromise. Néanmoins, différents essais de cristallisation ont été réalisés à partir des tectons synthétisés afin de générer des polymères de coordination à l'état cristallin. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'identifier la formation de réseaux moléculaires à l'état cristallin et ce malgré les nombreux essais effectués (sels métalliques, concentration, température, etc.). Certains essais sont actuellement en cours.

Une perspective à ce travail serait la synthèse de tectons comportant des fonctions diazène dont le système électronique n'est pas conjugué au macrocycle porphyrinique. Deux exemples sont proposés (**figure II-63**).

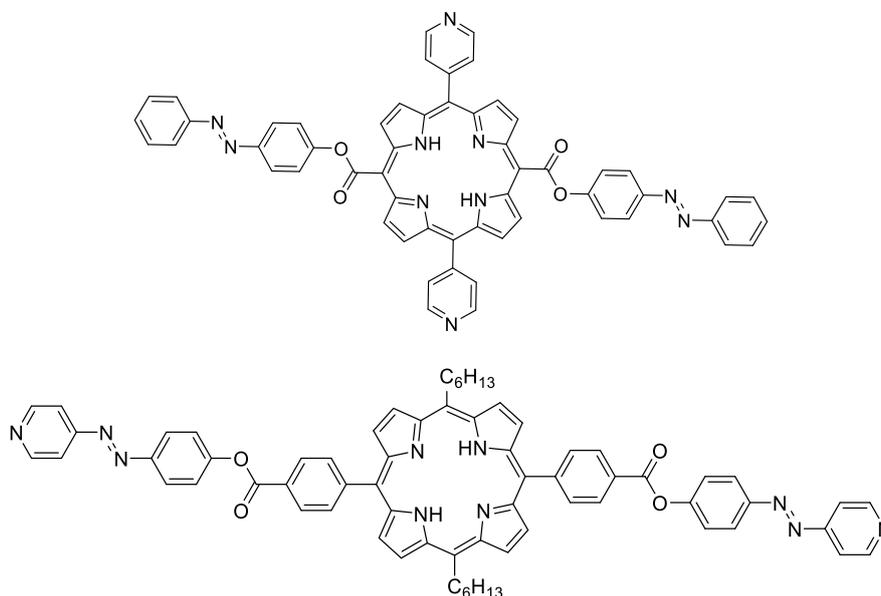


Figure II-63 : Exemples de tectons ciblés dont le groupement diazène n'est pas conjugué au macrocycle.

VI. Conclusion du Chapitre.

La formation de polymères cristallins à partir de porphyrines reste un défi intéressant dans la conception de matériaux fonctionnels. Dans ce chapitre, différentes porphyrines ont été fonctionnalisées par différents types de groupements coordinants ou donneurs de liaisons hydrogène.

Dans un premier temps, la fonctionnalisation de porphyrines par des groupements chiraux a permis la formation de deux réseaux de coordination chiraux de dimensionnalités différentes. En effet, la fonctionnalisation de la porphyrine par une pyridine conduit à un réseau monodimensionnel. La substitution des pyridines par des groupements éthynylpyridines permet la formation d'un réseau bidimensionnel de type grille. Les études de solvatation et désolvatation des réseaux 2D n'ont pas permis de montrer une possibilité d'application en séparation chirale.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la formation de réseaux de coordination à l'état cristallin. Le but était à terme de former des réseaux directionnels. Pour cette étude, différentes porphyrines ont été synthétisées. Ces porphyrines ont été substituées par des groupements coordinants de denticités et tailles différentes. La co-cristallisation de ces composés avec différents sels métalliques a permis la formation de différents polymères de coordination dont certains directionnels

Enfin, la formation de polymères cristallins « flexibles » a été étudiée. En substituant des porphyrines par des fonctions diazène isomérisables, de nouveaux tectons ont pu être synthétisés. Malheureusement, aucun n'a permis la formation de polymères de coordination cristallins et l'isomérisation de la fonction diazène dans ces tectons n'a pas pu être démontrée. Une perspective serait de revoir la conception de ces tectons par une modification de la connection entre la fonction diazène et la porphyrine.

Malgré les nombreuses possibilités de fonctionnalisation qu'offrent les porphyrines, la formation de réseaux cristallins reste fastidieuse et dépendante de nombreux facteurs qui ne sont pas nécessairement contrôlables et prévisibles. Cependant, de nombreux essais sont actuellement en cours pour l'obtention de polymères cristallins à partir des différents tectons synthétisés.

VII. Bibliographie.

1. L. Öhrström, *IUPAC recommendations*, 2013.
2. F. A. Paz, J. Klinowski, S. M. Vilela, J. P. Tome, J. A. Cavaleiro and J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1088-1110.
3. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469-472.
4. S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2607-2614.
5. Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5815-5840.
6. S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15967-15981.
7. B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962-5964.
8. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3606-3607.
9. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1151-1152.
10. O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401-10402.
11. C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton and A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 920-922.
12. S. B. Copp, S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1078-1079.
13. M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, A. Honda and S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2771-2775.
14. B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova and F. Wild, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 751-757.
15. N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933-969.
16. S. Dhers, H. L. C. Feltham and S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **296**, 24-44.
17. Z. Ni and R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12394-12395.
18. A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211-214.
19. W. J. Son, J. Kim, J. Kim and W. S. Ahn, *Chem. Commun.*, 2008, 6336-6338.
20. W. Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866.
21. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guilard and C. Stern, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1659-1713.
22. B. J. Burnett, P. M. Barron and W. Choe, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3839-3846.
23. M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.
24. X. S. Wang, M. Chrzanowski, C. Kim, W. Y. Gao, L. Wojtas, Y. S. Chen, X. Peter Zhang and S. Ma, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7173-7175.
25. K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 283-291.
26. W. Y. Gao, L. Wojtas and S. Ma, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5316-5318.
27. M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou and C.-D. Wu, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5318-5320.
28. H. J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 862-869.
29. S. Jin, H.-J. Son, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 955-958.

30. E. Deiters, V. Bulach, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 1508-1513.
31. F. Sguerra, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14683-14689.
32. E. Kuhn, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2008, 5104-5106.
33. E. Deiters, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, 2007, 4126-4131.
34. E. Deiters, V. Bulach and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2005, 3906-3908.
35. F. Sguerra, Thèse Université de Strasbourg, 2012.
36. E. Kühn, Thèse Université de Strasbourg, 2009.
37. H. Krupitsky, Z. Stein, I. Goldberg and C. Strouse, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1994, **18**, 177-192.
38. G. Yuan, C. Zhu, W. Xuan and Y. Cui, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 6428-6434.
39. Y. Peng, T. Gong and Y. Cui, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8253-8255.
40. X.-R. Hao, X.-L. Wang, C. Qin, Z.-M. Su, E.-B. Wang, Y.-Q. Lan and K.-Z. Shao, *Chem. Commun.*, 2007, 4620-4622.
41. M. Zhang, Z.-J. Pu, X.-L. Chen, X.-L. Gong, A.-X. Zhu and L.-M. Yuan, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5201-5203.
42. S. D. Lepore and Y. He, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8261-8263.
43. Z. Fang and B. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2311-2315.
44. H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Chirality*, 2008, **20**, 681-690.
45. C. Wang, T. Zhang and W. Lin, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1084-1104.
46. G. Pognon, J. A. Wytko and J. Weiss, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 785-788.
47. A. Jouaiti, M. W. Hosseini and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 2002, 1898-1899.
48. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2014.
49. C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16273-16278.
50. A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4217-4222.
51. R. Lyndon, K. Konstas, B. P. Ladewig, P. D. Southon, P. C. J. Kepert and M. R. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3695-3698.
52. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett and T. Friscic, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 3158-3164.
53. S. Henke, A. Schneemann and R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 5990-5996.
54. K. Nakagawa, D. Tanaka, S. Horike, S. Shimomura, M. Higuchi and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4258-4260.
55. D. Cunha, M. Ben Yahia, S. Hall, S. R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaïm, G. Maurin, P. Horcajada and C. Serre, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2767-2776.
56. Q. Chen, Z. Chang, W.-C. Song, H. Song, H.-B. Song, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11550-11553.
57. R. K. Das, A. Aijaz, M. K. Sharma, P. Lama and P. K. Bharadwaj, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6866-6872.
58. A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4139-4176.
59. F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot and C. Len, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 10105-10123.
60. P. Commins and M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 1611-1619.
61. W. A. Velema, M. C. Stuart, W. Szymanski and B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5001-5003.
62. T. Uemura, G. Washino, N. Yanai and S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 222-223.
63. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1847-1874.
64. G.S.Hartley, *Nature*, 1937, **140**, 281.
65. J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1**, 481-493.

66. A. Bianchi, E. Delgado-Pinar, E. García-España, C. Giorgi and F. Pina, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **260**, 156-215.
67. E. Toone, D. Gooden, T. Vo-Dinh and F. A. Bourke, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, 2010.
68. N. R. Ayyangar, S. N. Naik and K. V. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 7253-7256.
69. X.-G. Liu, Y.-Q. Feng, Y. Zhao, H.-L. Chen and X.-G. Li, *Dyes Pigm.*, 2007, **75**, 413-419.
70. S. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **121**, 48-53.
71. M. Autret, M. Le Plouzennec, C. Moinet and G. Simonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **0**, 1169-1170.
72. T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida, *Nature*, 2006, **440**, 512-515.
73. C. A. Hunter and L. D. Sarson, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 699-702.
74. T. Yamamura, A. Momotake and T. Arai, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 9219-9223.
75. A. D'Urso, M. E. Fragala and R. Purrello, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8165-8176.
76. B. Priewisch and K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2350-2352.
77. J. H. Harvey, B. K. Butler and D. Trauner, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 1661-1664.
78. E. Vulpe, Thèse Université de Strasbourg, 2015.

Chapitre III : Porphyrines et Assemblages Mésomorphes.

I. INTRODUCTION : LES CRISTAUX LIQUIDES.....	110
<i>I.1. Cristaux liquides thermotropes.....</i>	<i>110</i>
<i>I.2. Cristaux liquides lyotropes.....</i>	<i>112</i>
<i>I.3. Cristaux liquides supramoléculaires.....</i>	<i>112</i>
II. CARACTERISATION DES MESOPHASES.....	114
<i>II.1. Microscope polarisé à platine chauffante (POM).....</i>	<i>114</i>
<i>II.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....</i>	<i>115</i>
<i>II.3. Diffraction des Rayons X aux petits angles (SAXS).....</i>	<i>115</i>
III. MESOPHASE.....	115
<i>III.1. Porphyrines et cristaux liquides.....</i>	<i>115</i>
<i>III.2. Mésophases photo-commutables.....</i>	<i>120</i>
IV. PROJET.....	121
<i>IV.1. Tectons Ciblés.....</i>	<i>121</i>
<i>IV.2. Synthèse.....</i>	<i>123</i>
<i>IV.3. Caractérisation des mésophases obtenues.....</i>	<i>124</i>
IV.3.a. Porphyrines comportant des chaînes aliphatiques en position <i>méso</i> (T13 et T14).....	124
IV.3.b. Porphyrines portant des groupements phényles en position <i>méso</i> (T15 et T16).....	126
V. MESOGENES FLEXIBLES.....	129
<i>V.1. Porphyrines Mésogènes flexibles.....</i>	<i>129</i>
V.1.a. Synthèse.....	130
V.1.b. Etudes d'isomérisation.....	130
<i>V.2. Caractérisation des mésophases obtenues.....</i>	<i>131</i>
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	131
VII. BIBLIOGRAPHIE.....	133

L'état cristallin est marqué par une organisation périodique des constituants du cristal dans les trois directions de l'espace (voir chapitre 2). Le passage de cet état solide à un état liquide plus désordonné correspond à la rupture des interactions intermoléculaires due à l'augmentation de l'agitation thermique sous l'effet de la chaleur. Il arrive cependant que certains matériaux présentent une ou plusieurs phases intermédiaires correspondantes à une rupture partielle des interactions intermoléculaires. Ces phases nommées mésophases ou cristal-liquide correspondent au maintien d'un ordre directionnel et positionnel partiel¹ (**figure III-1**).

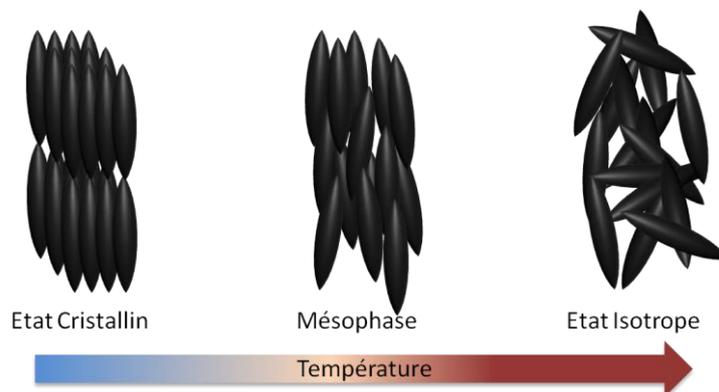


Figure III-1 : Représentation du passage d'un état cristallin à une phase mésomorphe puis à un état liquide.

I. Introduction : Les Cristaux Liquides.

Découvert par Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann en 1888², les cristaux liquides sont formés de molécules anisotropes nommées mésogènes. Les interactions entre ces molécules permettent la formation d'assemblages plus ou moins organisés conduisant à la formation de liquides anisotropes ou mésophases.

On distingue deux classes importantes de mésophases. Les mésophases dont la formation dépend de la température seront appelées cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes sont ceux pour lesquels la formation de mésophases est dépendante de la concentration et du solvant en plus de la température.³

I.1. Cristaux liquides thermotropes.

Les mésophases thermotropes sont constituées principalement de mésogènes pouvant être différenciés en deux catégories. En premier, les mésogènes calamitiques composés d'un corps rigide et d'une « queue » flexible (**figure III-2 (a)**). Ces molécules en forme de bâtonnets forment plutôt des mésophases de type nématiques, cholestériques ou smectiques.^{3,4} On pourra également distinguer les mésogènes discotiques qui sont également composés d'un corps rigide

plat entouré de chaînes flexibles (**figure III-2 (b)**). Ces molécules en forme de disques forment plutôt des phases nématiques ou colonnaires.^{5, 6}

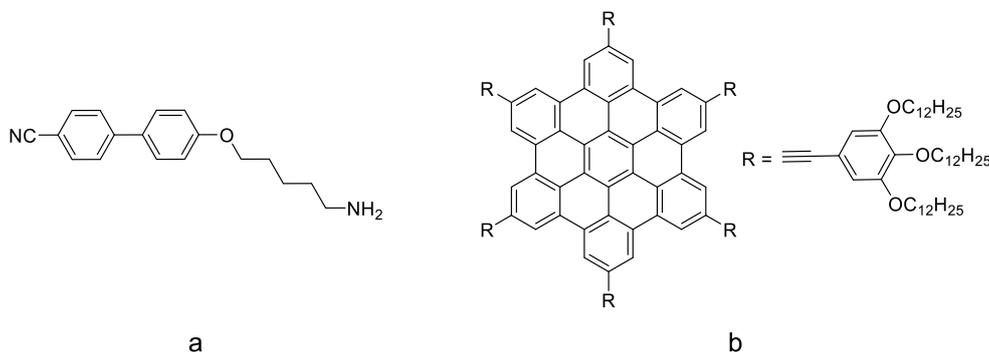


Figure III-2 : Exemple d'un mésogène calamitique⁴ (a) et d'un mésogène discotique⁷ (b).

Les mésophases sont différenciées par leur degré d'organisation (**figure III-3**). La phase nématique est caractérisée par un haut degré d'organisation directionnelle mais un faible degré d'organisation translationnelle (**figure III-3 (a)**). C'est la moins ordonnée des mésophases puisqu'elle correspond simplement à un alignement parallèle des molécules. La phase smectique est plus organisée, les mésogènes sont organisés de façon parallèle en couche bidimensionnelle d'épaisseur d'environ une molécule et régulièrement espacées (**figure III-3 (b) et (c)**). Les faibles interactions entre couches, permettent un glissement facile des couches les unes par rapport aux autres. Ainsi, suivant le degré d'organisation dans les couches et entre les couches jusqu'à douze types de phases smectiques différentes peuvent être obtenues. Généralement, en chauffant, on passera d'une phase smectique plus ordonnée à une phase de moins en moins ordonnée.

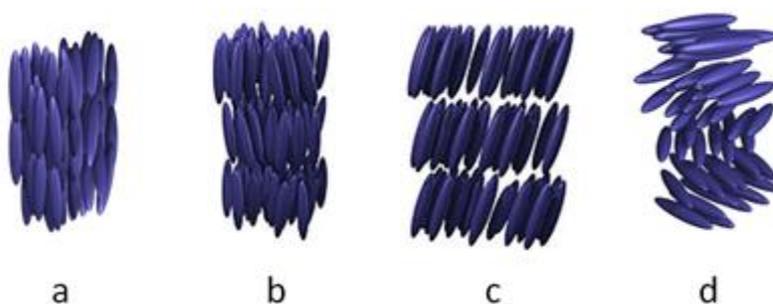


Figure III-3 : Représentation schématique des phases nématique (a), smectique A (b), smectique C (c) et cholestérique (d). Les bâtonnets bleus représentent les mésogènes calamitiques.

L'utilisation de mésogènes chiraux permet la formation de mésophases cholestériques (**figure III-3 (d)**). Ce type de mésophase montre une hélicité marquée par un pas d'hélice compris entre 200 et 2000 nm, ce qui la rend optiquement active.

Les molécules discotiques en plus de l'arrangement nématique peuvent s'arranger en phases colonnaires. Ces mésophases consistent en l'empilement des molécules plus ou moins parallèle les unes sur les autres pour former des colonnes espacées de manière régulière. Ces colonnes sont en interactions pour former un arrangement bidimensionnel qui peut être de type hexagonal, rectangulaire, oblique, etc. (**figure III-4**).⁶ Les molécules discotiques ne présentent souvent qu'un seul type de mésophase.

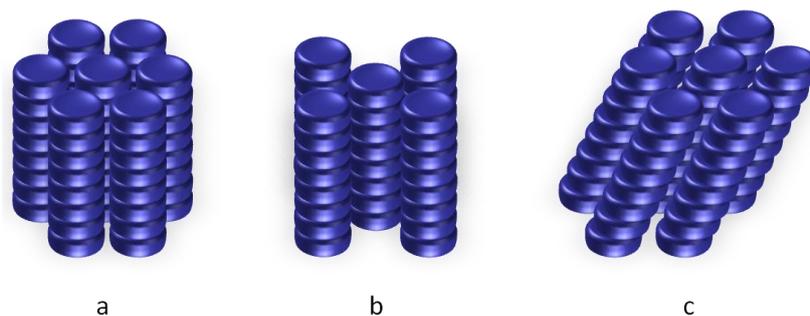


Figure III-4 : Représentation schématique des phases colonnaire hexagonale (a), rectangulaire (b), et obliques (c). Les disques bleus représentent les mésogènes discotiques.

I.2. Cristaux liquides lyotropes.

Les cristaux liquides lyotropes sont composés de deux ou plusieurs composants. Généralement d'un mésogène amphiphile composé d'une ou plusieurs queues hydrophobes et d'une tête hydrophile ainsi que d'un solvant principalement de l'eau. Suivant la concentration des mésogènes, la température et le solvant, des agrégats de mésogènes sont formés. Ces agrégats peuvent être simples (micelles, vésicules, micro-tubes, bicouches, etc.) ou plus ordonnés (hexagonale, lamellaire, cubique, etc.) (**figure III-5**).⁸

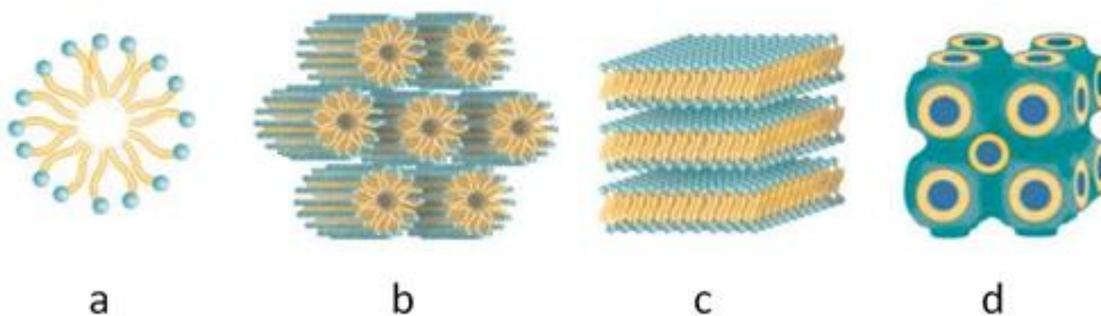


Figure III-5 : Représentation des principales mésophases lyotropiques : micelle (a), hexagonale (b), lamellaire (c) et cubique (d).

I.3. Cristaux liquides supramoléculaires.

Des assemblages supramoléculaires peuvent également présenter des propriétés de type cristal-liquide et certains tectons ne présentant pas de propriétés mésophasiques peuvent, une

fois assemblée, présenter de telles propriétés. Un des premiers exemples d'assemblage supramoléculaire de ce type est décrit par le groupe de Lehn.⁹ L'assemblage formé au travers de liaisons hydrogène entre de la 2,6-diaminopyridines (**P**) et de l'uracile (**U**) portant tous deux de longues chaînes aliphatiques permet la formation d'une mésophase de type colonnaire hexagonale (**figure III-6**) alors que les deux tectons seuls ne montrent aucune propriété particulière.

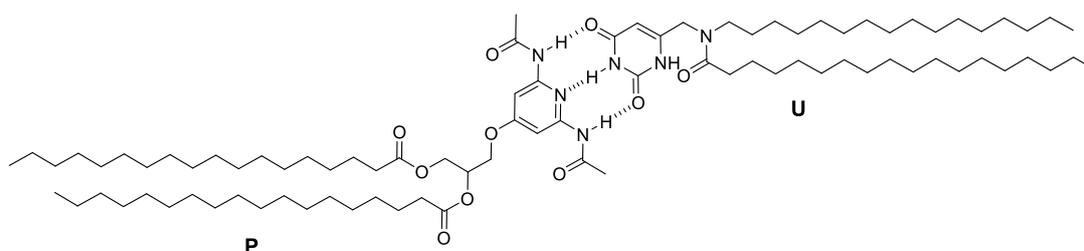


Figure III-6 : Représentation de la supra-molécule obtenue par l'assemblage de P et U.

La formation de mésophase est également possible à partir de polymères supramoléculaires. Spada *et al.* ont ainsi réalisé la synthèse d'un polymère supramoléculaire basé sur l'auto-assemblage, par des liaisons hydrogène, de dérivés d'acide guanylique (**G**) (**figure III-7**).^{10, 11} Le polymère ainsi formé conduit à la formation d'une mésophase de type smectique.

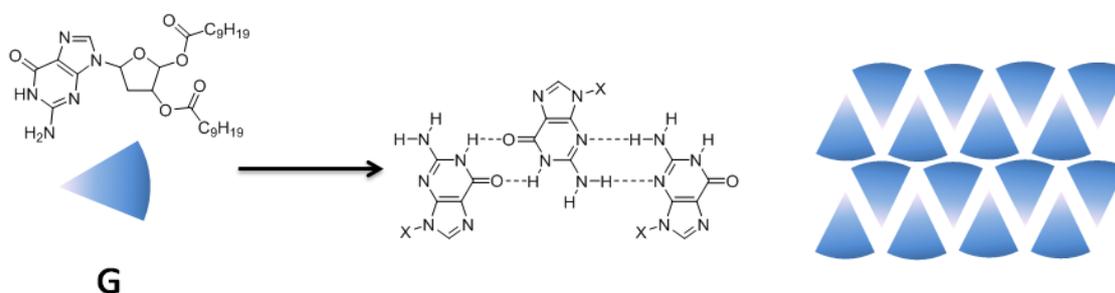


Figure III-7 : Représentation de la formation du polymère supramoléculaire obtenu à partir de G.

La possibilité de complexer des ions par **G** permet d'envisager un autre type d'assemblage supramoléculaire. L'ajout d'un sel de potassium entraîne la formation d'un quadrimère cyclique grâce à l'effet de matrice du cation K^+ . Les mésogènes ainsi formés s'assemblent en colonnes pour générer une mésophase de type colonnaire hexagonale (**figure III-8**).¹²

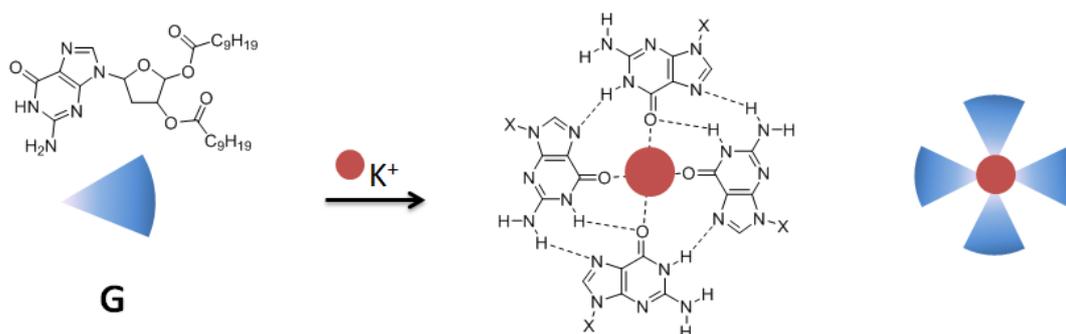


Figure III-8 : Représentation de la formation du quadrimère obtenu à partir de G et K^+ .

Au laboratoire, la synthèse de polymère supramoléculaire présentant des propriétés de cristal-liquide a également été étudiée.¹³

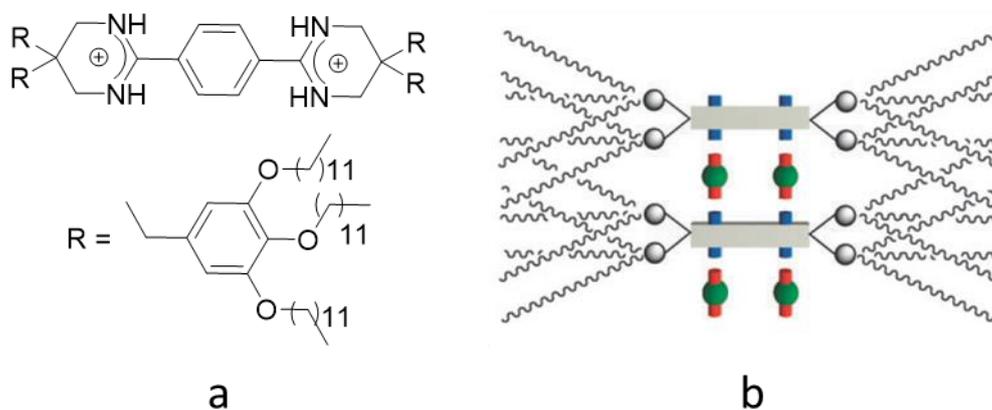


Figure III-9 : Représentation du tecton bis-amidinium (a) et du polymère obtenu avec $KAg(CN)_2$.

Pierre Dechambenoit a ainsi pu montrer que l'assemblage d'un tecton bis-amidinium (**figure III-9 (a)**) avec $KAg(CN)_2$ permettait la formation d'un polymère luminescent basée sur la liaison hydrogène (**figure III-9 (b)**). De façon intéressante, le tecton seul montre la formation d'une mésophase colonnaire rectangulaire à 12 °C. Alors que l'assemblage montre la formation d'une mésophase de type colonnaire hexagonale à une température beaucoup plus importante (60 °C).

II. Caractérisation des mésophases.

Différentes techniques permettent de caractériser les mésophases.

II.1. Microscope polarisé à platine chauffante (POM).

Cette technique est la première employée pour la caractérisation des mésophases. Du fait de la biréfringence des cristaux-liquides, les mésophases sont observables sous lumière polarisée. Suivant la texture obtenue il est possible de déterminer le type de mésophase formée (**figure III-10**).



Figure III-10 : Photographie POM de différentes mésophases.

II.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Complémentaire de l'analyse par POM, elle permet de déterminer l'enthalpie des transitions de phase. Généralement les variations de l'enthalpie sont importantes lors de la transformation isotrope et plus faibles lors des transitions entre mésophases. Cette technique permet également de détecter des transitions non visibles par microscopie optique.

II.3. Diffraction des Rayons X aux petits angles (SAXS).

Du fait de l'organisation à courte distance des mésogènes dans les cristaux liquides, la diffraction des rayons X aux petits angles peut être utilisée pour l'analyse de ces derniers. Cette technique, très puissante, permet d'obtenir des informations structurales et les caractéristiques géométriques des mésophases formées. Par exemple pour une mésophase smectique, elle permet de déterminer les distances entre les couches ou au sein d'une couche ou encore l'angle de déplacement des couches les unes par rapport aux autres.

III. Mésophase.

III.1. Porphyries et cristaux liquides

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques rigides. En profitant de la possibilité de fonctionnalisation des positions *méso* ou des positions β -pyrroliques par des longues chaînes aliphatiques ainsi que des propriétés d'empilement par π -stacking de ces composés (voir introduction générale), il est possible de générer des mésogènes de type discotique formant des mésophases de type colonnaire. La littérature présente de nombreux exemples de porphyrines mésogènes, le type de mésophase obtenu n'est quant à lui pas toujours bien défini.¹⁴

La première porphyrine présentant ce type de propriétés a été reportée par Goodby en 1980.¹⁵ Cette uro-porphyrine de type I comporte deux chaînes aliphatiques de taille différentes substituant les positions β -pyrroliques (**figure III-11 (a)**).

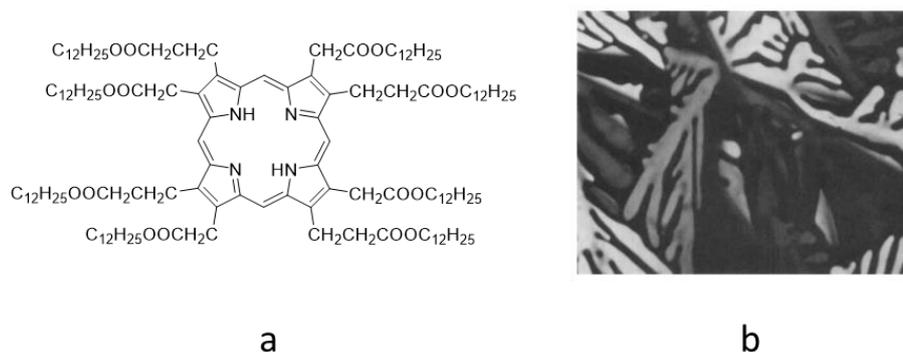


Figure III-11 : Représentation de la porphyrine synthétisée par Goodby (a) et de la mésophase obtenue (b).¹⁵

Cette porphyrine montre la formation d'une mésophase sur un très petit intervalle de température (entre 96.7 et 96.8°C) et n'a pas pu être caractérisée à ce jour. Néanmoins, elle présente les caractéristiques d'une mésophase obtenue par des mésogènes discotiques.

Plus récemment, Seddon *et al.* ont réalisé la synthèse de plusieurs dérivés porphyriniques ainsi que leurs complexes métallés au zinc, substitués en position β -pyrroliques par des longues chaînes aliphatiques à 8, 10 ou 12 atomes de carbone¹⁶ (figure III-12 (a)). Les porphyrines C₈, C₁₀ et C₁₂ ne présentent pas de formation de mésophases et passent directement de l'état solide à l'état liquide. Les complexes métallés au zinc montrent quant à eux la formation d'une ou plusieurs mésophases de type colonnaire rectangulaire (Col_r) de type (C2/m) (figure III-12 (b-d)).

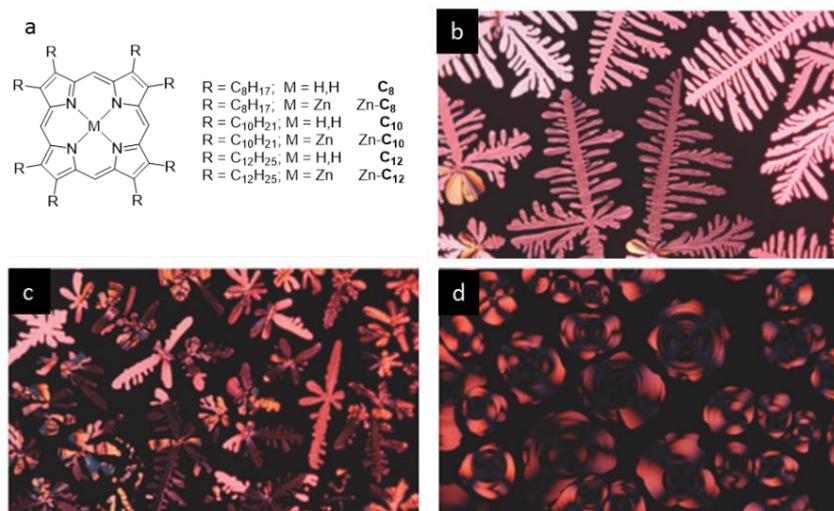


Figure III-12 : Représentation des porphyrines étudiées (a) et texture optique de Zn-C₈ (b), Zn-C₁₀ (c) et Zn-C₁₂ (d).¹⁶

Le zinc stabilise le compactage des macrocycles par des interactions électrostatiques entre le nuage π chargé négativement et le métal chargé positivement.¹⁷ L'assemblage des porphyrines en colonne est donc plus stable et cette stabilité entraîne la formation de

mésophases assez stables pour être observées. La taille des chaînes aliphatiques joue également un rôle important. En effet, le nombre de mésophases observé diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes aliphatiques. Zn-C₈ présentant trois mésophases de type Col_r (à 172.5, 180.8 et 220.4 °C), Zn-C₁₀ plus que deux (à 145.6 et 182.3 °C) et Zn-C₁₂ une seule (à 24.5°C).

La fonctionnalisation des porphyrines peut également être effectuée sur les positions *méso*. Pour ce type d'étude, la majorité des exemples dans la littérature, utilise des dérivés de tétraphénylporphyrine de symétrie A₄ principalement pour des raisons de synthèses plus aisées.¹⁴ Les principaux exemples montrent la fonctionnalisation des groupements phényles par des chaînes alkoxy ou aliphatiques.

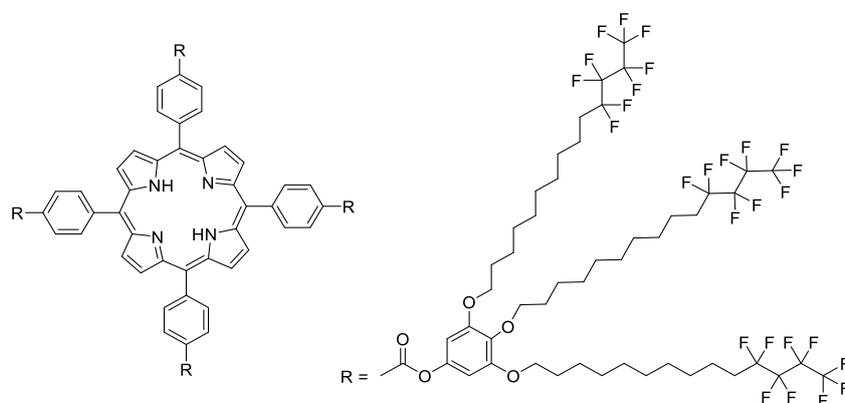


Figure III-13 : Porphyrine synthétisée par Li *et al.*

Récemment, Li *et al.* ont montré la formation d'une mésophase de type colonnaire hexagonale à température ambiante à partir d'une porphyrine comportant des groupements pyrogallates partiellement perfluorés (**figure III-13**).¹⁸ Les chaînes partiellement perfluorées présentent moins d'interactions entre elles du fait des atomes de fluor. Elles réduisent donc les interactions entre colonnes.

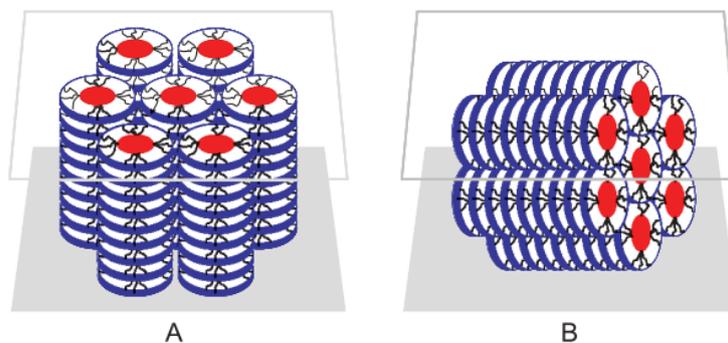


Figure III-14 : Représentation de l'alignement homéotrope (a) et homogène (b).¹⁸

Le dépôt de cette mésophase sur une cellule en verre montre la formation d'un alignement homéotrope (**figure III-14 (a)**). Ce type d'alignement est utilisé dans les cellules photovoltaïques ou l'éclairage avec des diodes électroluminescentes. Cet alignement peut être déplacé vers un alignement parallèle ou homogène (**figure III-14 (b)**) par simple cisaillement mécanique. Ce type d'alignement trouve son utilité dans les transistors à effet de champs.

La possibilité de pouvoir fusionner les macrocycles entre eux permet d'imaginer des mésogènes de tailles conséquentes. Le plus gros mésogène présent dans la littérature provient des travaux du groupe de Aida.¹⁹ En fusionnant des porphyrines métallées au zinc portant sur les positions *méso* des groupements pyrogallates plusieurs mésogènes à trois (**3P_{Zn}**), quatre (**4P_{Zn}**) ou cinq (**5P_{Zn}**) macrocycles porphyriniques ont pu être formés. Celui comportant cinq porphyrines compte 12 groupements pyrogallates (**5P_{Zn}**) et est le plus grand mésogène décrit dans la littérature (**figure III-15**).

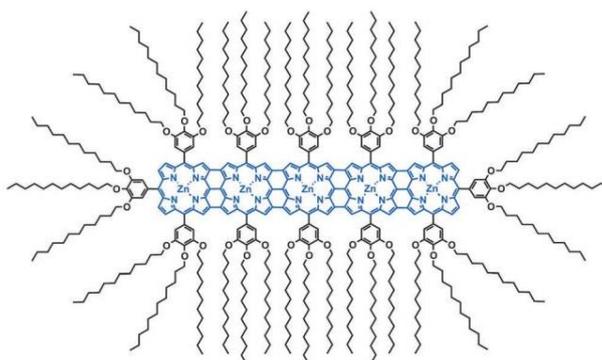


Figure III-15 : Représentation du mésogène 5P_{Zn} développé par le groupe d'Aida.¹⁹

La possibilité de fusionner cinq macrocycles porphyriniques permet d'augmenter fortement les interactions π entre macrocycles et d'obtenir des mésophases stables malgré la présence des nombreux groupes pyrogallates qui entraîne une importante gêne stérique dans les colonnes. Le mésogène **5P_{Zn}** montre la formation de deux mésophases de type colonnaire oblique entre 40 et 240 °C.

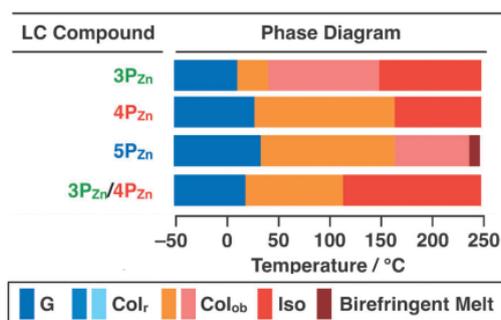


Figure III-16 : Profil de formation des mésophases de 3P_{Zn}, 4P_{Zn} et 5P_{Zn} ainsi que du mélange 3P_{Zn}/4P_{Zn}.¹⁹

De façon intéressante, le fait de mélanger les différents mésogènes $3P_{Zn}$ ou $4P_{Zn}$ de façon équimolaire permet de moduler les températures de transitions des mésophases par rapport aux mésophases formées par les mésogènes seuls (**figure III-16**).

Enfin, l'utilisation de complexes sandwichs à deux ou trois « étages » est également possible. Les porphyrines peuvent générer des complexes de type sandwich assez stables, Kimura *et al.* ont ainsi mis au point la synthèse de complexe de césium bis- ou tris-porphyriniques à partir d'une porphyrine *trans* A_2B_2 : la bis(3,4-dialkoxyphényl)porphyrine (**figure III-17**).²⁰

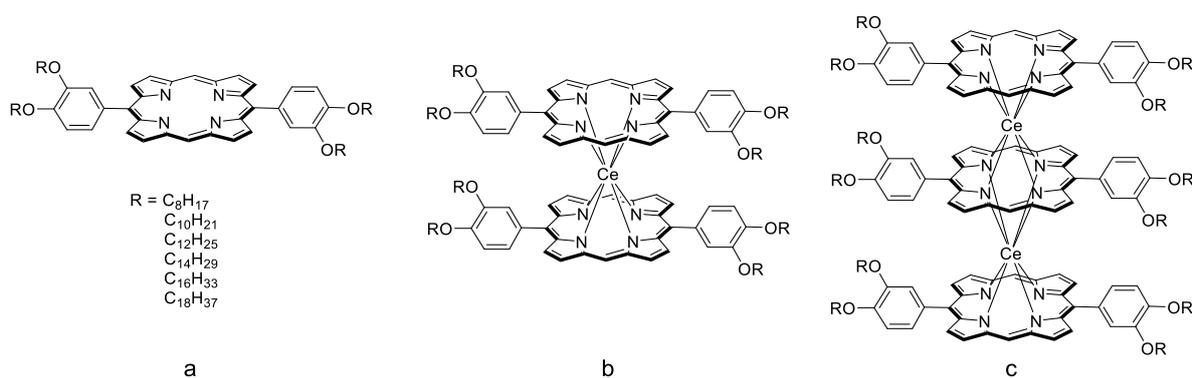


Figure III-17 : Représentation de la bis(3,4-dialkoxyphényl)porphyrine (a) et de ces complexes bi- (b) et tris-porphyriniques de césium synthétisés par Kimura.

Les porphyrines non métallées ainsi que les dimères montrent la formation de mésophases de type discotique lamellaire. L'ajout d'une troisième porphyrine entraîne la formation de mésophases de type colonnaire. L'utilisation de porphyrines de symétrie A_4 , tétra-substituées en position *méso* par le même type de groupement montre un caractère très proche de celui de la porphyrine di-substituée. La principale différence est que le dimère ne présente plus une mésophase discotique lamellaire mais colonnaire. Ainsi, le nombre de chaînes aliphatiques décorant le macrocycle (porphyrine ou complexe) est un critère important dans le type de mésophase formée. Une mésophase colonnaire est obtenue pour un nombre de chaîne aliphatique supérieur à douze présent sur le mésogène.

Bien que la littérature présente de nombreux exemples de mésogènes porphyriniques, la formation de mésophases reste liée à la combinaison d'interactions entre les porphyrines au sein d'une même colonne mais également entre colonnes. Des interactions trop faibles entraînent le passage rapide à l'état lyotrope et des interactions trop fortes tendent à passer directement vers un état cristallin au profil de la formation d'une mésophase. La force de ces

interactions étant difficilement prévisible, la formation d'une mésophase reste hypothétique même si la conception du mésogène est réalisée avec le plus grand soin.

III.2. Mésophases photo-commutables.

L'étude de mésophases photo-commutables fait l'objet de nombreuses études. Au milieu des années 90, Ikeda a ainsi pu montrer la formation de mésophases nématiques photo-commutables à partir de dérivés d'azobenzène (**figure III-18 (a)**).²¹

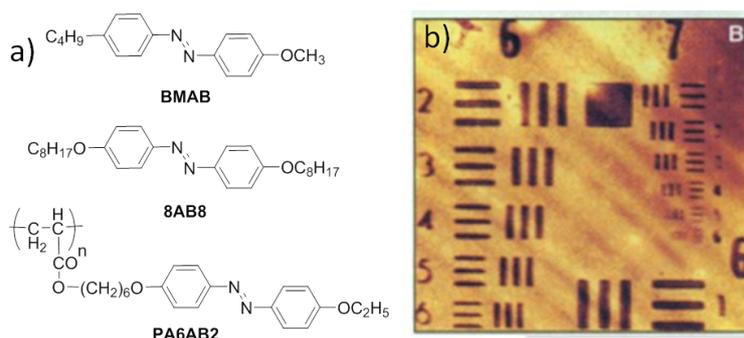


Figure III-18 : Composés développés par Tsutsumi (a) et image stockée réalisée à partir de PA6AB2 (b) (les parties foncées correspondent aux parties irradiées).

A partir du polymère (**PA6AB2**), un film a pu être formé. Ce film, une fois couvert d'un pochoir, a été irradié. L'image obtenue a pu être conservée plusieurs mois grâce au maintien des parties irradiées dans des conditions contrôlées en température et de lumière (**figure III-18 (b)**). Plus récemment le groupe d'Asha s'est également intéressé à la formation de mésophases photo-isomérisables.²²

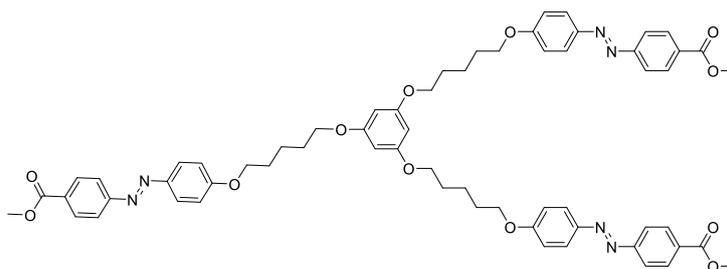


Figure III-19 : Représentation du mésogène T3star5.

Ainsi, par exemple **T3star5** (**figure III-19**) montre la formation d'une phase smectique autour de 188 °C (**figure III-20 (1a)**). Cette mésophase transite par irradiation ($\approx 2s$) vers une phase isotrope observable par une perte de biréfringence et donc la perte d'image en POM (**figure III-20 (1b)**). Directement après avoir retiré la source d'irradiation, la mésophase se reforme (**figure III-20 (1c et d)**).

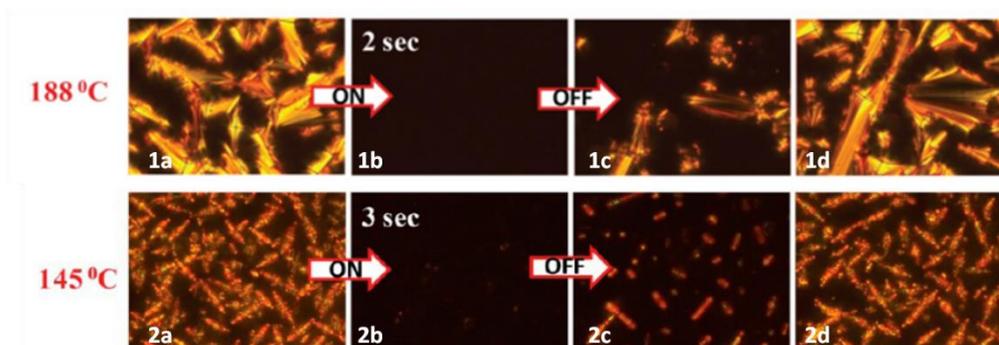


Figure III-20 : Images polarisées montrant la photo-commutation d'une mésophase de T3star5 (en haut) et de HBT3S5TEG (en bas) par irradiation UV.

La polymérisation de **T3star5** avec du tétraéthylène glycol en présence d'oxyde de titane permet la formation d'un polymère par trans-estérification (**HBT3S5TEG**). Ce polymère montre également la formation d'une mésophase de type smectique à une température moindre (145 °C) (**figure III-20 (2a)**). A nouveau, l'irradiation de cette mésophase pendant 3 secondes permet de transiter vers la phase isotrope (**figure III-20 (2b)**). L'arrêt de l'irradiation provoque la formation de la mésophase de façon immédiate (**figure III-20 (2c et 2d)**).

IV. Projet.

Pour ces travaux, nous avons ciblé différentes porphyrines *trans* A₂B₂ fonctionnalisées en positions *méso* par des groupements de type pyrogallate ou des chaînes aliphatiques. Le but est, dans un premier temps, d'identifier une porphyrine conduisant à la formation d'une mésophase. Puis dans un second temps, de fonctionnaliser cette porphyrine par des groupements diazènes. L'introduction de tels groupements devrait permettre la formation de mésophases dont les propriétés pourraient être contrôlées par irradiation UV (**figure III-21**).



Figure III-21 : Schéma présentant le contrôle de la formation d'une mésophase par un stimulus UV.

IV.1. Tectons Ciblés.

Quatre porphyrines et leurs complexes métallés au zinc ont, dans un premier temps, été ciblés (**figure III-22**).

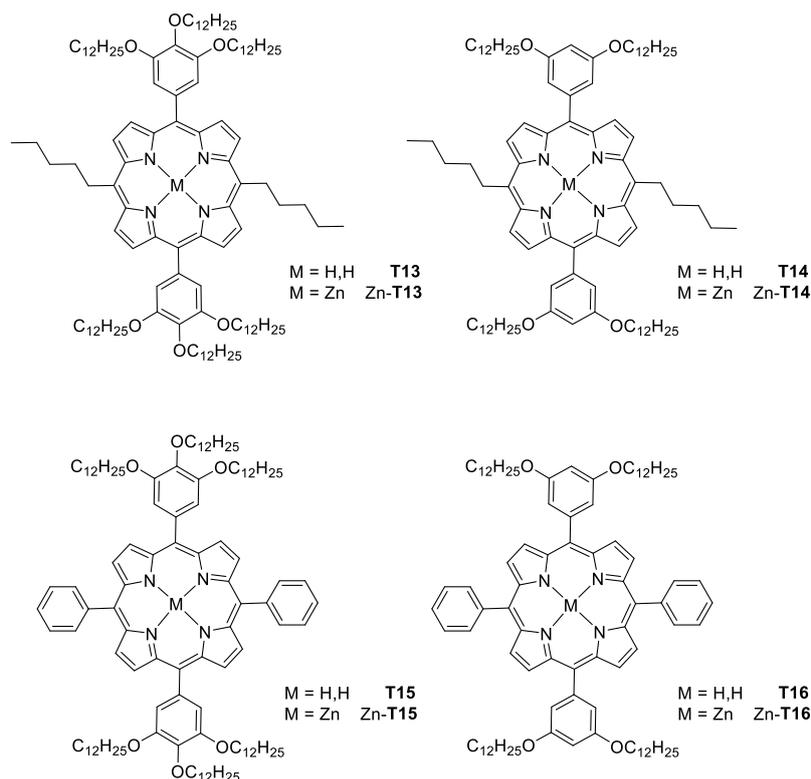


Figure III-22 : Porphyrines ciblées pour la formation de mésophase.

Ces porphyrines sont différenciées par le nombre de chaînes aliphatiques présentes sur les positions *més*o ainsi que sur les groupements pyrogallates. En augmentant le nombre de chaînes, les interactions entre colonnes devraient augmenter et ainsi influencer la formation de la mésophase ainsi que la température de transition des mésophases.

Le premier tecton **T13** comporte deux chaînes aliphatiques à cinq carbones ainsi que trois chaînes en C₁₂ sur les deux groupes pyrogallates. Le deuxième tecton **T14** comporte seulement deux chaînes en C₁₂ en position *méta* sur les groupements pyrogallates. Cette transformation devrait entraîner une diminution des interactions entre les colonnes de mésogène. La substitution des chaînes aliphatiques C₅ par des groupements phényles sur les porphyrines **T15** et **T16** doit permettre de rigidifier les tectons et également de diminuer les interactions entre colonnes.

La métallation des différentes porphyrines par du zinc (Zn-**T13**, Zn-**T14**, Zn-**T15** et Zn-**T16**) devrait augmenter les interactions entre porphyrines au sein d'une même colonne. Le zinc pouvant accepter un ou deux ligands supplémentaires en position axiale, l'introduction de ce type de métal permet également de pouvoir cibler la formation de complexes sandwichs ou de polymères de coordination grâce à l'utilisation de différents ligands bidentés.

IV.2. Synthèse.

La stratégie de synthèse des différents tectons est basée sur des réactions de couplage de Suzuki. La première étape consiste en la synthèse des esters boroniques : ester pinacolique de l'acide 3,4,5-tridodecyloxyphényl boronique (**34**) et l'ester pinacolique de l'acide 3,5-didodecyloxyphényl boronique (**35**) selon les procédures décrites (**figure III-23**).²³⁻²⁵

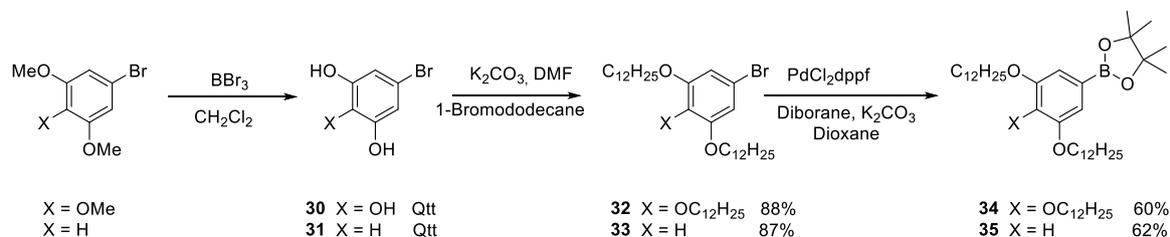


Figure III-23 : Synthèse des esters boroniques **20** et **21**

L'étape suivante consiste en la synthèse des porphyrines **T13** et **T14** à partir de la porphyrine dibromée **3** décrite dans le premier chapitre. Une réaction de Suzuki en présence des composés **34** ou **35** permettent l'obtention des porphyrines **T13** et **T14** respectivement. Une métallation quantitative à l'aide d'acétate de zinc permet la formation des complexes Zn-**T13** et Zn-**T14** (**figure III-24**).

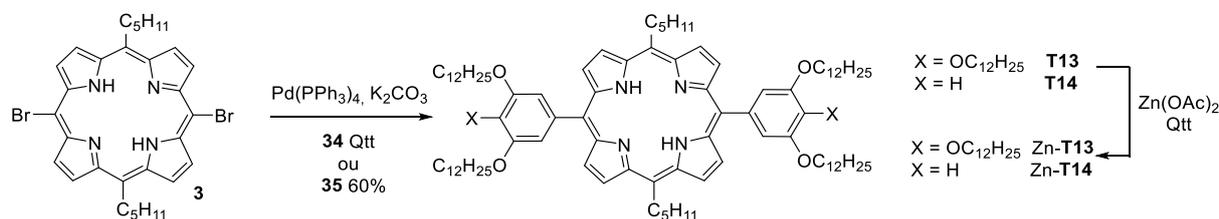


Figure III-24 : Synthèse des porphyrines **T13** et **T14** ainsi des Zn-**T13** et Zn-**T14**.

L'accès aux porphyrines **T15** et **T16** a également été réalisé en suivant une voie de synthèse analogue avec pour précurseur la 5,15-dibromo-10,20-diphénylporphyrine (**37**) dont la synthèse est effectuée à partir de la 5,15-diphénylporphyrine (**36**) synthétisée selon la procédure décrite par Arnaut.²⁶ A nouveau, un couplage de Suzuki avec **34** ou **35** permet l'obtention des porphyrines **T15** et **T16** respectivement. Une métallation quantitative à l'aide d'acétate de zinc permet la formation des complexes Zn-**T15** et Zn-**T16** (**figure III-25**).

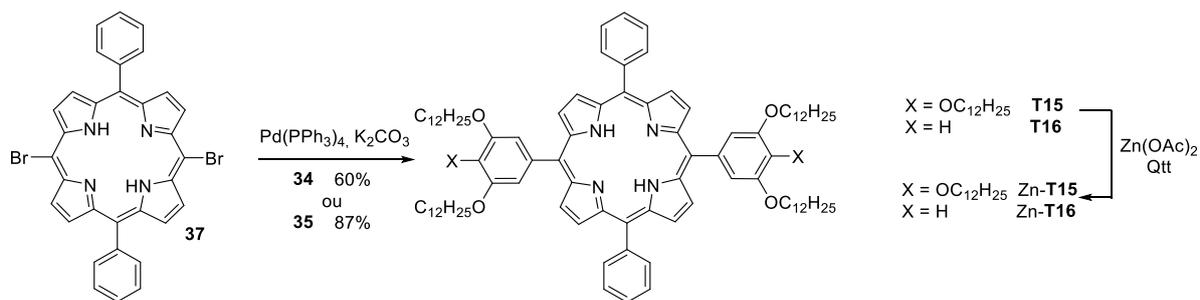


Figure III-25 : Synthèse des porphyrines T15, T16 et des complexes Zn-T15 et Zn-T16.

IV.3. Caractérisation des mésophases obtenues.

La caractérisation des mésophases obtenues a été réalisée en collaboration avec Benoit Heinrich et le Dr. Bertrand Donnio à l'Institut de Chimie et Physique des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg.

IV.3.a. Porphyrines comportant des chaînes aliphatiques en position *méso* (T13 et T14).

L'analyse DSC montre que la porphyrine T13 passe directement de l'état solide à l'état isotrope à 70 °C. Les différentes bandes larges situées à 25 °C et 52 °C correspondent à une transition dû à un réarrangement au sein d'une même phase cristalline. En refroidissant, l'état cristallin est retrouvé à une température d'environ 40 °C. Ceci est confirmé par l'analyse DRX qui montre la perte complète de l'état cristallin à 85 °C, la descente en température montre la formation d'un diffractogramme correspondant à l'état cristallin de départ (figure III-26).

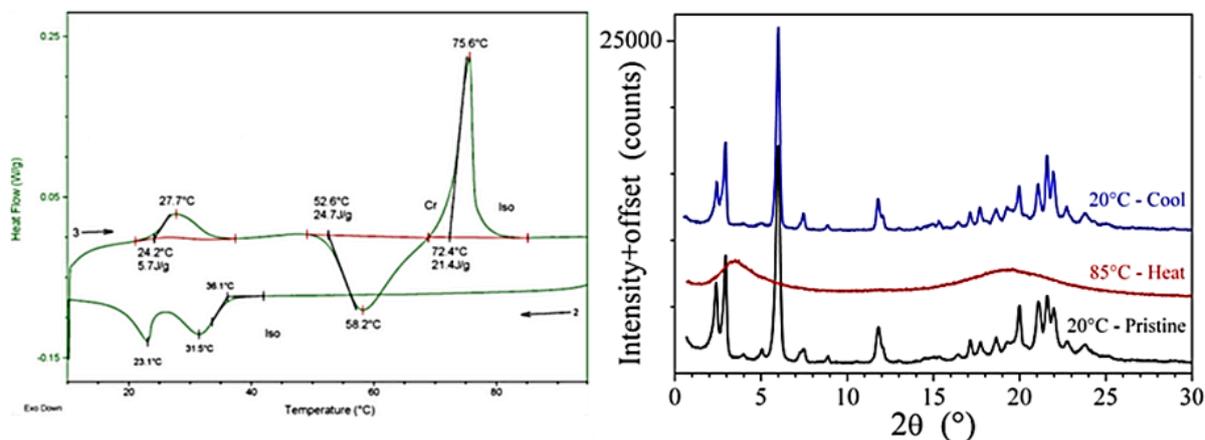


Figure III-26 : Diagramme DSC (à gauche) et diffractogramme RX (à droite) du composé T13.

Le complexe Zn-T13 ne forme pas non plus de mésophase. Le profil DSC révèle deux phases cristallines différentes dont la transition se fait à 45 °C, la phase isotrope apparaît quant à elle après 80 °C. Le retour en température s'accompagne de la formation des deux phases cristalline à environ 70 °C et 30 °C (figure III-27).

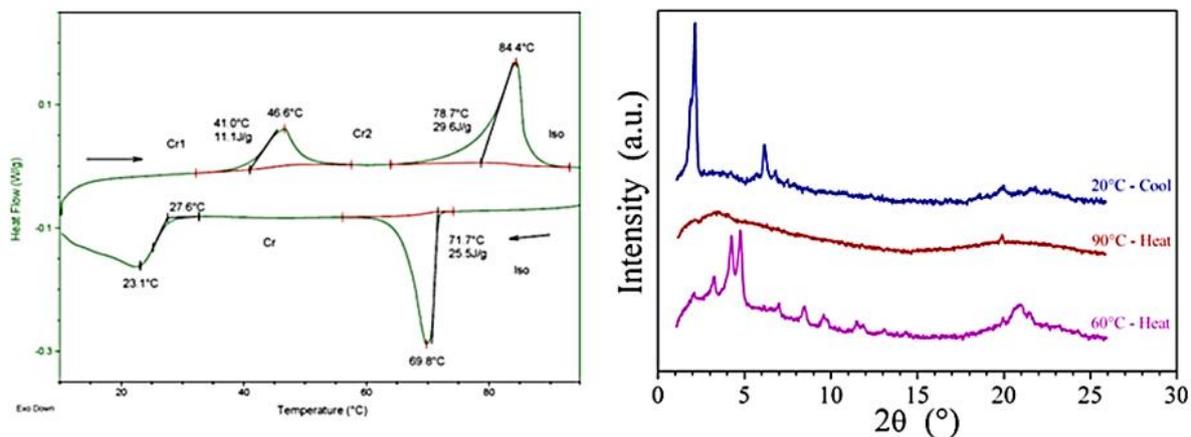


Figure III-27 : Diagramme DSC (à gauche) et diffractogramme RX (à droite) du composé Zn-T13.

La porphyrine **T14** et son complexe Zn-**T14** ne montrent pas la formation de phase cristal-liquide (figure III-28).

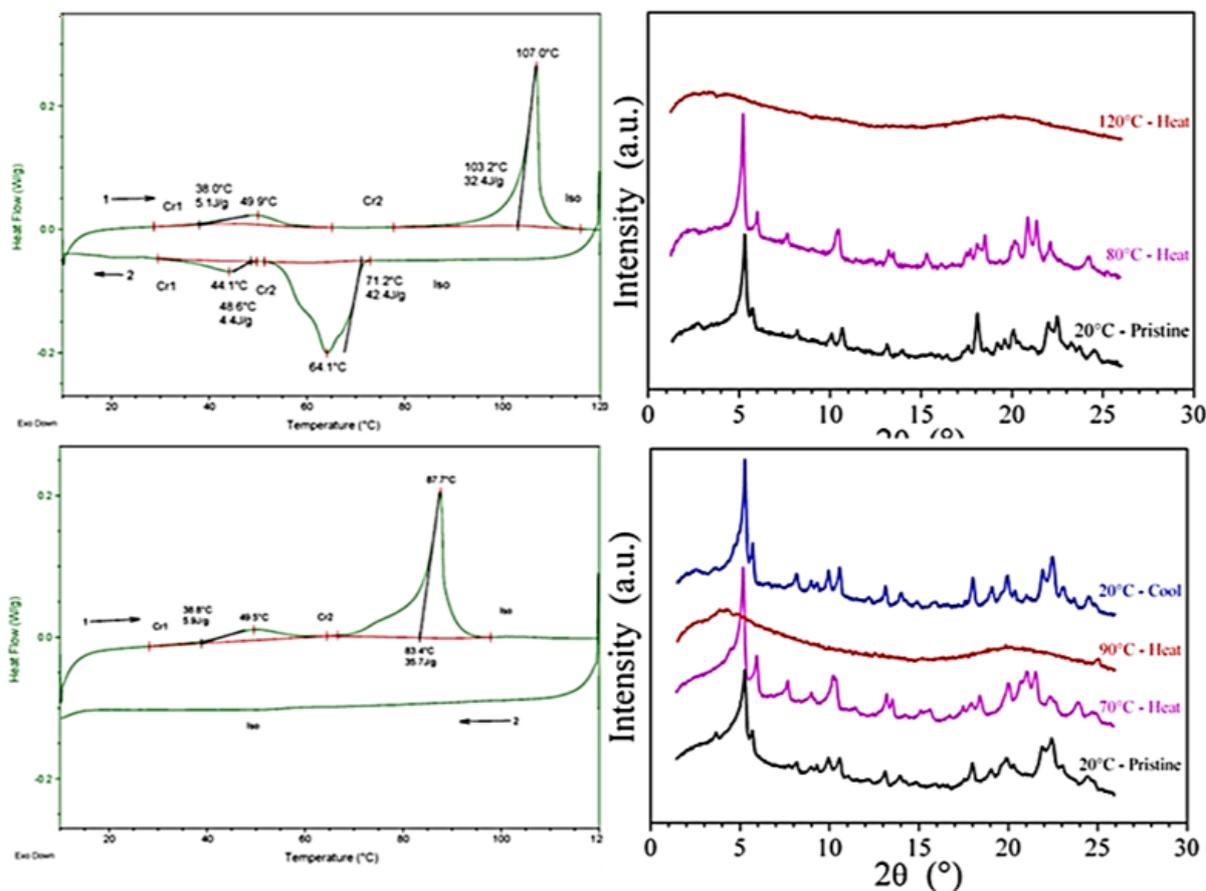


Figure III-28 : Diagrammes DSC (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) du composé **T14** (en haut) et Zn-**T14** (en bas).

Les deux composés présentent également deux phases cristallines dont la transition s'effectue autour de 45 °C avant d'atteindre l'état liquide à 105 °C pour **T14** et à 40 °C pour Zn-**T14**, l'état liquide est obtenu à 85 °C. Le retour à température ambiante de **T14** s'effectue

avec la formation des deux phases cristallines à 70 et 45 °C. Zn-T14 ne retrouve que la première phase cristalline, en effet celui-ci reste liquide jusqu'à 20 °C. Les porphyrines présentant exclusivement des chaînes aliphatiques ne montrent donc pas la formation de mésophase.

IV.3.b. Porphyrines portant des groupements phényles en position méso (T15 et T16).

La substitution des chaînes aliphatiques par des groupements phényles diminue les interactions entre les colonnes de porphyrines. Cette transformation devrait également rigidifier le macrocycle et favoriser les interactions au sein d'une colonne.

L'analyse par microscope polarisé des porphyrines T15 et Zn-T15 montre la formation de deux mésophases (**figure III-29**).

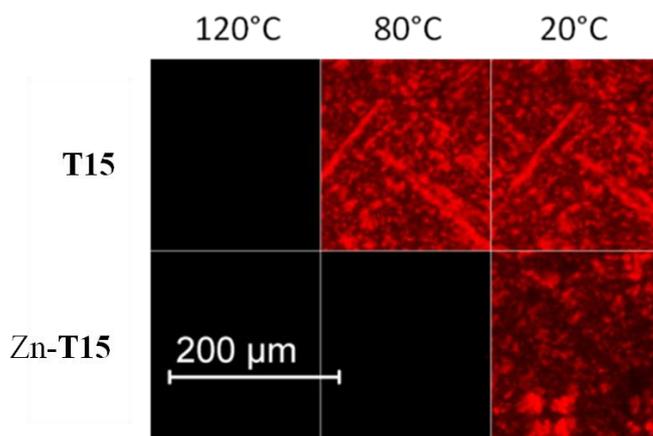


Figure III-29 : Textures observées au microscope polarisé de T15 et Zn-T15.

Ainsi l'analyse DSC de T15 montre la formation d'une mésophase dont la transition de l'état cristallin s'effectue entre 40 et 60 °C. Cette mésophase est observable jusqu'à environ 105 °C puis l'état lyotrope apparaît. A la descente en température, la mésophase se reforme sans retard et est présente jusqu'à 20 °C (**figure III-30** (à gauche)).

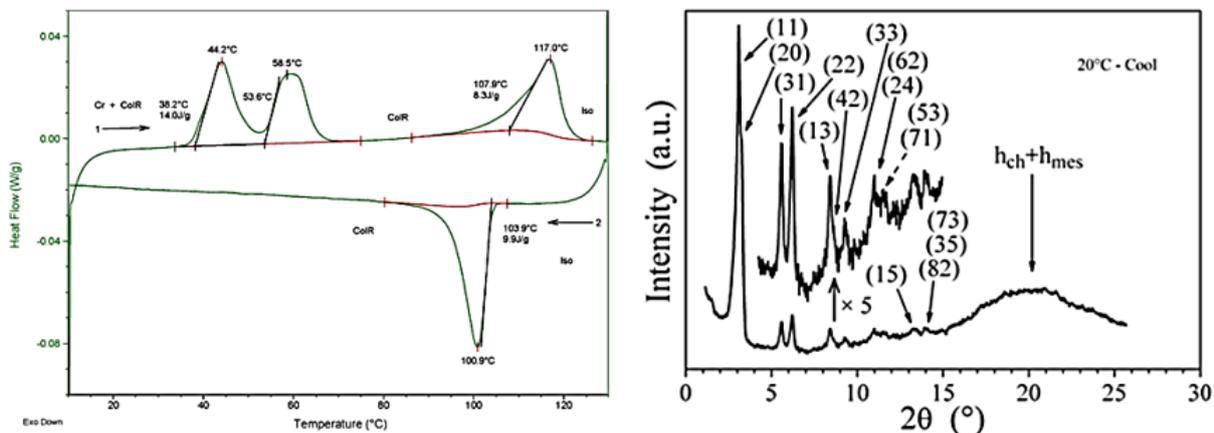


Figure III-30 : Diagrammes DSC (à gauche) et diffractogramme RX (à droite) du composé T15.

L'analyse SAXS (**figure III-27** (à droite)) confirme également les températures des différentes transitions de phases. Les indices de Miller (hk) associés aux réflexions (11), (20) et (21) permettent de déterminer que l'empilement formé est de type colonnaire rectangulaire (Col_r).

Les principales données de la mésophase obtenue pour **T15** sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Comportement thermique	d _{hk}	2θ _{mes}	2θ _{cal}	Intensité	d _{exp} /Å	d _{cal} /Å*
Cr - [60°C (14 J/g)] – Col _r - [105°C (8,3J/g)] - Iso	d ₁₁	3,09	3,084	Très Forte	28,53	28,625
	d ₂₀	3,24	3,240	Faible	27,22	27,245
	d ₃₁	5,55	5,525	Moyenne	15,92	15,982
	d ₂₂	6,19	6,170	Moyenne	14,27	14,312
	d ₁₃	8,03	8,043	Très Faible	11,00	10,983
	d ₄₂	8,38	8,345	Moyenne	10,55	10,586
	d ₃₃	9,27	9,261	Faible	9,53	9,542
	d ₂₄	10,98	11,001	Faible	8,05	8,036
	d ₁₅	13,26	13,248	Faible	6,67	6,677
d ₈₂	13,99	14,016	Faible	6,32	6,313	

*pour un motif rectangulaire : $\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2+b^2}}$

Tableau III-1 : Récapitulatif des données SAXS et DSC de la mésophase formée par T15.

Les différents paramètres de maille²⁷ ont également pu être déterminés (*c2mm*, a = 54,5 Å, b = 33,6 Å, γ = 90°, S = 1830 Å², Z = 2) (**figure III-31**).

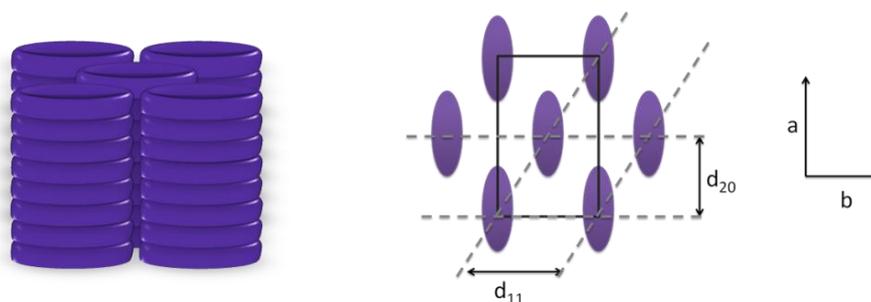


Figure III-31 : Représentation d'une phase colonnaire rectangulaire C_{2mm} (à gauche) et d'une section de cet empilement montrant la relation entre les paramètres a et b et les distances interréticulaires d_{hk} (à droite) de la mésophase formée par T15.

L'analyse DSC et DRX du complexe Zn-T15 montre également la formation d'une mésophase de type colonnaire rectangulaire ($c2mm$, $a = 55,0 \text{ \AA}$, $b = 32,3 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$, $S = 1780 \text{ \AA}^2$, $Z = 2$) (**figure III-32**). Cette mésophase est présente dans un domaine de température plus restreint, entre 70 et 93 °C, que celui observé pour T15.

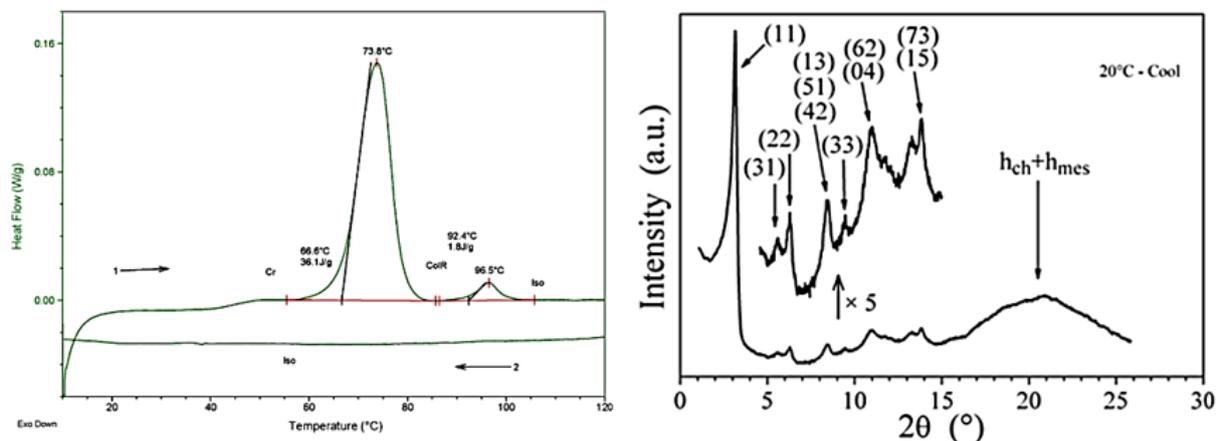


Figure III-32: Diagrammes DSC (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) du composé Zn-T15.

Il est également important de noter que les indices h_{ch} et h_{mes} obtenus par les analyses par SAXS correspondent aux signaux diffus aux grand angles (**figures III-30** et **III-32**). Ces signaux correspondent aux chaînes fondues et aux parties rigides désordonnées et renseignent sur l'espacement des mésogènes dans les colonnes. Dans les deux cas présentés, ils ne sont ni dissociables ni discernables.

Les principales données de la mésophase obtenue pour Zn-T15 sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Comportement thermique	d_{hk}	$2\theta_{mes}$	$2\theta_{cal}$	Intensité	$d_{exp}/\text{\AA}$	$d_{cal}/\text{\AA}^*$
Cr-[70°C (36 J/g)]-Colr- [93°C (1,6J/g)]-Iso	d_{11}	3,15	3,169	Très Forte	28,01	27,852
	d_{31}	5,58	5,538	Faible	15,82	15,944
	d_{22}	6,29	6,341	Moyenne	14,04	13,926
	d_{42}	8,44	8,438	Moyenne	10,47	10,470
	d_{33}	9,49	9,518	Très Faible	9,31	9,284
	d_{04}	10,95	10,947	Forte	8,07	8,075
	d_{15}	13,82	13,790	Forte	6,40	6,416

*pour un motif rectangulaire : $\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2+b^2}}$

Tableau III-2 : Récapitulatif des données SAXS et DSC de la mésophase formée par Zn-T15.

Les composés **T16** et Zn-**T16** quant à eux ne présentent pas de mésophase. **T16** passe d'une première phase cristalline à une seconde à 50 °C puis se liquéfie à 90 °C (**figure III-33**). La descente en température provoque le retour à une phase cristalline détectée par SAXS mais non visible par DSC.

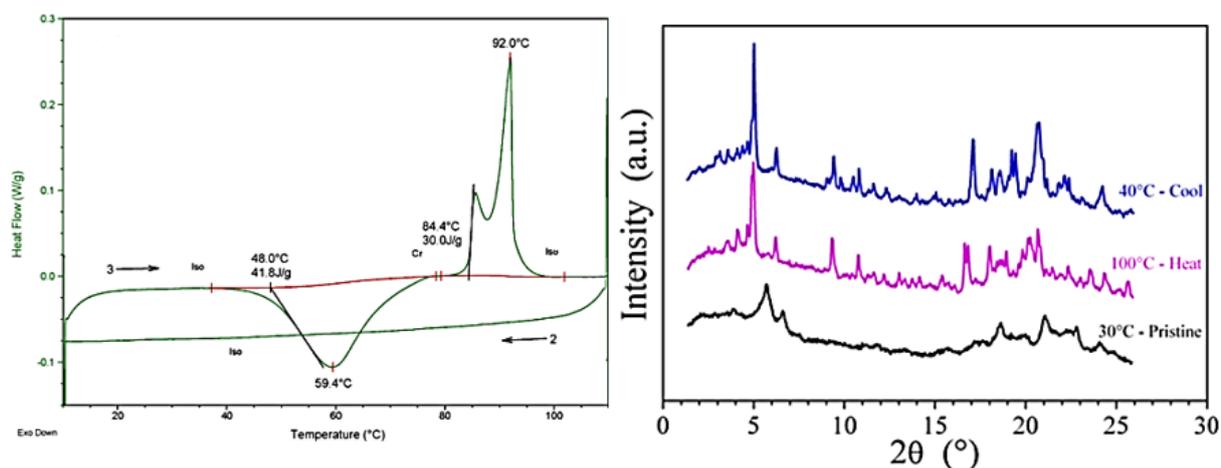


Figure III-33 : Diagrammes DSC (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) du composé T16.

Enfin, Zn-**T16** présente un caractère similaire à celui observé pour **T16** (**figure III-34**).

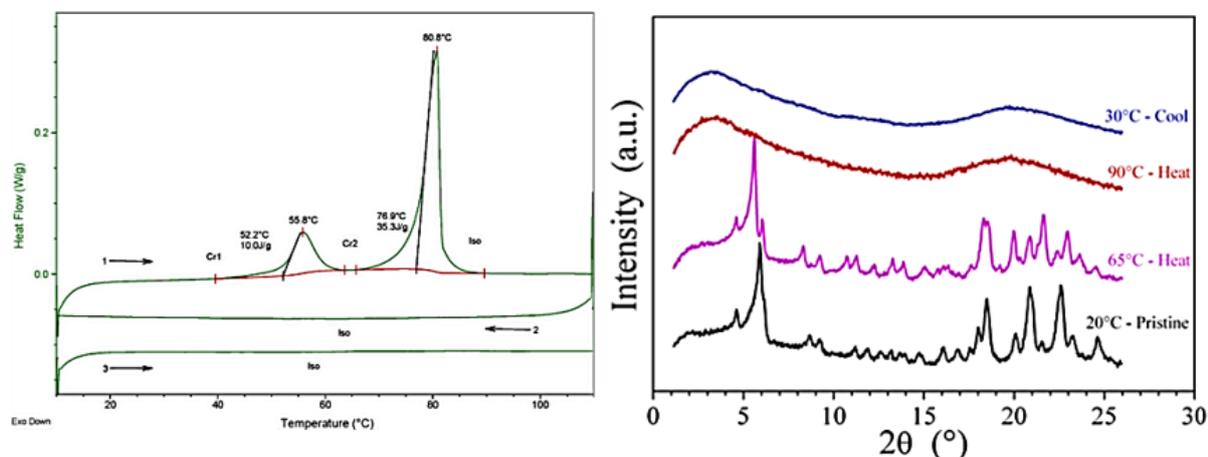


Figure III-34 : Diagrammes DSC (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) du composé Zn-D.

Le composé montre également deux phases cristallines dont la transition est observée à 55 °C. La phase isotrope est obtenue à 80 °C et est maintenue lors de la descente en température.

V. Mésogènes Flexibles.

V.1. Porphyrines Mésogènes flexibles.

Les composés **T15** et Zn-**T15** conduisent à la formation de mésophases. En fonctionnalisant les groupements phényles par des groupements diazène, il semble possible d'obtenir un mésogène dont la mésophase pourrait être contrôlée par rayonnement UV. Dans

cette optique, les synthèses de la porphyrine **T17** et de son complexe au zinc ont été réalisées (**figure III-35**).

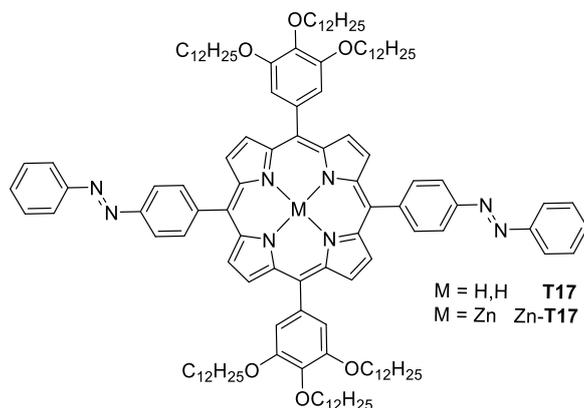


Figure III-35 : Représentation des tectons isomérisables **T17** et **Zn-T17**.

V.1.a. Synthèse.

T17 est accessible au moyen d'une réaction de couplage de Suzuki avec un rendement de 73% entre la 5,15-bis(3,4,5-tris(dodécyloxy)phényl)-10,20-dibromo-porphyrine (**40**) dont la synthèse est effectuée selon les procédures expérimentales décrites par Sakurai²⁸ et Tanaka¹⁹ et le 1-phényl-2-(4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,III-dioxaborolan-2-yl)phényl)diazène (**28**) dont la synthèse est décrite dans le second chapitre (**figure III-36**).

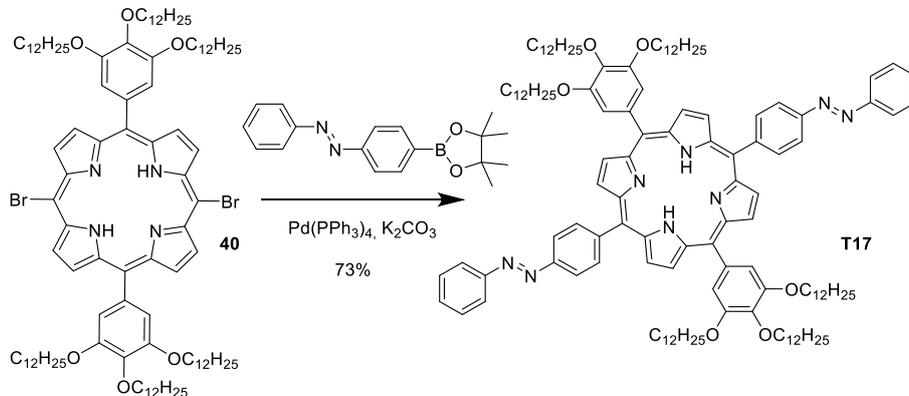


Figure III-36 : Schéma réactionnel pour la synthèse de **T17**.

T17 peut ensuite être métallée de façon quantitative à l'aide d'acétate de zinc pour conduire au complexe **Zn-T17**.

V.1.b. Etudes d'isomérisation.

L'isomérisation de **T17** et **Zn-T17** n'a pu être démontrée. En effet, comme dans les cas précédents (voir le chapitre 2), l'isomérisation des groupements diazène présents sur le macrocycle, aucun changement n'est observé sur le spectre d'adsorption avant et après isomérisation.

V.2. Caractérisation des mésophases obtenues.

Les études sur la formation de mésophases à partir des tectons **T17** et Zn-**T17** est actuellement en cours.

VI. Conclusion du Chapitre.

La formation de mésophases et plus particulièrement de mésophases flexibles à partir de porphyrines a été ciblée. Dans ce but, quatre porphyrines ainsi que leurs complexes métallés au zinc ont donc été synthétisés. Les différents composés se différencient principalement par le nombre de chaînes aliphatiques présentes à la périphérie des macrocycles. Cette étude a permis d'identifier deux macrocycles présentant un caractère cristal liquide. En effet, sur les huit composés synthétisés, seuls **T15** et Zn-**T15** ont montré la formation de mésophases. Celles-ci ont pu être caractérisées par POM, DSC et SAXS. Ces analyses montrent la formation de deux mésophases de type colonnaire rectangulaire $C2mm$ ayant des domaines de température proches (entre 70 et 100 °C) et des paramètres de maille similaires.

En fonctionnalisant **T15** et Zn-**T15** par des groupements isomérisables de type diazène, le but était de générer des mésophases donc les propriétés pourraient être contrôlées par irradiation UV. Dans cette optique, la synthèse de **T17** et de son complexe métallé Zn-**T17** a donc été réalisée. Malheureusement, ces deux porphyrines ne semblent pas subir une photoisomérisation du groupement diazène par un rayonnement UV du fait de sa conjugaison avec tout le système π . Des études sur la formation de mésophases avec ces composés a tout de même été entreprise et est actuellement en cours. Ces études devraient permettre de voir, dans un premier temps, si l'introduction d'un groupement plus volumineux en position *méso* permet le maintien des propriétés cristal-liquide.

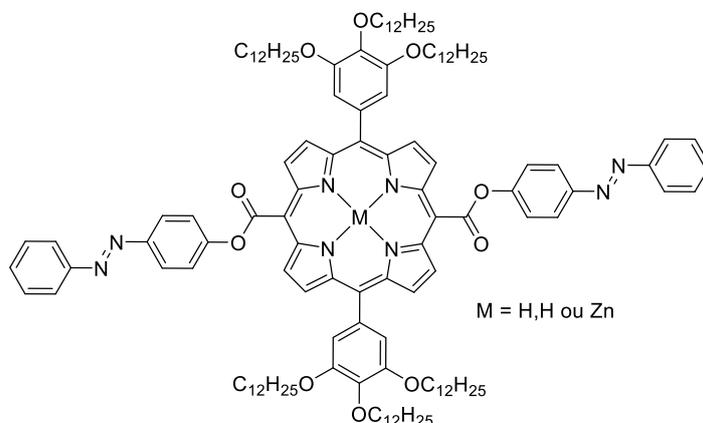


Figure III-37 : Porphyrines envisagées pour la formation de mésophase photo-isomérisable.

La synthèse d'une autre porphyrine comportant le groupement diazène non conjugué au macrocycle est également à l'étude (**figure III-37**). En effet, l'introduction d'une fonction ester additionnelle en position *méso* devrait conduire à un système diazène non-conjugué avec le macrocycle porphyrinique et ainsi permettre une isomérisation de celui-ci et donc de la mésophase potentiellement formée. Nous envisageons également d'étendre l'étude à la formation de mésophases à partir de complexes sandwich de Zn-T15. En effet, en utilisant un ligand ditopique, il devrait être possible de former des mésophases dont les propriétés seraient différentes de celles observées pour Zn-T15. Ainsi, en utilisant des ligands de tailles différentes (dabco, 4,4'-bipyridine, voir une porphyrine portant deux groupements pyridines en position *méso* trans...), il devrait être possible de moduler les propriétés des mésophases formées (**figure III-38**).

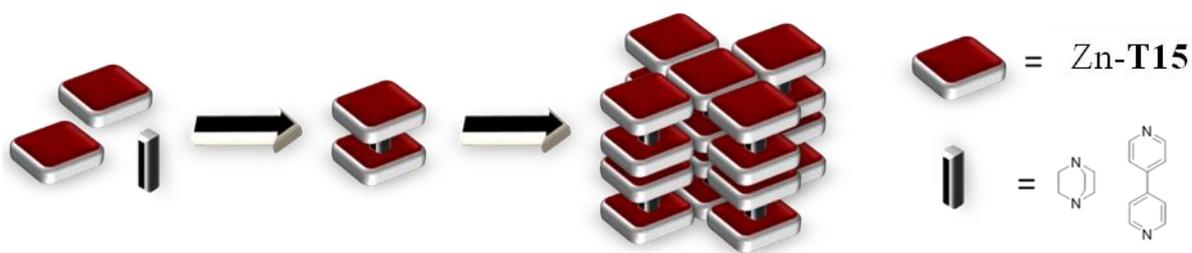


Figure III-38 : Schéma représentant la formation d'une mésophase à partir de complexes sandwich de Zn-15.

VII. Bibliographie.

1. J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2009.
2. N. Sophie, *Actual. Chim.*, 2014, **387**, 148-152.
3. J. R. Wolf, *Liq. Cryst. Rev.*, 2014, **2**, 28-46.
4. K. Kanie and T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10518-10519.
5. S. Kumar and S. K. Varshney, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 157-159.
6. S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83-109.
7. J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 177-186.
8. D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola and W.-J. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 973-980.
9. M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn and I. Stibor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1868-1870.
10. G. Gottarelli, S. Masiero, E. Mezzina, S. Pieraccini, J. P. Rabe, P. Samorí and G. P. Spada, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3242-3248.
11. G. Gottarelli, S. Masiero, E. Mezzina, G. P. Spada, P. Mariani and M. Recanatini, *Helv. Chim. Acta.*, 1998, **81**, 2078-2092.
12. S. Pieraccini, G. Gottarelli, P. Mariani, S. Masiero, L. Saturni and G. P. Spada, *Chirality*, 2001, **13**, 7-12.
13. P. Dechambenoit, S. Ferlay, B. Donnio, D. Guillon and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 734-736.
14. K. Ohta, H.-D. Ngueyen-Tran, L. Tauchi, Y. Kanai, T. Megumi and Y. Takagi, in *Handbook of Porphyrin Science*, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, World Scientific, Singapore, 2011, vol. 12, pp. 46-78.
15. J. W. Goodby, P. S. Robinson, B.-K. Teo and P. E. Cladi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **56**, 303-309.
16. G. C. Shearman, G. Yahioğlu, J. Kirstein, L. R. Milgrom and J. M. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 598-604.
17. R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson and K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 698-699.
18. X. Zhou, S.-W. Kang, S. Kumar and Q. Li, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 269-274.
19. S. Tanaka, T. Sakurai, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, A. Osuka and T. Aida, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 10554-10561.
20. T. Nakai, K. Ban, K. Ohta and M. Kimura, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 844-850.
21. T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, 1995, **268**, 1873-1875.
22. C. G. Nardele and S. K. Asha, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 1670-1684.
23. W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8886-8887.
24. Q. Chen, Z. Chang, W.-C. Song, H. Song, H.-B. Song, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11550-11553.
25. H. Maeda, K. Chigusa, T. Sakurai, K. Ohta, S. Uemura and S. Seki, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 9224-9233.
26. C. J. P. Monteiro, M. M. Pereira, M. G. H. Vicente and L. G. Arnaut, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 8783-8788.
27. B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon and D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15258-15268.
28. T. Sakurai, K. Shi, H. Sato, K. Tashiro, A. Osuka, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Osaka, M. Takata and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13812-13813.

Conclusion et Perspectives

Au court de ces travaux de thèse, nous avons mis à profit les nombreuses possibilités de fonctionnalisation qu'offre le macrocycle porphyrinique pour la formation de différents types d'assemblages. Nous avons ainsi mis au point la synthèse de dix-sept nouveaux tectons porphyriniques ainsi que de leurs complexes de Ni (II) pour la majorité d'entre eux.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de surface par des porphyrines. Le but final était de former des réseaux directionnels monodimensionnels adsorbés sur surface. Dans cette optique, quatre porphyrines **T1**, **T2**, **T3** et **T4** ainsi que leurs complexes analogues métallés au nickel ont été synthétisés. Ces différentes porphyrines possèdent des groupes coordinants de type pyridine, éthynylpyridine ou éthynylterpyridine substituant les positions *méso*. Il a ainsi été possible de fonctionnaliser différentes surfaces (en collaboration avec l'équipe du Professeur P. Samori, ISIS, Strasbourg et l'équipe du Professeur M. Stöhr, Université de Groningen). En présence de **T1** et de cobalt(II), sous un vide poussé, une surface d'argent a pu être fonctionnalisée par un réseau bidimensionnel présentant des cavités hexagonales. La dissymétrisation de la porphyrine avec **T2** a permis la formation, avec un sel de Co(II), et ce pour la première fois, d'un réseau bidimensionnel de type grille sur une surface **HOPG** à l'interface liquide-solide. L'introduction d'une terpyridine à la place d'une pyridine (**T3** et **T4**) permet de générer toujours avec du Co(II) et sur des surfaces **HOPG** des réseaux de coordination monodimensionnels et directionnels. La formation de réseaux hétérobimétalliques a également pu être observée avec les complexes Ni-**T3** et Ni-**T4**. Le compactage des réseaux sur la surface pouvant se faire de façon *syn* ou *anti*-parallèle, des domaines polaires et apolaires ont pu être observés.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de porphyrines pour la formation de polymères de coordination à l'état cristallin.

Dans une première partie, la fonctionnalisation du macrocycle porphyrinique avec des groupes chiraux (**T5** et **T6**) a été réalisée. La cristallisation de **T5** et **T6** en présence de Zn(II) a permis la formation de différents polymères de coordination chiraux mono- ou bi-dimensionnel. Malheureusement, aucun des polymères formés n'a montré d'aptitude pour la séparation d'énantiomères. Dans une seconde partie, l'étude de la formation de réseaux de coordination directionnels à l'état cristallin a été étudiée. Outre les tectons **T1**, **T2**, **T3** et **T4** et leurs complexes métallés au nickel, des porphyrines analogues comportant de chaînes aliphatiques à six atomes de carbones ont été synthétisées (**T7**, **T8** et **T9**). La co-cristallisation de ces différentes porphyrines avec différents sel métalliques a permis de former de nombreux

polymères de coordination à l'état cristallin. Des réseaux directionnels ont pu être obtenus dont un réseau monodimensionnel avec un intermédiaire de la synthèse de **T8** et du Zn(II). En présence de CoCl₂, **T8** a formé une grille bidimensionnelle directionnelle. Enfin **T9** cristallise sous la forme d'un réseau directionnel grâce à des interactions de type π - π entre porphyrines. Le compactage de ces différents réseaux dans le cristal se réalisant de manière centrosymétrique, la formation de cristaux polaires n'a pas été observée. De façon intéressante, les tectons comportant des chaînes aliphatiques à six carbones semblent montrer une meilleure inclinaison à cristalliser.

Enfin, la fonctionnalisation de porphyrines par des groupements isomérisables de type diazène a été réalisée (**T10**, **T11** et **T12**). Le but était la formation de réseaux flexibles pouvant être modulés par irradiation UV. Malheureusement, l'étude de l'isomérisation des différents tectons n'a pu mettre en évidence l'isomérisation des fonctions diazène. **T10** ainsi que son analogue au nickel n'ont pas conduit à la formation de réseaux de coordination, dû au faible pouvoir coordonnant de la pyridine, celle-ci préférant des interactions de types liaisons hydrogène. Pour favoriser de telles interactions hydrogène, la synthèse de **T11** portant des groupes phénol a été réalisée. Malheureusement la faible solubilité du tecton n'a pas permis la formation de réseaux. Enfin, le tecton **T12** et son complexe de Ni(II) ont été synthétisés dans le but de former des réseaux de coordination dont la taille des cavités pourrait être contrôlée par irradiation UV. Les différents essais de cristallisations n'ont à ce jour pas permis l'obtention des réseaux ciblés.

La troisième partie des travaux menés concerne la formation de mésophases à partir de porphyrine. Dans cette optique, quatre porphyrines fonctionnalisées par des groupes pyrogallates ainsi que leurs complexes de Zn(II) ont été synthétisées. Les porphyrines **T15** et Zn-**T15** ont conduit à la formation de deux mésophases de type colonnaire rectangulaire (collaboration avec Benoit Heinrich et le Docteur Bertrand Donnio, IPCMS, Strasbourg). La fonctionnalisation de **T15** par des groupements diazènes (**T17** et Zn-**T17**) a également été réalisée. Les études sur la formation de mésophases photo-commutables sont actuellement en cours.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives. Dans un premier temps, de nouveaux tectons acentriques doivent être ciblés et ce dans le but d'obtenir un meilleur contrôle de l'arrangement et particulièrement du compactage des réseaux monodimensionnels directionnels sur surface ou à l'état cristallin. L'utilisation de 3-éthynylpyridine ou la modification de la

longueur des chaînes alkyles devrait permettre d'étudier leurs influences sur l'assemblage sur la surface. L'introduction de groupements chiraux à la périphérie du macrocycle porphyrinique ou sur les groupements coordinants pourrait également être une piste à étudier dans le contrôle de l'organisation finale de façon *syn*- ou *anti*-parallèle des réseaux formés et cela sur la surface ainsi qu'à l'état cristallin.

La conception des tectons pour les matériaux photo-isomérisables doit être repensée. En effet, aucun des tectons porphyriniques comportant des fonctions diazène n'a pu être isomérisé. La synthèse de porphyrines dont le système aromatique serait dissocié du système π du groupe diazène semble pouvoir apporter une réponse favorable.

Enfin, l'étude de la formation de mésophases à partir de complexes sandwich et de polymère de coordination à base de porphyrines doit être réalisée dans le but d'étudier l'influence de la taille du ligand ditopique sur la mésophase formée.

Annexes

I. ABBREVIATIONS	142
II. GENERAL METHODS.	143
<i>II.1. Solvents and reagents</i>	143
<i>II.2. Analysis and characterizations</i>	143
III. SYNTHESIS.....	144
IV. CRYSTALLOGRAPHIC PART.	187
V. SURFACE FONCTIONNALISATION	206
<i>V.1. UHV Studies</i>	206
<i>V.2. Liquid-Solid Interface</i>	206
VI. BIBLIOGRAPHIES.....	207
VII. LIST OF PUBLICATIONS AND COMMUNICATIONS.	208
VIII. TABLE RECAPITULATIVE DES PRODUITS INTERMEDIAIRES ET DES TECTONS	209
<i>VIII.1. Intermédiaires Réactionnels</i>	209
<i>VIII.2. Tectons</i>	213

I. Abbreviations

Å	Angström
Ac	Acetate
br	Broad
°C	Degré Celsius
δ	Déplacement chimique
dba	dibenzylideneacetone
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPM	Dipyrrométhane
ESI	ElectroSpray Ionization
eq	Equivalent
g	Gramme
mg	Milligramme
h	Heures
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
Hz	Hertz
MHz	MégaHertz
IR	Infrarouge
<i>J</i>	Coupling constant
K	Kelvin
min	Minutes
L	Litre
ml	Millilitre
μl	Microlitre
mol	Mole
mmol	Millimole
μmol	Micromole
m/z	Rapport masse/charge
nm	Nanometre
Ph	Phenyl
ppm	Partie par million
Qtt	Quantitatif
NBS	N-bromosuccinimide
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons X
RT	Room temperature (Température ambiante)
TBAF	Fluorure de tetrabutylammonium
THF	Tetrahydrofurane
UV	Ultraviolet

II. General methods.

II.1. Solvents and reagents.

All commercially available reagents have been used without any further purification. Except for NBS¹, AsPh₃¹ and CuI₂² which were recrystallized following described procedures. Pyrrole was purified by simple filtration on an alumina oxide pad before use.

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

- Dichloromethane was dried over CaH₂.
- Tetrahydrofuran was dried over Na.
- Triethylamine were dried over KOH.
- Methanol, Xylene and dimethylformamide of analytical grade were stored over molecular sieve under argon.

Column chromatography was performed using either silicagel provided by *Merck*, Type 60 (0.040-0.063 mm) or alumina oxide provided by *Merck*, type 90 (0.063-0.2 mm). Thin Layer chromatography was carried out on thin layer plates provided by *Merck Millipore*, silica plate of the type 60F₂₅₄ and *Macherey-Nagel*, alumina oxide plates of the type Polygram Alox G/UV₂₅₄.

II.2. Analysis and characterizations

¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker AV 400 (400 M Hz), Bruker AV 300 (300 M Hz) or Bruker AV 500 (500 M Hz) spectrometers. The NMR spectra were referenced to the residual peak of the deuterated solvent (¹H-NMR : CDCl₃ (7.26 ppm), CD₂Cl₂ (5.32 ppm), MeOD (3.30 ppm) and DMSO (2.50 ppm) ; ¹³C-NMR : CDCl₃ (77.0 ppm)) used. The chemical shifts are given in ppm, for ¹H signal, δ values are followed by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet qt: quadruplet of triplets, dd: doublet of doublets and m: multiplet), coupling constants are given in hertz and the number of protons assigned to the signal by integration.

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

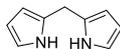
UV-visible spectra were measured on a Perkin Elmer UV/Vis spectrometer Lambda 650s. Wavelengths are given in nm and extinction coefficients (ϵ) are presented in L·mol⁻¹·cm⁻¹.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-IR spectrometer Spectrum equipped with a UATR (Diamond).

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

III. Synthesis

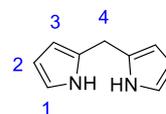
*Dipyrromethane*³ (1)



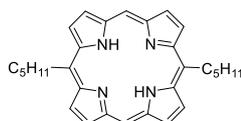
Chemical Formula: C₉H₁₀N₂
Molecular Weight: 146.19 g.mol⁻¹

A mixture of pyrrole (100 ml) and paraformaldehyde (1.07 g) was treated with acetic acid (150 ml) and methanol (55 ml). The mixture, protected from light, was stirred under argon at room temperature for 20 hours. The solution was diluted with chloroform (300 ml), washed with water (2 x 400 ml) and potassium hydroxide 1M (2 x 400 ml) and dried over anhydrous sodium sulfate. Excess pyrrole was distilled under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ (2:1) to remove the pyrrole and then CH₂Cl₂) to give a white solid (2.52 g, 48%).

¹H NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 3.95 (s, 2H, H₄), 6.06 (m, 2H, H₂), 6.17 (dd, *J* = 5.7 and 2.6 Hz, 2H, H₃), 6.62 (dd, *J* = 5.7 and 4.2 Hz, 2H, H₁), 7.71 (br, 2H, NH).



*5,15-dipentylporphyrin*⁴ (2)



Chemical Formula: C₃₀H₃₄N₄
Molecular Weight: 450.62 g.mol⁻¹

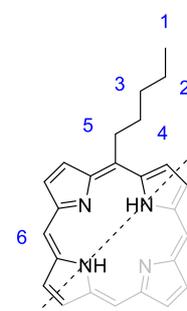
Solvents were distilled and degassed.

Montmorillonite K10 (2 g) was activated under vacuum at 100 °C for 2 h and then cooled to room temperature under argon. To the flask were added 180 ml of CH₂Cl₂ and hexanal (120 μl, 1 mmol, 1 eq) and a solution of DPM (146 mg, 1 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (10 ml). The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 h, and then *p*-chloranil (380 mg, 1.4 mmol, 1.5 eq) was added. The mixture was refluxed (40 °C) during 1 h and solids materials were removed by filtration through a celite pad and washed with CHCl₃. The filtrate was concentrated and the crude purple product was purified by chromatography (silica, CH₂Cl₂/petroleum ether 7:3) to afford a brown-purple solid (140 mg, 65%).

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: -2.93 (s, br, 2H, NH), 0.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.54-1.62 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.75-1.85 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.50-2.60 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 4.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 9.39 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_β), 9.56 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, H_β), 10.15 (s, 2H, H₆).

¹³C-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 14.16 (CH₃), 22.80 (CH₂), 32.73 (CH₂), 34.60 (CH₂), 38.31 (CH₂), 104.24 (CH), 118.81 (C), 127.79 (CH), 131.86 (CH), 144.18 (C), 147.46 (C).

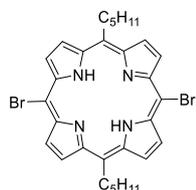
λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 404 (32.93), 504 (1.45), 535 (0.34), 578 (0.44), 633 (0.14).



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

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

5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (3)



Chemical Formula: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4$
Molecular Weight: $608.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

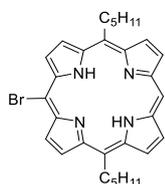
$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

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

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

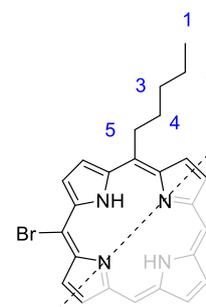
m/z (HRM⁺): $[M+H^+]_{\text{calc}} = 609.105$ $[M+H^+]_{\text{found}} = 609.107$

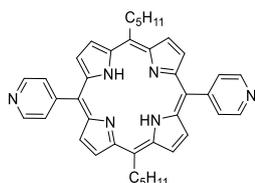
5,15-dipentyl-10-bromoporphyrin (4)



Chemical Formula: $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BrN}_4$
Molecular Weight: $529.514 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-dipentylporphyrin (100 mg, 0.22 mmol, 1 eq) in CHCl_3 (75 ml) and pyridine (0.1 ml) was treated every 15 min with 0.2 eq of NBS (32 mg, 0.18 mmol, 0.8 eq) at 0°C during 1h. The reaction was quenched with acetone (5 ml), the solvent was evaporated under reduced pressure and the poorly soluble product was washed with methanol (3 x 10 ml). The mixture of three different porphyrins: 12% of 5,15-dipentylporphyrin, 70% of 5,15-dipentyl-10-bromoporphyrin and 18% of 5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin was directly used without purification.



5,15-dipentyl-10,20-di-(4-yl-pyridine)porphyrin (T1)Chemical Formula: C₄₀H₄₀N₆Molecular Weight: 604.786 g.mol⁻¹

5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (106 mg, 0.174 mmol, 1 eq), K₂CO₃ (463 mg, 3.48 mmol, 10 eq) and pyridine-4-ylboronic acid (214 mg, 1.74 mmol, 10 eq) were dissolved in 16 ml of a mixture of THF/MeOH/H₂O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min, Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 17.4 μmol, 0.1 eq) was added and the mixture was stirred and heated at 60°C for 96 h. The solvent was removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl₃ (100 ml) and washed with water (2 x 50 ml). The organic layer was separated, the solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/MeOH (2%)) to afford a purple solid (50.6 mg, 49%).

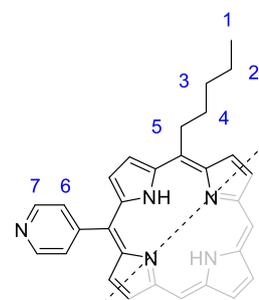
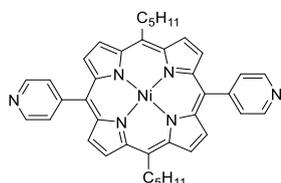
¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: -2.73 (s, br, 2H, NH), 0.96 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, H₁), 1.49-1.57 (qt, *J* = 7.2 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₂), 1.73-1.79 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₃), 2.48-2.54 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₄), 4.93 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₅), 8.14 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H, H₆), 8.81 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, H_β), 9.03 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H, H₇), 9.45 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H, H_β).

¹³C-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: 14.11 (CH₃), 22.80 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.31 (CH₂), 38.50 (CH₂), 115.87 (C), 120.73 (C), 128.49 (CH), 129.37 (CH), 131.17 (CH), 148.21 (CH), 150.84 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 417 (40.4), 585 (0.31), 516 (1.63), 551 (0.73), 594 (0.45), 650 (0.51).

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹ 502, 539, 656, 694, 719, 799, 880, 917, 983, 1068, 1119, 1437, 1592, 2922.

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 605.339 [M+H⁺]_{found} = 605.333.

**Ni(II)[5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrin] (Ni-T1)**Chemical Formula: C₄₀H₃₈N₆NiMolecular Weight: 661.463 g.mol⁻¹

5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)-porphyrin (25 mg, 41 μmol, 1 eq) and Ni(OAc)₂·4H₂O (30 mg, 12.4 μmol, 3 eq) were dissolved in DMF (10 ml). The reaction mixture was refluxed for 3h. Volatiles were removed under vacuum and the solid was dissolved in CHCl₃ (200 ml) and washed three times with water (3 x 50 ml). The orange organic layer was separated, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was washed with ether (2 x 10 ml) to obtain a purple solid (26 mg, 96%).

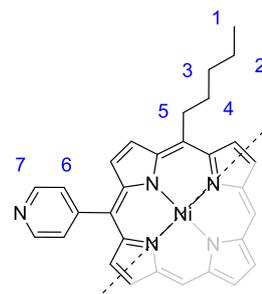
$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.42 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_2), 1.53 (tt, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_3), 2.26 (tt, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_4), 4.56 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_5), 7.93 (d, $J = 5.3$ Hz, 4H, H_6), 8.68 (d, $J = 5.0$ Hz, 4H, H_β), 8.95 (d, $J = 5.3$ Hz, 4H, H_7), 9.30 (d, $J = 5.0$ Hz, 4H, H_β).

$^{13}\text{C-NMR}$: 14.25 (CH_3), 22.80 (CH_2), 32.62 (CH_2), 34.32 (CH_2), 37.33 (CH_2), 114.92 (C), 119.07 (C), 128.76 (CH), 130.52 (CH), 132.34 (CH), 140.52 (C), 142.76 (C), 148.65 (CH), 149.25 (C).

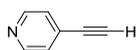
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2952, 2920, 2859, 1594, 1548, 1465, 1451, 1406, 1361, 1346, 1298, 1209, 1110, 1088, 1069, 1011, 989, 936, 882, 858, 792, 740, 714, 661, 639, 565, 532, 457.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 416 (21.1), 533(br) (1.3).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 661.2584$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 661.2621$



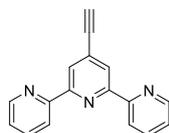
Ethyn-4-yl-pyridine (5)



Chemical Formula: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$
Molecular Weight: $103.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to a described procedure.⁵

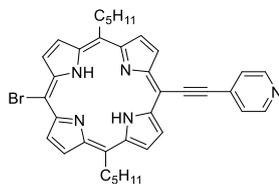
Ethynylterpyridine (6)



Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$
Molecular Weight: $257.296 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The product was synthesized following a described procedure.⁶

5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (7)



Chemical Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{BrN}_5$
Molecular Weight: $630.619 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were distilled and degassed.

5,15-dibromo-10,20-diphenylporphyrin (200 mg, 0.33 mmol, 1 eq) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (75 mg, 0.008 mmol, 0.25 eq) were dissolved under argon in 200 ml of a solution of THF/ Et_3N (3:1). A solution of AsPh_3 (101 mg, 0.33 mmol, 1 eq) and ethynyl-4-yl-pyridine (30 mg, 0.29 mmol, 0.9 eq) in 100 ml of a solution of THF/ Et_3N (3:1) was added drop-wise under argon at 30°C during 1h30. The mixture was stirred at 30°C during 24h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

(0.2%)) and washed three times with a little amount of methanol to obtain a purple dark solid (58.2 mg, 36%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.45 (s, br, 2H, NH), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.54-1.62 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_2), 1.70-1.80 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_3), 2.40-2.50 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 4.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 7.89 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_6), 8.85 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_7), 9.34 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.38 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.63 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H_β), 9.64 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β).

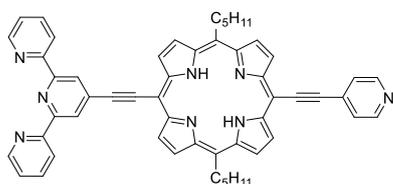
$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 547, 568, 688, 723, 785, 814, 852, 918, 986, 1058, 1155, 1239, 1406, 1464, 1557, 1589, 2189, 2854, 2922, 2954.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 432 (30.93), 537 (0.82), 579 (2.38), 618 (0.35), 678 (1.45).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 630.223$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 630.216$.

5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridineporphyrin (T4)

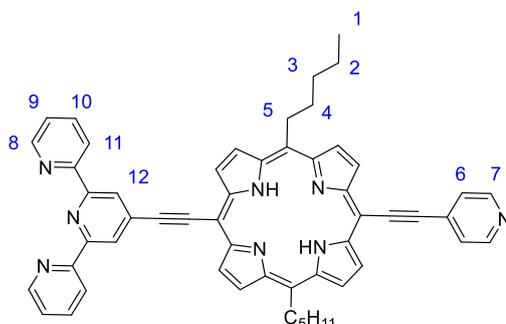


Chemical Formula: $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_8$
Molecular Weight: $806.997 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were distilled and degassed.

5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (20 mg, 0.03 mmol, 1 eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (7 mg, 0.008 mmol, 0.25 eq), 4-ethynylterpyridine (9 mg, 0.033 mmol, 1.1 eq) and AsPh_3 (9 mg, 0.03 mmol, 1 eq) were dissolved under argon in 32 ml of a solution of THF/ Et_3N (3:1). The mixture was stirred at 30°C overnight. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (Alumina, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1%)) and washed three times with a little amount of methanol to obtain a purple solid (12.6 mg, 52%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.41 (s, br, 2H, NH), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.60 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_2), 1.75 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_3), 2.45 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 4.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 7.43 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J = 4$ Hz, 2H, H_9), 7.83 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, H_6), 7.93 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2H, H_{10}), 8.70 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H_{11}), 7.79 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, H_7), 8.86 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, H_8), 9.04 (s, 2H, H_{12}), 9.29 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_β), 9.31 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_β), 9.60 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β), 9.71 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β).



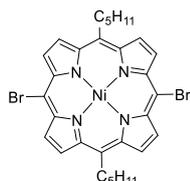
^{13}C -NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 581, 694, 718, 787, 1023, 1086, 1155, 1260, 1389, 1466 1562, 1583, 2192 2850, 2922.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 442 (13.74), 518 (0.19), 557 (0.26), 600 (1.72), 696 (1.31).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 807.392$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 807.38$.

Ni(II)[5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin] (Ni-3)



Chemical Formula: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}$

Molecular Weight: $665.087 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (300 mg, 0.5 mmol, 1 eq) and $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (760 mg, 3 mmol, 3 eq) in DMF (40 ml) was refluxed (140°C) for 5 h. The solvent was removed under reduced pressure and the solid was dissolved in CHCl_3 . The red-orange solution was washed with water (2 x 100 ml), dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was washed with methanol to obtain a red solid (330 mg, 99%).

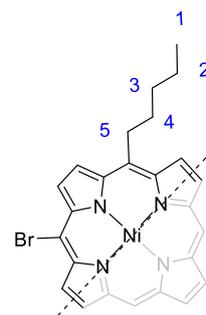
^1H -NMR (400 M Hz, CDCl_3) δ : 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.37-1.44 (m, 4H, H_2), 1.46-1.53 (m, 4H, H_3), 2.15-2.23 (m, 4H, H_4), 4.35 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_5), 9.13 (d, $J = 5.1$ Hz, 4H, H_β), 9.35(d, $J = 5.1$ Hz, 4H, H_α).

^{13}C -NMR: 14.26 (CH_3), 22.78 (CH_2), 32.63 (CH_2), 34.16 (CH_2), 37.42 (CH_2), 101.81 (C), 119.28 (C), 130.97 (CH), 133.80 (CH), 141.54 (C), 142.81 (C).

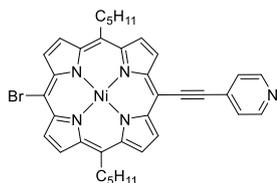
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2955, 2916, 2852, 1466, 1351, 1329, 1084, 1038, 1007, 937, 833, 810, 781, 770, 725, 687, 628.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 421 (20.70), 540 (0.96), 665 (0.07).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 666.0143$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 666.0059$



Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin] (Ni-7)



Chemical Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BrN}_5\text{Ni}$

Molecular Weight: $687.297 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were distilled and degassed.

$\text{Ni}(\text{II})[5,15\text{-dibromo-}10,20\text{-diphenylporphyrin}]$ (200 mg, 0.3 mmol, 1 eq) and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (22 mg, 3 μmol , 0.1 eq) were dissolved under argon in 150 ml of a solution of THF/ Et_3N (2:1). A solution of CuI (10 mg, 52 μmol , 0.18 eq) and ethynyl-4-yl-pyridine (30 mg, 0.29 mmol, 0.9

eq) in 100 ml of a solution of THF/Et₃N (3:1) was added drop-wise under argon at 30°C during 30 min. The mixture was stirred at room temperature during 3h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂/Cyclohexane (9:1)) and washed with a little amount of ethanol to obtain a purple solid (70 mg, 33%)

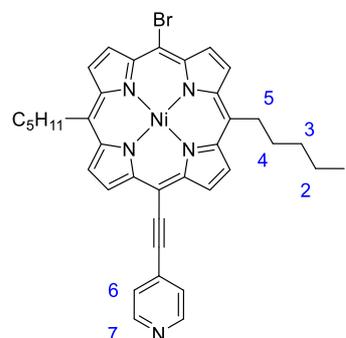
¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 1.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.37 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.65 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.13 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 4.20 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H, H₅), 7.67 (br, 2H, H₆), 8.78 (br, 2H, H₇), 8.95 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β), 8.98 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β), 9.12 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β), 9.26 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β).

¹³C-NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

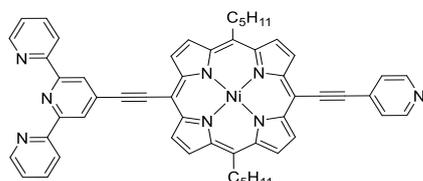
ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 2923, 2855, 2184, 1582, 1558, 1493, 1443, 1400, 1363, 1298, 1238, 1156, 1138, 1053, 987, 917, 811, 840, 787, 725, 695, 636, 560, 536, 511.

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^4$ /L mol⁻¹ cm⁻¹) 433 (20), 596 (1.1), 552 (1.6).

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 686.1424 [M+H⁺]_{found} = 686.1230.



Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridineporphyrin] (Ni-T4)

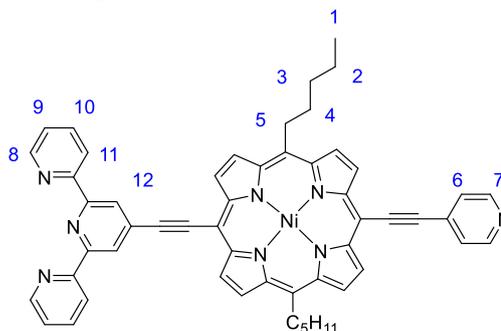


Chemical Formula: C₅₄H₄₄N₈Ni
Molecular Weight: 863.674 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin] (60 mg, 88 μmol, 1 eq), PdCl₂(PPh₃)₄ (6 mg, 8 μmol, 0.1 eq), CuI (2 mg, 12 μmol, 0.15 eq) and ethynylterpyridine (33 mg, 0.128 mmol, 1.5 eq) were dissolved under argon in 10 ml of a solution of THF/Et₃N (3:1). The mixture was stirred at 64°C for 2 days. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂ and then CH₂Cl₂/MeOH (2%)) and washed with ethanol to obtain a purple solid (30 mg, 40%)

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.44 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.53 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.19 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 4.30 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H, H₅), 7.41 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 4.2 Hz, 2H, H₉), 7.73 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H₆), 7.92 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 2H, H₁₀), 8.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H₁₁), 7.75 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H₈), 8.82 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H₇), 8.87 (s, 2H, H₁₂), 9.07 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β), 9.08 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β), 9.30 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_β), 9.39 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_β).



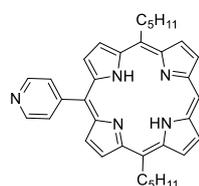
^{13}C -NMR: 13.06 (CH_3), 21.53 (CH_2), 31.42 (CH_2), 32.84 (CH_2), 36.09 (CH_2), 92.86 (C), 93.40 (C), 93.99 (C), 96.15 (C), 96.75 (C), 118.86 (C), 120.31 (CH), 121.33 (CH), 123.02 (CH), 124.33 (CH), 127.54 (C), 128.66 (CH), 128.69 (CH), 130.09 (CH), 130.64 (CH), 130.78 (C), 132.51 (C), 134.19 (C), 135.90 (CH), 141.16 (C), 141.77 (C), 141.96 (C), 148.11 (CH), 148.84 (CH), 154.42 (C), 154.53 (C).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2923, 2855, 2201, 1591, 1555, 1465, 1405, 1346, 1209, 1088, 1011, 988, 937, 809, 789, 703, 641, 578, 533, 491.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 444 (11.0), 569 (0.6), 620 (2.1)

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 863.3115$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 863.313$

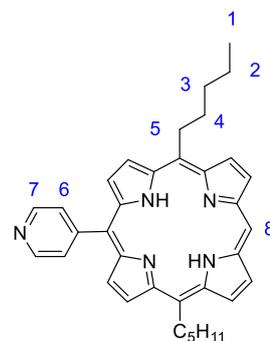
5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)porphyrin (8)



Chemical Formula: $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_5$
Molecular Weight: $527.702 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The porphyrin **4** (135 mg, 0.255 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (700 mg, 5.06 mmol, 10 eq) and pyridine-4-ylboronic acid (313 mg, 2.25 mmol, 10 eq) were dissolved in 16 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 25.5 μmol , 0.1 eq) was added and the mixture was stirred and heated at 60°C for 72 h. Solvents were removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (2x50 ml). Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1.5%)) to afford a purple solid (70 mg, 60% based on 5,15-dipentylporphyrin).

^1H -NMR (400 M Hz, CDCl_3) δ : -2.90 (s, br, 2H, NH), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_1), 1.49-1.58 (qt, $J = 7.2$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_2), 1.73-1.80 (tt, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_3), 2.48-2.56 (tt, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_4), 4.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_5), 8.11 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H_6), 8.80 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_β), 8.98 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, H_7), 9.34 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β), 9.45 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_β), 9.52 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β), 10.06 (s, 1H, H_8).

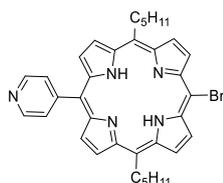


^{13}C -NMR (400 M Hz, CDCl_3) δ : 14.19 (CH_3), 22.80 (CH_2), 32.71 (CH_2), 34.96 (CH_2), 38.42 (CH_2), 104.55 (CH), 115.47 (C), 119.77 (C), 127.95 (CH), 128.29 (CH), 129.38 (CH), 131.05 (CH), 131.97 (CH), 143.70 (C), 144.92 (C), 147.21 (C), 147.57 (C), 148.02 (CH), 151.40 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 411 (34.3), 480 (0.27), 510 (1.63), 543 (0.44), 586 (0.46), 642 (0.28).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2920, 2850, 1575, 1513, 1391, 1259, 1067, 1010, 933, 787, 714, 690, 579.

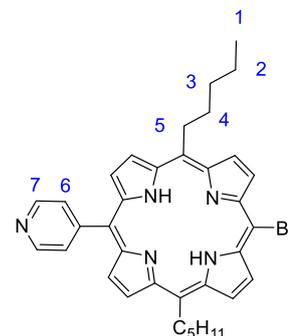
m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 528.312$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 528.310$.

5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (9)

Chemical Formula: $C_{35}H_{36}N_5Br$
Molecular Weight: $606.598 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)porphyrin (65 mg, 0.12 mmol, 1 eq) in $CHCl_3$ (75 ml) and pyridine (0.1 ml) was treated with NBS (22 mg, 0.12 mmol, 1 eq) at $0^\circ C$. After 2h, the reaction was quenched with acetone. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, $CH_2Cl_2/MeOH$ (5%)) and washed with methanol (3 ml) to obtain a brown product (70 mg, 96%).

1H -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : -3.00 (s, br, 2H, NH), 0.96 (t, 6H, $J = 7.2 \text{ Hz}$, H_1), 1.51 (qt, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 1.69 (tt, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_3), 2.40 (tt, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 4.66 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_5), 8.05 (dd, $J = 4.3 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H_6), 8.67 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, H_β), 9.01 (dd, $J = 4.3 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H_7), 9.24 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 2H, H_β), 9.26 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 2H, H_β), 9.58 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 2H, H_β).

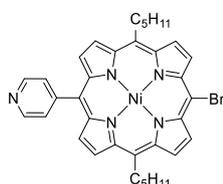


^{13}C -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 14.33 (CH_3), 22.91 (CH_2), 32.81 (CH_2), 35.31 (CH_2), 38.64 (CH_2), 94.67 (C), 102.94 (C), 115.80 (C), 119.00 (C), 120.26 (C), 120.78 (C), 128.29 (CH), 128.52 (CH), 129.18 (CH), 131.01 (CH), 132.72 (CH), 143.70 (C), 148.48 (CH), 150.56 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 419 (45.2), 488 (0.35), 520 (1.60), 555 (0.10), 599 (0.44), 658 (0.69).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3011, 2919, 2852, 1574, 1510, 1391, 1260, 1067, 1009, 930, 785, 711, 690, 582.

m/z (HRM $^+$): $[M+H^+]_{calc} = 606.2227$ $[M+H^+]_{found} = 606.2263$.

Ni(II)[5,15-dipentyl-10(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin] (Ni-9)

Chemical Formula: $C_{35}H_{34}N_5BrNi$
Molecular Weight: $663.275 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-dipentyl-10(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (210 mg, 0.35 mmol, 1 eq) and $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (258 mg, 1 mmol, 3 eq) in DMF (40 ml) was refluxed for 24h. Solvent was removed under reduced pressure, the solid was dissolved in CH_2Cl_2 (50 ml) and washed with water (2x50 ml). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and evaporated to obtain a purple solid (229 mg, 99%).

1H -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 0.90 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, H_1), 1.40 (qt, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 1.52 (tt, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_3), 2.23 (tt, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_4),

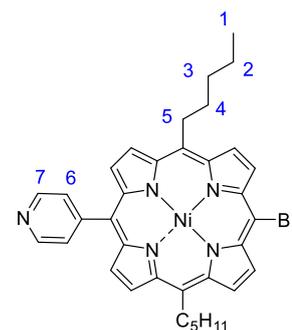
4.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, H₅), 7.90 (br, 2H, H₆), 8.60 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_β), 9.01 (br, 2H, H₇), 9.21 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_β), 9.28 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.51 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β).

¹³C-NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

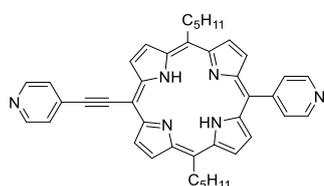
λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹): 418 (19.8), 536 (1.2).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 2921, 2852, 1576, 1512, 1391, 1261, 1080, 1010, 930, 785, 712, 690, 579.

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 662.1424 [M+H⁺]_{found} = 662.1218



5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynyl-4-yl-pyridineporphyrin (T2)

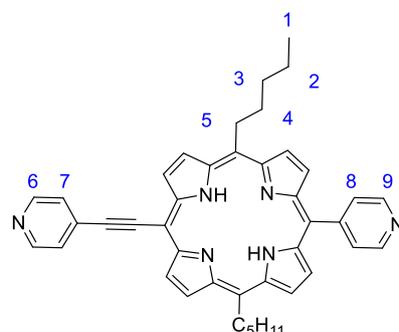


Chemical Formula: C₄₂H₄₀N₆
Molecular Weight: 628.807 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (80 mg, 0.13 mmol, 1 eq), Pd₂(dba)₃ (30 mg, 0.03 mmol, 0.25 eq), ethynyl-4-yl-pyridine (20 mg, 0.20 mmol, 1.5 eq) and AsPh₃ (40 mg, 0.13 mmol, 1 eq) were dissolved under argon in 15 ml of a solution of THF/Et₃N (7:3). The mixture was stirred at 66°C for 4h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂/MeOH (0.5%)) and washed with ether (2 ml) to obtain a purple solid (60.1 mg, 73%).

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ : -2.29 (s, br, 2H, NH), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H₁), 1.54 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 4H, H₂), 1.76 (tt, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H₃), 2.50 (tt, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H₄), 4.90 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, H₅), 7.88 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H₇), 8.10 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, H₈), 8.73 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 8.84 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, H₆), 9.03 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, H₉), 9.36 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.50 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.75 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β).

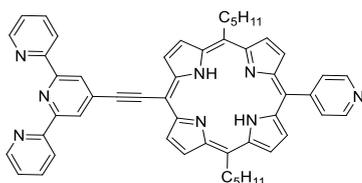


¹³C-NMR: 14.17 (CH₃), 22.78 (CH₂), 32.67 (CH₂), 35.14 (CH₂), 38.38 (CH₂), 93.49 (C), 96.71 (C), 97.27 (CH), 117.79 (C), 121.73 (C), 125.40 (CH), 127.59 (CH), 128.15 (CH), 129.14 (CH), 130.78 (CH), 131.50 (CH), 148.22 (CH), 150.14 (CH), 150.60 (C).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 3674, 3314, 2958, 2923, 2317, 2197, 2154, 2047, 1962, 1740, 1590, 1561, 1455, 1405, 1378, 1275, 1260, 1219, 1156, 1057, 1066, 1027, 986, 919, 879, 790, 765, 750, 722, 663, 634.

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹): 433 (34.87), 504 (0.71), 534 (0.10), 576 (2.64), 612 (0.42), 671 (1.52).

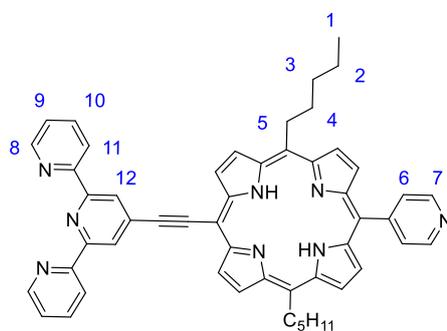
m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 629.339 [M+H⁺]_{found} = 629.338.

5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridineporphyrin (T3)Chemical Formula: C₅₂H₄₆N₈Molecular Weight: 782.996 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (87 mg, 0.14 mmol, 1 eq), Pd₂(dba)₃ (33 mg, 0.03 mmol, 0.25 eq), 4-ethynylterpyridine (55 mg, 0.21 mmol, 1.5 eq) and AsPh₃ (44 mg, 0.14 mmol, 1 eq) were dissolved under argon in 15 ml of a solution of THF/Et₃N (7:3). The mixture was stirred at 66°C for 24h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂ and then CH₂Cl₂/Acetone (2%)) to obtain a purple solid (70 mg, 64%).

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: -2.27 (s, br, 2H, NH), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.54 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, 4H, H₂), 1.78 (tt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₃), 2.51 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₄), 4.92 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₅), 7.47 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 4.1 Hz, 2H, H₉), 7.98 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₁₀), 8.12 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₆), 8.73 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 8.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H₁₁), 8.88 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H₈), 9.04 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₇), 9.07 (s, 2H, H₁₂), 9.38 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.53 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.91 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_β).

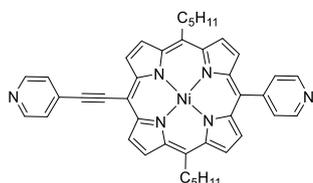


¹³C-NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 2957, 2922, 2853, 2194, 1582, 1562, 1466, 1391, 1260, 1155, 1069, 920, 880, 789, 728, 700, 660, 614, 576.

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹): 435 (27.74), 508 (0.47), 535 (0.80), 578 (2.68), 613 (0.38), 672 (1.54).

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 783.392 [M+H⁺]_{found} = 783.385

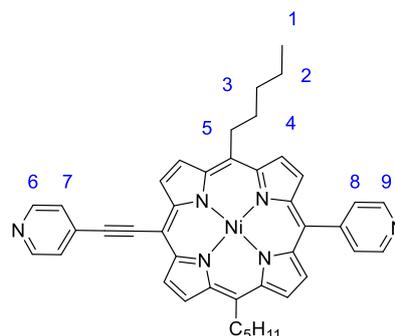
Ni(II) [5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylpyridinporphyrin] (Ni-T2)Chemical Formula: C₄₂H₃₈N₆NiMolecular Weight: 685.485 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(ethynyl-4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin] (75 mg, 0.11 mmol, 1 eq), PdCl₂(PPh₃)₄ (8 mg, 11 μmol, 0.1 eq), CuI (3.2 mg, 16 μmol, 0.15 eq) and ethynylterpyridine (33 mg, 0.128 mmol, 1.5 eq) were dissolved under argon in 10 ml of a solution of THF/Et₃N (2:1). The mixture was stirred at 75°C for 2 h. Solvents were removed

under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂) and washed with methanol to obtain a purple solid (53 mg, 70%)

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.43 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, 4H, H₂), 1.54 (tt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₃), 2.24 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₄), 4.43 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₅), 7.75 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H₇), 7.87 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H₈), 8.58 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_β), 8.80 (br, 2H, H₆), 8.95 (br, 2H, H₉), 9.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_β), 9.25 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_β), 9.44 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_β).



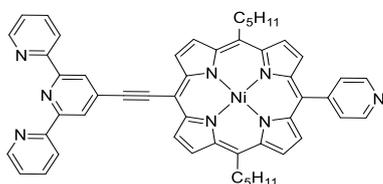
¹³C-NMR: 14.26 (CH₃), 22.79 (CH₂), 32.63 (CH₂), 34.23 (CH₂), 37.36 (CH₂), 94.55 (C), 95.06 (C), 96.27 (C), 116.50 (C), 119.93 (C), 125.63 (CH), 128.63 (CH), 128.75 (C), 130.15 (CH), 131.02 (CH), 131.93 (CH), 132.05 (CH), 132.15 (CH), 132.33 (CH), 140.34 (C), 142.46 (C), 143.35 (C), 143.86 (C), 148.62 (CH), 149.00 (C), 150.28 (CH).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 2954, 2926, 2852, 2201, 1591, 1555, 1465, 1405, 1346, 1209, 1088, 1010, 988, 937, 809, 788, 703, 641, 578, 533, 491.

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$ /L mol⁻¹ cm⁻¹): 433 (17.5), 549 (0.98), 591 (1.22).

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 685.2584 [M+H⁺]_{found} = 685.2584.

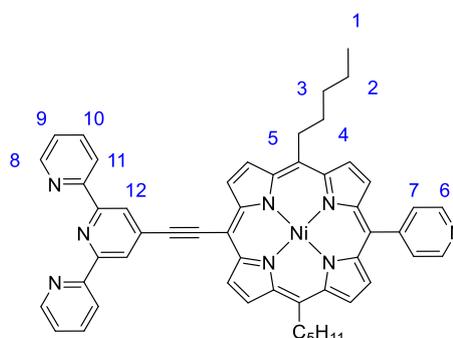
Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridineporphyrin] (Ni-T3)



Chemical Formula: C₅₂H₄₄N₈Ni
Molecular Weight: 839.673 g.mol⁻¹

Ni(II)[5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin] (75 mg, 0.11 mmol, 1 eq) and 4-ethynylterpyridine (58.2 mg, 0.22 mmol, 2 eq) were dissolved in 15 ml of a solution of **THF**/Et₃N (7:3). The mixture was degassed with argon for 15 min, PdCl₂(PPh₃)₂ (8 mg, 10 μmol, 0.1 eq) and CuI (3 mg, 15 μmol, 0.15 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 75°C for 1h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (Alumina, CH₂Cl₂) and recrystallized in MeOH to obtain a purple solid (76.5 mg, 86%).

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.42 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, 4H, H₂), 1.51 (tt, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₃), 2.20 (tt, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₄), 4.25 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, H₅), 7.40 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 4.0 Hz, 2H, H₉), 7.84 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H₇), 7.87 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2H, H₁₀), 8.50 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 8.61 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H₁₁), 8.77 (s, 2H, H₁₂), 8.82 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H₈), 8.93 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H₆), 9.04 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.07 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.34 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β).



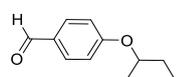
^{13}C -NMR: 14.13 (CH_3), 22.61 (CH_2), 32.49 (CH_2), 33.90 (CH_2), 37.21 (CH_2), 94.56 (C), 94.76 (C), 96.44 (C), 116.04 (C), 119.52 (C), 121.36 (CH), 122.48 (CH), 124.11 (CH), 128.52 (CH), 129.66 (CH), 130.44 (CH), 131.70 (CH), 131.94 (CH), 133.66 (C), 136.98 (CH), 139.96 (C), 142.12 (C), 142.96 (C), 143.68 (C), 148.40 (CH), 149.00 (C), 149.23 (CH), 155.57 (C), 155.75 (C).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3011, 2922, 2201, 1591, 1555, 1465, 1405, 1346, 1209, 1088, 988, 937, 809, 789, 703, 641, 578, 533, 491.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 435 (20.9), 549 (1.2), 593 (1.72).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 839.115$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 839.3070$

4-(sec-butoxy)benzaldehyde (10)

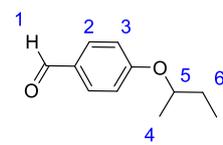


Chemical Formula: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$
Molecular Weight: 178.231 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4-(sec-butoxy)benzaldehyde was synthesized under anhydrous conditions and under argon. (*S*)-4-(sec-butoxy)benzaldehyde and (*R*)-4-(sec-butoxy)benzaldehyde were obtained starting from (*R*)-butan-2-ol and (*S*)-butan-2-ol respectively.

In a round bottom flask, a mixture of 4-hydroxybenzaldehyde (2 g, 16.35 mmol) and PPh_3 (4.5 g, 17.2 mmol) was pumped-purged three times with argon. Butan-2-ol (1.58 ml, 17.2 mmol) and dry THF (6 ml) were added and solids were dissolved by sonication. Diisopropylazodicarboxylate (3.4 ml, 17.2 mmol) was added dropwise and the mixture was sonicated at room temperature for 15 min. The solvent was removed under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ethyl acetate 9:1). The product was obtained as an amber oil (1.1 g, 38%).

^1H -NMR (300 M Hz, CDCl_3) δ : 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H_7), 1.33 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, H_4), 1.72 (m, 2H, H_6), 4.42 (qt, $J = 6.0$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 1H, H_5), 6.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_3), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_2), 9.86 (s, 1H, H_1).



^{13}C -NMR (300 M Hz, CDCl_3) δ : 9.7 (CH_3), 19.1 (CH_3), 29.1 (CH_2), 75.4 (CH), 115.6 (CH), 129.5 (C), 123.04 (CH), 163.5 (C), 190.7 (CH).

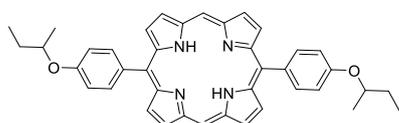
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2972, 2936, 1688, 1600, 1575, 1507, 1260, 1158, 832.

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{calc}} = 201.089$ $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{found}} = 201.088$.

(*S*): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +42.8^\circ$ ($c = 1.144$ g per 100 ml in MeOH)

(*R*): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -41.4^\circ$ ($c = 1.114$ g per 100 ml in MeOH).

5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin (11)

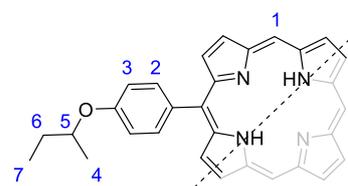


Chemical Formula: $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$
Molecular Weight: 606.770 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

(*S,S*)-5,15-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin were obtained starting from (*S*)-4-(*sec*-butoxy)benzaldehyde and (*R*)-4-(*sec*-butoxy)benzaldehyde respectively.

A solution of dipyrromethane (500 mg, 3.42 mmol, 1 eq.) and 4-(*sec*-butoxy)benzaldehyde (610 mg, 3.42 mmol, 1 eq.) in CHCl_3 (350 ml) and ethanol (35 ml) was flushed with argon for 15 min. Boron trifluoride etherate (0.25 ml, 2.5 mmol, 0.6 eq.) was added and the mixture was protected from light and stirred at room temperature for 1 hour. 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (1.16 g, 2.05 mmol, 1.5 eq.) was added and the solution was stirred at room temperature overnight. Triethylamine (0.3 ml, 2.1 mmol, 0.6 eq.) was added and volatiles were removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 (1 :1)). The product was obtained as a bright purple solid after recrystallization from methanol (420 mg, 40%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -3.08 (br, 2H, NH), 1,17 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, H_7), 1.54 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, H_4), 1.91 (m, 4H, H_6), 4,62 (qt, $J = 6.0$ Hz ; $J = 6.0$ Hz, 2H, H_5), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_2), 8.14 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_3), 9.11 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.37 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 10.27 (s, 2H, H_1).

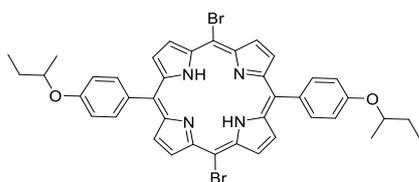


$^{13}\text{C-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : 10.06 (CH_3), 19.57 (CH_3), 29.49 (CH_2), 75.44 (CH), 105.14 (CH), 114.42 (CH), 119.03 (C), 131.11 (CH), 131.49 (CH), 133.46 (C), 136.00 (CH), 145.09 (C), 147.58 (C), 158.21 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 410 (40.1), 505 (1.10), 542 (0.8), 578 (0.5), 633 (0.3).

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 607.307$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 607.306$.

5,15-dibromo-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin (12)



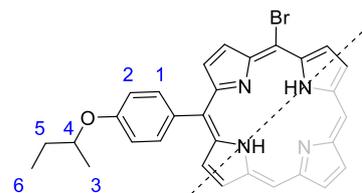
Chemical Formula: $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$

Molecular Weight: 764.562 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

(*S,S*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin were obtained starting from (*S,S*)-5,15-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin respectively.

A solution of 5,15-(4-(*sec*-butoxy)phenyl)porphyrin (200 mg, 0.33 mmol, 1 eq.) in CHCl_3 (70 ml) was cooled to 0°C in an ice bath. Pyridine (0.3 ml, 0.37 mmol, 1.1 eq.) and *N*-bromosuccinimide (1.12 g, 0.66 mmol, 2 eq.) were added and the mixture was stirred at 0°C . The reaction was controlled by thin-layer chromatography (chloroform/cyclohexane 1:1). After completion (20 min), acetone (6 ml) was added and volatiles were evaporated. The crude product was washed three times with methanol (3 x 20 ml) and three times with a minimum amount of a solution of CHCl_3 /cyclohexane (1:1). The product was obtained as a purple solid (220 mg, 87%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.69 (br, 2H, NH), 1.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, H_6), 1.54 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, H_3), 1.91 (m, 4H, H_5), 4.62 (qt, $J = 6.0$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_4), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_1), 8.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_2), 8.90, (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.61 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).

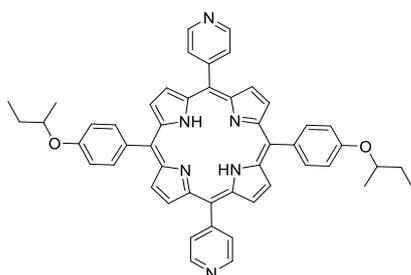


$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no spectrum could be recorded.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 424 (42.8), 524 (1.2), 561 (1.0), 604 (0.4), 662 (0.4).

m/z (HRM^+): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 763.128$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 763.129$.

5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-di(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin (T5)



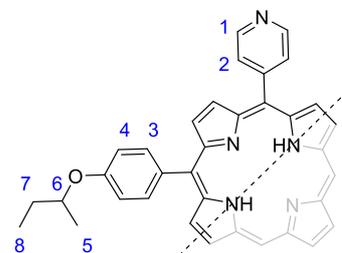
Chemical Formula: $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2$

Molecular Weight: 760.942 g.mol $^{-1}$

(*S,S*)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin were obtained starting from (*S,S*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin respectively.

A solution of 5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin (100 mg, 0.13 mmol, 1 eq.), pyridin-4-ylboronic acid (160 mg, 1.3 mmol, 10 eq.), K_2CO_3 (360 mg, 2.6 mmol, 20 eq.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg, 13 mmol, 0.1 eq.) in a mixture of toluene/methanol/water (15 ml/5 ml/1 ml) was degassed with argon for 20 min. The mixture was stirred and heated at 95°C under argon. After 3 hours, solvents were removed under vacuum and the solid thus obtained was dissolved in CHCl_3 (50 ml). The organic layer was washed with water (3 x 50 ml) and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /acetone (5% and then 10%)) and recrystallized from MeOH affording the desired compound as a purple solid (92 mg, 92%).

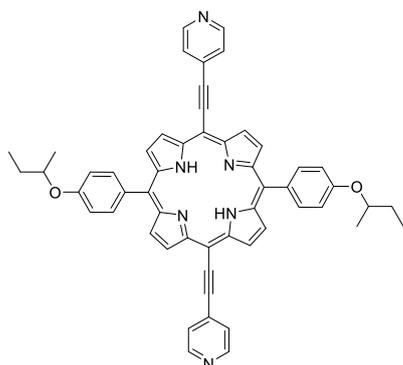
$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.83 (br, 2H, NH), 1.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, H_8), 1.54 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, H_5), 1.91 (m, 4H, H_7), 4.62 (qt, $J = 6.0$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2H, H_6), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_3), 8.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_4), 8.17 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_2), 8.80, (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 8.97 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.04 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_1).



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

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 421 (44.1), 517 (1.7), 553 (0.9), 592 (0.5), 648 (0.4).

m/z (HRM^+): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 761.361$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 761.360$.

5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-di(ethynylpyridin-4-yl)porphyrin (T6)

Chemical Formula: C₅₄H₄₄N₆O₂
Molecular Weight: 808.986 g.mol⁻¹

(*S,S*)-5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-bis(ethynylpyridin-4-yl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-bis(ethynylpyridin-4-yl)porphyrin were obtained starting from (*S,S*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin and (*R,R*)-5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin respectively.

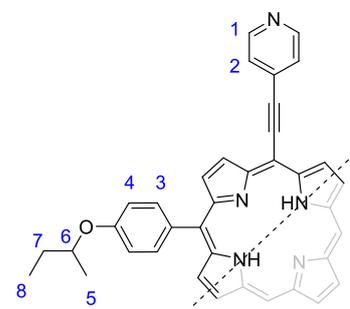
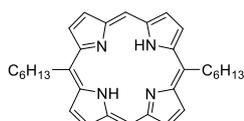
A solution of 5,15-dibromo-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrin (100 mg, 0.13 mmol, 1 eq.), ethynylpyridin-4-yl (32 mg, 0.31 mmol, 2.4 eq.), As(Ph)₃ (96 mg, 0.31 mmol, 2.4 eq.) and Pd₂(dba)₃ (35 mg, 0.039 mmol, 0.3 eq.) in 10 ml of a mixture of THF/triethylamine (5:1) was degassed under argon for 15 min. Then, the mixture was stirred and heated to 65°C for 1 hour and solvents were evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Al₂O₃, cyclohexane/ethyl acetate 2:1) and washed three times with ether (3 x 20 ml) to obtain a dark-green solid (38 mg, 36%).

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: -2.06 (br, 2H, NH), 1.19 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, H₈), 1.57 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, H₅), 1.92 (m, 4H, H₇), 4.65 (qt, *J* = 6.0 Hz, *J* = 6.0 Hz, 2H, H₆), 7.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H₃), 7.85 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H, H₂), 8.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H₄), 8.82 (d, *J* = 5.9 Hz 4H, H₁), 8.93 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_β), 9.62 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_β).

¹³C-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 10.2 (CH₃), 19.7 (CH₃), 29.6 (CH₂), 75.6 (CH), 94.6 (C), 96.9 (C), 99.9 (C), 114.5 (CH), 122.6 (C), 125.6 (CH), 132.0 (C), 132.3 (C), 133.1 (C), 135.9 (CH), 150.2 (CH), 158.6 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 441 (30.8), 519 (0.4), 555 (0.7), 599 (3.1), 690 (2.0).

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 809.360 [M+H⁺]_{found} = 809.357.

**5,15-dihexylporphyrin (13)**

Chemical Formula: C₃₂H₃₈N₄
Molecular Weight: 478.684 g.mol⁻¹

Solvent were distilled and degassed

Montmorillonite K10 (12 g) was activated (100°C, vacuum) for 2 h and then cooled to room temperature under argon. To the flask were added CH₂Cl₂ (800 ml) and heptanal (0.84 ml, 6 mmol, 1 eq) and a solution of DPM (876 mg, 6 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (100 ml). The resulting mixture was stirred under argon at room temperature for 12h. *Para*-chloranil (2.28 g, 9 mmol, 1.5 eq) was added and the mixture was refluxed (40°C) during 1h30. Solids materials were removed by filtration through a Celite pad and washed with CHCl₃. The filtrate was concentrated and the crude purple mixture was purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) to afford a purple solid (510 mg, 36%).

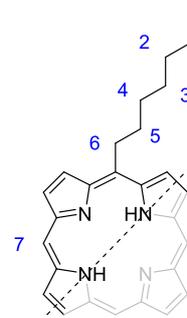
¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: -2.93 (br, 2H, NH), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.50 (m, 8H, H₂ and H₃), 1.80 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 2.55 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 4.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₆), 9.39 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H, H_β), 9.56 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H, H_β), 10.15 (s, 2H, H₇).

¹³C-NMR (90 M Hz, CDCl₃) δ: 14.30 (CH₃), 22.90 (CH₂), 30.41 (CH₂), 32.09 (CH₂), 34.80 (CH₂), 38.77 (CH₂), 104.37 (CH), 118.98 (C), 127.94 (CH), 132.00 (CH), 144.32 (C), 147.60 (C).

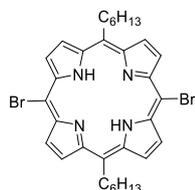
λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 405 (26.31), 504 (1.23), 535 (0.30), 578 (0.37), 633 (0.12).

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹ 2955, 2932, 2854, 1535, 1497, 1471, 1246, 1243, 1172, 1159, 1112, 1058, 1041, 919, 895, 844, 832, 796, 728, 680.

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 479.3096 [M+H⁺]_{found} = 479.3073.



5,15-dihexyl-10,20-dibromoporphyrin (14)

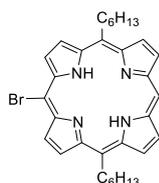


Chemical Formula: C₃₂H₃₆Br₂N₄
Molecular Weight: 636.476 g.mol⁻¹

A solution of 5,15-dihexylporphyrin (250 mg, 0.53 mmol, 1 eq) in CHCl₃ (100 ml) and pyridine (0.2 ml) was treated with NBS (208 mg, 1.06 mmol, 2.2 eq) at 0 °C. After 10 min, the reaction was quenched with acetone (12.5 ml). The solvent was evaporated under reduced pressure and the poorly soluble product was washed with methanol (3 x 20 ml). The product was obtained as a purple solid (335 mg, Qtt).

Owing to the low solubility of the compound, no characterizations could be acquired.

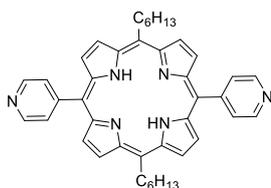
5,15-dihexyl-10-bromoporphyrin (15)



Chemical Formula: C₃₂H₃₇BrN₄
Molecular Weight: 557.580 g.mol⁻¹

A solution of 5,15-dihexylporphyrin (250 mg, 0.52 mmol, 1 eq) in CHCl_3 (75 ml) and pyridine (0.1 ml) was treated with NBS (80 mg, 0.45 mmol, 0.87 eq) at 0 °C. After 15 min the reaction was quenched with acetone (12.5 ml). The solution was concentrated under reduced pressure and filtered on silica pad. The mixture of three different porphyrins: 12% of 5,15-dihexylporphyrin, 75% of 5,15-dihexyl-10-bromoporphyrin and 13% of 5,15-dihexyl-10,20-dibromoporphyrin was directly used without purification.

5,15 dihexyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrin (T7)



Chemical Formula: $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_6$

Molecular Weight: $632.856 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dihexyl-10,20-dibromoporphyrin (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (434 mg, 3.14 mmol, 20 eq) and pyridine-4-ylboronic acid (196 mg, 1.60 mmol, 10 eq) were dissolved in 16 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (18 mg, 16 μmol , 0.1 eq) was added and the mixture was stirred under argon and heated at 100°C for 96h. Solvent were removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl_3 (50 ml), washed with water (2 x 50 ml) and brine (50 ml). Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1%)) to afford a purple solid (60 mg, 59%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.75 (s, br, 2H, NH), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.50 (m, 8H, H_2 and H_3), 1.80 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 2.55 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 4.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_6), 8.15 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_7), 8.81 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.05 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_8), 9.56 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).

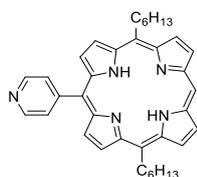
$^{13}\text{C-NMR}$ (90 M Hz, CDCl_3) δ : 14.18 (CH_3), 22.74 (CH_2), 30.25 (CH_2), 31.93 (CH_2), 35.40 (CH_2), 38.87 (CH_2), 115.81 (C), 120.83 (C), 128.49 (CH), 129.47 (CH), 131.26 (CH), 148.02 (C), 151.07 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 417 (33.00), 516 (1.48), 550 (6.60), 593 (0.41), 650 (0.46).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3315, 2925, 1745, 1592, 1563, 1467, 1405, 1355, 1248, 1156, 1069, 987, 964, 877, 790, 735, 656, 542.

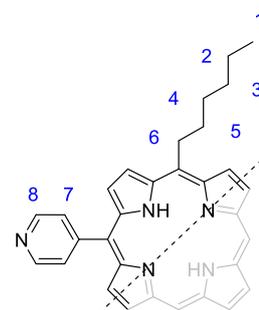
m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 633.3700$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 633.3691$.

5,15 dihexyl-10(4-yl-pyridine)porphyrin (16)



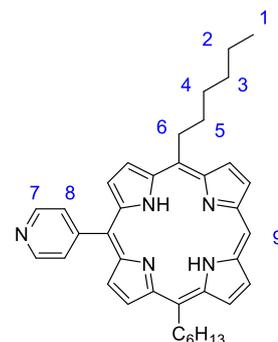
Chemical Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_5$

Molecular Weight: $555.770 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



The mixture of porphyrins (200 mg, 0.36 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (495 mg, 3.6 mmol, 10 eq) and pyridine-4-ylboronic acid (440 mg, 3.6 mmol, 10 eq) were dissolved in 15 ml of a mixture of THF/MeOH/H₂O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min, $Pd(PPh_3)_4$ (41 mg, 36 μ mol, 0.1 eq) was added and the mixture was stirred and heated at 60°C for 24 h. Solvent were removed under vacuum and the black solid was solubilized with $CHCl_3$ (100 ml) and washed with water (2 x 50 ml). Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, CH_2Cl_2 /MeOH (1.5%)) to afford a purple solid (160 mg, 55% based on the 5,15-dihexylporphyrin).

1H -NMR (300 M Hz, $CDCl_3$) δ : -2.89 (s, br, 2H, NH), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H₁), 1.50 (m, 8H, H₂ and H₃), 1.80 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₄), 2.55 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₅), 4.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₆), 8.16 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H₈), 8.80 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H _{β}), 9.02 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H₇), 9.36 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H _{β}), 9.47 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H _{β}), 9.55 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H _{β}), 10.10 (s, 1H, H₉).



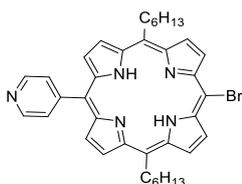
^{13}C -NMR (400 M Hz, $CDCl_3$) δ : 14.20 (CH₃), 22.77 (CH₂), 30.28 (CH₂), 31.95 (CH₂), 35.04 (CH₂), 38.77 (CH₂), 104.71 (CH), 119.93 (C), 128.08 (CH), 128.37 (CH), 129.59 (CH), 131.01 (CH), 132.08 (CH), 134.01 (C), 134.41 (C), 143.75 (C), 145.00 (C), 147.50 (C), 152.03 (CH), 176.58 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 410 (29.00), 509 (1.41), 542 (0.38), 585 (0.40), 641 (0.24).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3296, 2924, 1591, 1558, 1466, 1407, 1348, 1238, 1153, 1119, 1068, 979, 961, 918, 847, 790, 737, 690, 666, 638, 563.

m/z (HRM⁺): $[M+H^+]_{calc} = 556.3435$ $[M+H^+]_{found} = 556.3386$.

5,15 dihexyl-10(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (17)



Chemical Formula: $C_{37}H_{40}N_5Br$
Molecular Weight: 634.666 $g \cdot mol^{-1}$

A solution of 5,15 dihexyl-10(4-yl-pyridine)porphyrin (170 mg, 0.31 mmol, 1 eq) in $CHCl_3$ (75 ml) and pyridine (0.1 ml) was treated with NBS (60 mg, 0.33 mmol, 1.1 eq) at 0 °C. After 2h, the reaction was quenched with acetone (8.5 ml) and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica, CH_2Cl_2 /MeOH (5%)) and washed with methanol (3 ml) to obtain a brown product (195 mg, Qtt)

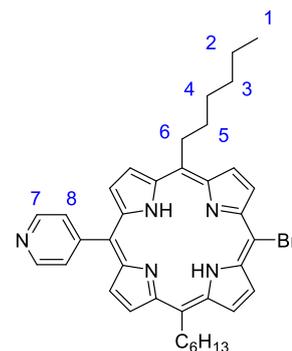
1H -NMR (300 M Hz, $CDCl_3$) δ : -2.78 (s, br, 2H, NH), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H₁), 1.50 (m, 8H, H₂ and H₃), 1.80 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₄), 2.50 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₅), 4.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H₆), 8.12 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H₈), 8.72 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H _{β}), 9.02 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H₇), 9.37 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H _{β}), 9.42 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H _{β}), 9.70 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H _{β}).

^{13}C -NMR (400 M Hz, CDCl_3) δ : 14.20 (CH_3), 22.75 (CH_2), 30.24 (CH_2), 31.91 (CH_2), 35.35 (CH_2), 38.84 (CH_2), 103.17 (C), 115.57 (C), 121.09 (CH), 121.16 (CH), 121.18 (CH), 129.45 (CH), 129.67 (CH), 129.70 (C), 147.63 (CH), 151.43 (C).

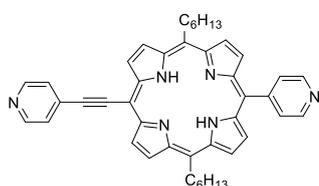
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 419 (38.00), 519 (1.54), 554 (0.98), 599 (0.43), 657 (0.67).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3316, 2924, 1592, 1563, 1478, 1404, 1354, 1246, 1202, 1154, 1076, 989, 964, 918, 836, 788, 723, 666.

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 634.2540$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 634.2475$.



5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylpyridin-porphyrin (T8)



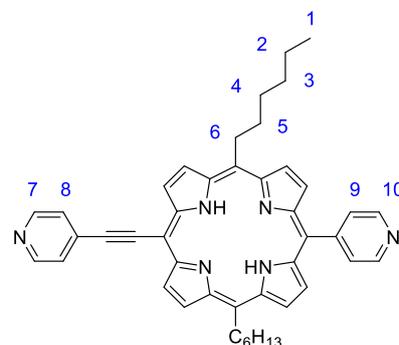
Chemical Formula: $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_6$

Molecular Weight: $656.878 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvent were used distilled and degassed.

5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (50 mg, 78 μmol , 1 eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (18 mg, 19 μmol , 0.25 eq), 4-ethynylpyridine (12 mg, 0.12 mmol, 1.5 eq) and AsPh_3 (24 mg, 78 μmol , 1 eq) were dissolved under argon in 15 ml of a solution of THF/ Et_3N (7:3). The mixture was stirred at 66°C for 12h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (0.5%)) and washed with *isopropanol* to obtain a purple solid (38 mg, 74%).

^1H -NMR (300 M Hz, CDCl_3) δ : -2.35 (s, br, 2H, NH), 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.50 (m, 8H, H_2 and H_3), 1.80 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 2.52 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 4.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_6), 7.88 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, H_8), 8.10 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, H_9), 8.72 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 8.84 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, H_7), 9.03 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, H_{10}), 9.34 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 9.45 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β), 9.69 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_β).

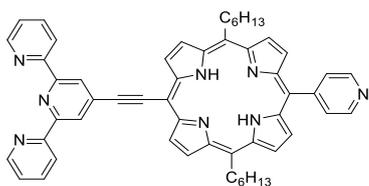


^{13}C -NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 432 (35.00), 533 (0.12), 574 (3.13), 611 (0.52), 670 (1.82).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3310, 2955, 2924, 2924, 2196, 1724, 1590, 1562, 1466, 1404, 1364, 1244, 1156, 1067, 986, 917, 790, 723, 723, 636, 568.

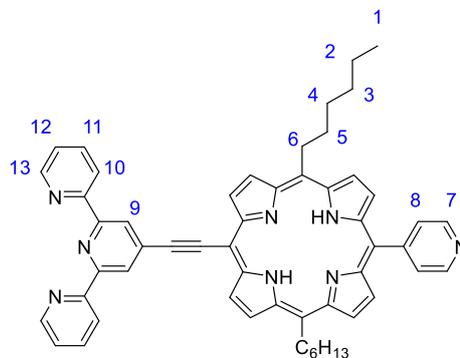
m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 657.3700$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 657.3669$.

5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridine-porphyrin (T9)Chemical Formula: C₅₄H₅₀N₈Molecular Weight: 811.050 g.mol⁻¹

Solvent were distilled and degassed.

5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-bromoporphyrin (60 mg, 95 μmol, 1 eq), Pd₂(dba)₃ (22 mg, 23 μmol, 0.25 eq), 4-ethynylterpyridine (37 mg, 0.14 mmol, 1.5 eq) and AsPh₃ (29 mg, 95 μmol, 1 eq) were dissolved under argon in 15 ml of a solution of THF/Et₃N (7:3). The mixture was stirred at 66°C for 12h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography (Alumina, CH₂Cl₂) to obtain a green-purple solid (50 mg, 65%).

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: -2.42 (s, br, 2H, NH), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.50 (m, 8H, H₂ and H₃), 1.80 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 2.50 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 4.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₆), 7.47 (ddd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1 Hz, 2H, H₁₂), 7.98 (ddd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1 Hz, 2H, H₁₁), 8.14 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H₈), 8.70 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 8.76 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, H₁₀), 8.88 (ddd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1 Hz, *J* = 1 Hz, 2H, H₁₃), 9.02 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H₇), 9.04 (s, 2H, H₉), 9.34 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.43 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β), 9.81 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_β).

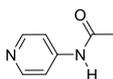


¹³C-NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 434 (12.63), 534 (0.96), 576 (2.03), 612 (0.45), 671 (1.62).

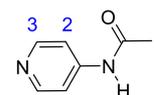
ν_{max} (ATR)/cm⁻¹: 3305, 2957, 2922, 2193, 1592, 1582, 1562, 1467, 1437, 1403, 1389, 1262, 1244, 1155, 1114, 1092, 1041, 985, 918, 886, 856, 786, 726, 742, 659, 614, 576.

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 811.4231 [M+H⁺]_{found} = 811.4186.

N-(pyridine-4-yl)acetamide⁷ (18)Chemical Formula: C₇H₈N₂OMolecular Weight: 136.151 g.mol⁻¹

4-aminopyridine (14 g, 149 mmol, 1 eq) was dissolved in acetic anhydride (16 ml, 168 mmol, 1.1 eq). The reaction mixture was heated at 100°C. After 1 h, the solid was dried under reduced pressure and suspended in saturated aqueous solution of NaHCO₃ (100 ml). The suspension was stirred for 10 min and then filtered. The white cake was washed with water (2x20 ml) and dried under vacuum to yield the desired white solid (19.36 g, 95%).

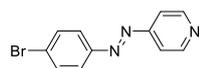
$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, MeOD) δ : 2.11 (s, 3H, H₁), 7.57 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, H₂), 8.33 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, H₃)



$^{13}\text{C-NMR}$: 24.29 (CH₃), 115.08 (CH), 148.23 (C), 150.87 (CH), 172.58 (C).

$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2306, 1700, 1688, 1672, 1597, 1532, 1506, 1441, 1401, 1390, 1373, 1325, 1308, 1299, 1245, 1209, 1003, 999, 828, 818, 663, 640, 633, 609.

4-((4-bromophenyl)diazenyl)pyridine (19)



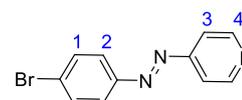
Chemical Formula: C₁₁H₈BrN₃

Molecular Weight: 262.105 g.mol⁻¹

Solvent was dried over molecular sieve.

N-(pyridine-4-yl)acetamide (2 g, 14 mmol, 1 eq), NaOH (3.36 g, 59 mmol, 4 eq), K₂CO₃ (2 g, 14 mmol, 1 eq) and tris(methoxyethoxyethyl)amine (0.2 ml, 0.6 mmol, 0.04 eq) was added in dry xylene (50 ml). The resulting suspension was heated to 100°C for 1h under argon and 1-bromo-4-nitrobenzene (2.97 g, 14 mmol, 1 eq) was added. The mixture was stirred vigorously at 130°C for 8h and the red hot solution was filtered. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, AcOEt/Pet. Ether (1:1)) to yield an orange product (1.30 g, 35%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, MeOD) δ : 7.70 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, H₃), 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H₂), 7.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H₁), 8.83 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, H₄)

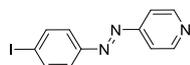


$^{13}\text{C-NMR}$: 116.59 (CH), 125.18 (CH), 127.37 (C), 132.97 (CH), 151.45 (C), 151.67 (CH), 157.41 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 327 (2,07)

$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2313, 1584, 1566, 1507, 1477, 1458, 1405, 1221, 1147, 1070, 1009, 991, 923, 838, 734, 694, 628.

4-((4-iodophenyl)diazenyl)pyridine⁸ (20)



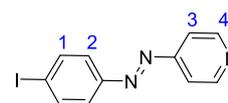
Chemical Formula: C₁₁H₈IN₃

Molecular Weight: 309.106 g.mol⁻¹

Solvent was dried over molecular sieve.

N-(pyridine-4-yl)acetamide (4 g, 29 mmol, 1 eq), NaOH (4.70 g, 117 mmol, 4 eq), K₂CO₃ (4.06 g, 29 mmol, 1 eq) and tris(methoxyethoxyethyl)amine (0.4 ml, 1 mmol, 0.04 eq) were added in dry xylene (150 ml). The resulting suspension was heated to 100°C for 1h under argon and 1-iodo-4-nitrobenzene (7.32 g, 29 mmol, 1 eq) was added. The mixture was stirred vigorously at 130°C for 8h and the red hot solution was filtered on a celite pad. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, AcOEt/Pet. Et (1:1)) to obtain an orange product (2.63 g, 30%).

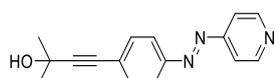
$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, MeOD) δ : 7.73 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H₂), 7.76 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H₃), 8.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H₁), 8.83 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H₄)
 $^{13}\text{C-NMR}$: 101.58 (C), 116.43 (CH), 125.29 (CH), 139.17 (CH), 151.48 (C), 152.09 (CH), 156.85 (C).



λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 336 (2,16)

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹: 3033, 1711, 1584, 1574, 1711, 1474, 1454, 1403, 1278, 1319, 1300, 1222, 1145, 1095, 1053, 1005, 992, 921, 834, 733, 663, 583, 533, 523, 489.

2-methyl-4-(4-(pyridine-4-yl diazenyl)phenyl)but-3-yn-2-ol (21)

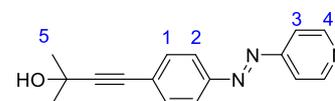


Chemical Formula: C₁₆H₁₅N₃O

Molecular Weight: 265.316 g.mol⁻¹

4-((4-iodophenyl)diazenyl)pyridine (300 mg, 1 mmol, 1 eq), 2-methyl-3-butynyl-2-ol (0.15 ml, 1.5 mmol, 1.5 eq) were dissolved in 20 ml of a mixture of THF/Et₂NH (5/2) and degassed with argon for 15min. CuI (114 mg, 0.6 mmol, 0.6 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 0.1 mmol, 0.1 eq) were added and the solution was degassed with argon for 5 min. The reaction mixture was stirred at 40°C under argon. After 5h, solvents were removed under reduced pressure and the resulting black solid was dissolved in CHCl₃ (50 ml), washed with water (2 x 50 ml) and purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/MeOH (1%)) to obtain an orange product (250 mg, 94%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl₃) δ : 1.81 (s, 6H, H₅), 7.51 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H₂), 7.65 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, H₃), 7.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H₁), 8.76 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, H₄)

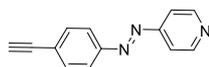


$^{13}\text{C-NMR}$: 31.42 (CH₃), 65.74 (C), 81.70 (C), 97.25 (C), 122.60 (CH), 123.46 (CH), 127.14 (C), 132.66 (CH), 150.77 (CH), 151.47 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 343 (0.6)

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹: 453, 468, 569, 598, 723, 852, 889, 953, 964, 1001, 1147, 1166, 1209, 1272, 1363, 1379, 1408, 1453, 1497, 1592, 2923, 2982, 3199.

4-((4-ethynylphenyl)diazenyl)pyridine (22)

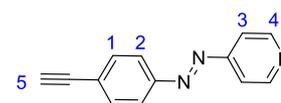


Chemical Formula: C₁₃H₉N₃

Molecular Weight: 207.231 g.mol⁻¹

2-methyl-4-(4-(pyridine-4-yl diazenyl)phenyl)but-3-yn-2-ol (300 mg, 1.1 mmol, 1 eq) and NaOH (48 mg, 1.2 mmol, 1.06 eq) were dissolved in toluene (150 ml). The solution was stirred and refluxed (115°C) overnight and the solvent was removed under vacuum. The orange solid was purified by chromatography column (silica, CH₂Cl₂/Acetone (9:1)) to yield an orange product (234.6 mg, 70%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2) δ : 3.35 (s, H, H_5), 7.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_2), 7.71 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H_3), 7.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_1), 8.80 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H_4).

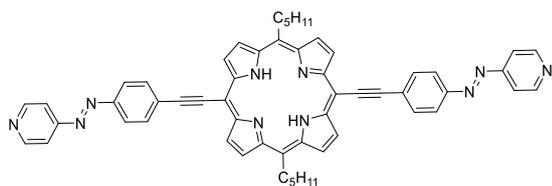


$^{13}\text{C-NMR}$: 80.53 (C), 83.17 (C), 116.47 (CH), 123.69 (CH), 126.41 (C), 133.47 (CH), 151.82 (CH), 152.23 (C), 157.36 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 335 (2,10)

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3144, 2092, 1587, 1494, 1455, 1407, 1323, 1224, 1146, 1103, 993, 855, 847, 830, 782, 736, 729, 712, 619.

5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenyl)porphyrin (T10)



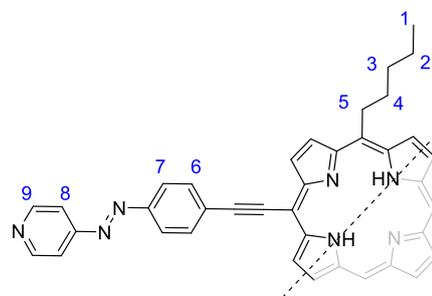
Chemical Formula: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_{10}$

Molecular Weight: $861.047 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were distilled and degassed.

5,15-dipentyl-10,20-bromoporphyrin (100 mg, 0.17 mmol, 1 eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (38 mg, 0.04 mmol, 0.25 eq), 4-((4-ethynylphenyl)diazenyl)pyridine (76 mg, 0.036 mmol, 2.2 eq) and AsPh_3 (50 mg, 0.17 mmol, 1 eq) were dissolved under argon in 30 ml of a solution of THF/ Et_3N (3:1) and the mixture was stirred at 30°C . After 4 days, solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (Alumina, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3%)) and washed with methanol (3 x 10 ml) to obtain a green solid (80 mg, 56%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 M Hz, CD_2Cl_2) δ : -1.92 (s, br, 2H, NH), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.57 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_2), 1.82 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_3), 2.53 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 4.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 7.81 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H, H_8), 8.22 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_7), 8.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_6), 8.86 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H, H_9), 9.49 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, H_β), 9.79 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, H_α).

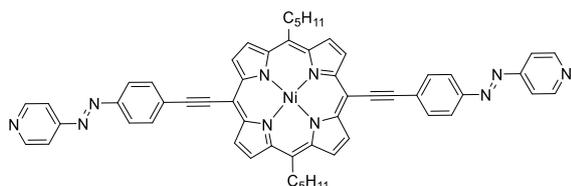


$^{13}\text{C-NMR}$: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 325 (3.16), 454 (18.80), 616 (6.10) br, 710 (5.48) br.

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2954, 2919, 2883, 2189, 1583, 1557, 1494, 1450, 1402, 1362, 1301, 1255, 1238, 1142, 1100, 987, 916, 846, 812, 791, 778, 729, 700, 636, 563, 508, 481.

m/z (HRM $^+$): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 861.41$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 861.42$

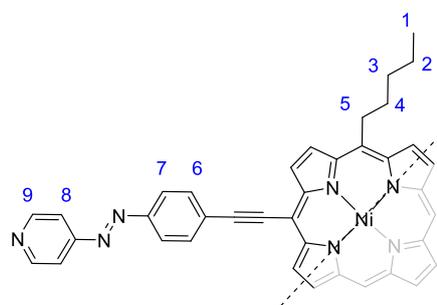
Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenylpyridine)porphyrin] (Ni-T10)

Chemical Formula: $C_{56}H_{46}N_{10}Ni$
 Molecular Weight: $917.747 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were used distilled and degassed.

5,15-dipentyl-10,20-bromoporphyrinato of Ni(II) (200 mg, 0.3 mmol, 1 eq), $Pd_2Cl_2(PPh_3)_2$ (21 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq), 4-((4-ethynylphenyl)diazenyl)pyridine (137 mg, 0.66 mmol, 2.2 eq) and CuI (34,4 mg, 0.18 mmol, 0.6 eq) were dissolved under argon in 30 ml of a solution of THF/ Et_2NH (2:5). The mixture was flushed for 15min with argon and stirred at $40^\circ C$ for 1 week. Solvents were removed under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography (Alumina, CH_2Cl_2 then $CH_2Cl_2/MeOH$ (95:5)) and washed three times with *isopropanol* to obtain a purple solid (110 mg, 40%)

1H -NMR (300 M Hz, CD_3Cl) δ : 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.45 (qt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_2), 1.82 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_3), 2.23 (tt, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_4), 4.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 7.73 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H, H_8), 8.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_7), 8.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_6), 8.85 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H, H_9), 9.05 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, H_β), 9.31 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, H_β).

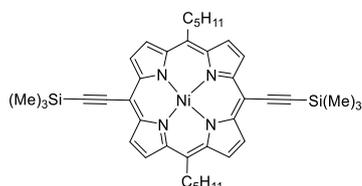


^{13}C -NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ^{13}C spectra could be acquired.

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 356 (31.86), 457 (110.00), 638 (4.38) br.

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2854, 2925, 2190, 1583, 1553, 1495, 1207, 1146, 1120, 1100, 1085, 1016, 987, 937, 847, 831, 788, 737, 704, 646, 562, 532.

m/z (HRM $^+$): $[M+H^+]_{calc} = 917.3333$ $[M+H^+]_{found} = 917.3316$.

Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(ethynyltrimethylsilane)porphyrin] (Ni-23)

Chemical Formula: $C_{40}H_{48}N_4NiSi_2$
 Molecular Weight: $699.715 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvents were distilled and degassed.

Ni(II) (5,15-dipentyl-10,20-bromoporphyrin) (500 mg, 0.75 mmol, 1 eq), ethynyltrimethylsilane (0.23 ml, 1.65 mmol, 2.2 eq) and CuI (14 mg, 0.075 mmol, 0.1 eq) were dissolved in 15 ml of a mixture of Et_3N/THF (3:1). The solution was degassed for 15 min and $PdCl_2(PPh_3)_2$ (52.5 mg, 0.075 mmol, 0.1 eq) was added. The mixture was stirred at RT. After the reaction was completed (4h), solvents were removed under reduced pressure and the crude

product was purified by chromatography (Silica, CH₂Cl₂/Cyclohexane (5:95)) to yield a purple product (520 mg, qtt)

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 0.55 (s, 18H, H₆), 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.51 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.58 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.22 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 4.33 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 9.08 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β), 9.33 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β).

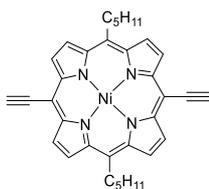
¹³C-NMR: 0.53 (CH₃), 14.30 (CH₃), 22.83 (CH₂), 29.94 (CH₂), 32.74 (CH₂), 37.45 (CH₂), 98.86 (C), 102.35 (C), 105.48 (C), 119.79 (C), 131.93 (CH), 131.98 (CH), 142.59 (C), 143.72 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 433 (24.00), 518 (0.38), 557 (1.07), 600 (2.17).

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 2951, 2921, 2855, 2147, 1795, 1556, 1465, 1377, 1362, 1338, 1302, 1247, 1210, 1173, 1111, 1082, 1014, 940, 846, 790, 778, 759, 724, 704, 619, 563, 468.

m/z (HRM⁺): [M⁺]_{calc} = 698.2765 [M⁺]_{found} = 698.2837.

Ni(II) (5,15-dipentyl-10,20-diethynylporphyrin) (Ni-24)



Chemical Formula: C₃₄H₃₂N₄Ni
Molecular Weight: 555.351 g.mol⁻¹

Solvent were distilled and degassed.

Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-(ethynyltrimethylsilane)porphyrin] (520 mg, 0.75 mmol, 1 eq) was dissolved in 100 ml of CH₂Cl₂. 0.4 ml of a solution (1M in THF) of TBAF (400 mg, 1.5 mmol, 2 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 30 min at RT. After the reaction was completed, the black solution was filtered on a silica pad to give a purple product (400 mg, 96%).

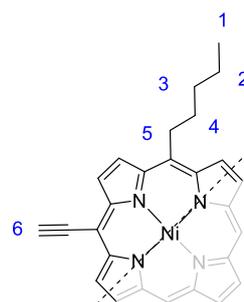
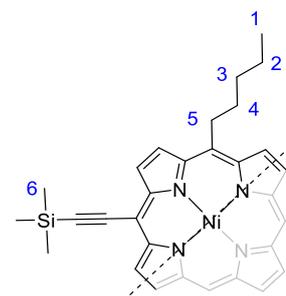
¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ : 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.51 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.58 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.20 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 3.99 (s, 2H, H₆), 4.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 9.05 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β), 9.30 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β).

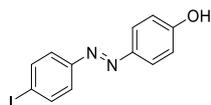
¹³C-NMR: 14.09 (CH₃), 22.60 (CH₂), 32.51 (CH₂), 33.98 (CH₂), 37.22 (CH₂), 83.82 (C), 84.24 (C), 97.32 (C), 119.44 (C), 129.88 (CH), 131.69 (CH), 142.40 (C), 143.47 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 428 (22.00), 553 (1.00), 592 (2.00).

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 3307, 2955, 2923, 2853, 1722, 1598, 1541, 1510, 1464, 1345, 1325, 1260, 1213, 1161, 1078, 1018, 942, 834, 788, 704, 651, 584, 480.

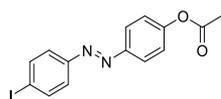
m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 555.8274 [M+H⁺]_{found} = 555.8103



4-(4-iodophenylazo)phenol (25)

Chemical Formula: C₁₂H₉IN₂O₁
Molecular Weight: 366.158 g.mol⁻¹

The product was synthesized following the described procedure.⁹

4-(4-iodophenylazo)phenylacetate (26)

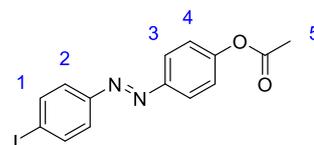
Chemical Formula: C₁₄H₁₁IN₂O₂
Molecular Weight: 366.158 g.mol⁻¹

Solvent were distilled.

4-(4-iodophenylazo)phenol (800 mg, 2.5 mmol, 1 eq) was dissolved in CH₂Cl₂ (100 ml) and dry Et₃N (0.1 ml). Acetyl chloride (194 mg, 2.5 mmol, 1 eq) was added and the reaction mixture was stirred under argon. After completion of the reaction (15min), an aqueous solution of NaHCO₃ (sat) was added (50 ml), the organic layer was separated, dried over MgSO₄ and filtered. Solvent was removed under reduced pressure to yield an orange product (915 mg, Qtt).

¹H-NMR (300 M Hz, CD₂Cl₂) δ: 2.32 (s, 3H, H₅), 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₄), 7.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H₃), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H₂), 7.950 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H₁).

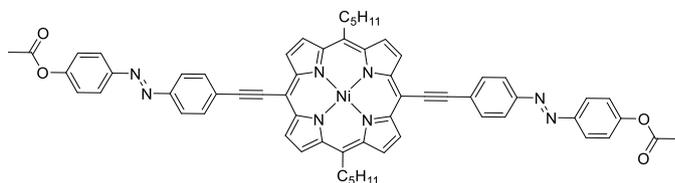
¹³C-NMR: 21.20 (CH₃), 97.73 (C), 122.30 (CH), 124.20 (CH), 124.47 (CH), 125.42 (C), 138.37 (CH), 151.83 (C), 152.90 (C), 169.045 (C).



λ_{\max} (Toluene)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 340 (2.6).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 2923, 1757, 1588, 1565, 1494, 1474, 1390, 1370, 1210, 1188, 1178, 1150, 1099, 1048, 1013, 1002, 913, 855, 827, 724, 702, 681, 637, 620, 545, 526.

m/z (HRM⁺): [M+Na⁺]_{calc} = 388.9757 [M+Na⁺]_{found} = 388.9793.

Ni(II)[5,15-dipentyl-10,20-di(ethyl-4-phenyldiazenyl)phenylacetateporphyrin] (Ni-27)

Chemical Formula: C₆₂H₅₂N₈O₄Ni
Molecular Weight: 1031.843 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

Ni(II)(5,15-dipentyl-10,20-diethynylporphyrin) (50 mg, 90 μ mol, 1 eq) and 4-(4-iodophenylazo)phenyl acetate (73 mg, 198 μ mol, 2.2 eq) were dissolved in 10 ml of THF/Et₃N (1:3). The solution was flushed with argon for 15 min and CuI (0.8 mg, 4.5 μ mol, 0.05 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (3 mg, 4.5 μ mol, 0.05 eq) were added. After complete disappearance of the starting porphyrin (~1h), the solution was filtered and solvents were removed under reduced

pressure. The crude product was then purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/Cyclohexane (2:1)) to obtain a purple- green product (61 mg, 67%).

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.44 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.56 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.20 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 2.35 (s, 6H, H₁₀), 4.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H₉), 7.96-8.05 (m, 12H, H₆₋₇₋₈), 9.04 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β), 9.32 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β).

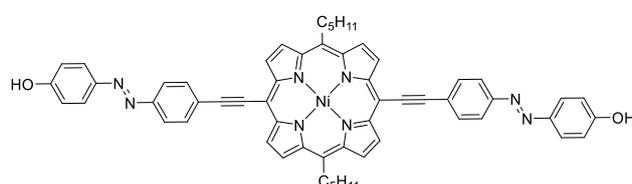
¹³C-NMR: 14.14 (CH₃), 21.28 (CH₃), 22.63 (CH₂), 32.54 (CH₂), 33.96 (CH₂), 37.194 (CH₂), 93.125 (C), 96.94 (C), 98.59 (C), 119.88 (C), 122.33 (CH), 123.32 (CH), 124.27 (CH), 124.47 (CH), 126.61 (C), 129.62 (CH), 131.43 (CH), 132.34 (CH), 142.17 (C), 143.10 (C), 150.32 (C), 151.77 (C), 152.86 (C), 169.16 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹): 356 (38.00), 458 (193.00), 633 (63.00).

ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 2919, 2851, 2192, 1760, 1594, 1554, 1492, 1463, 1366, 1261, 1206, 1178, 1149, 1099, 1080, 1012, 936, 909, 844, 786, 701, 664, 590, 553

m/z (HRM⁺): [M+H⁺]_{calc} = 1031.3538 [M+H⁺]_{found} = 1031.3487.

Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(ethyl-4-phenyldiazenyl)phenol]porphyrin (Ni-T11)



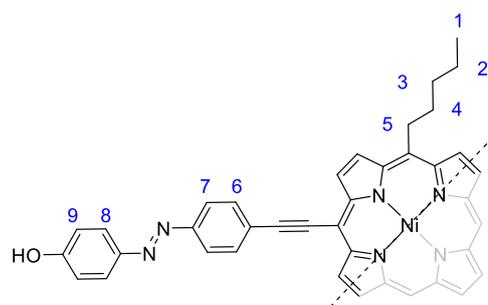
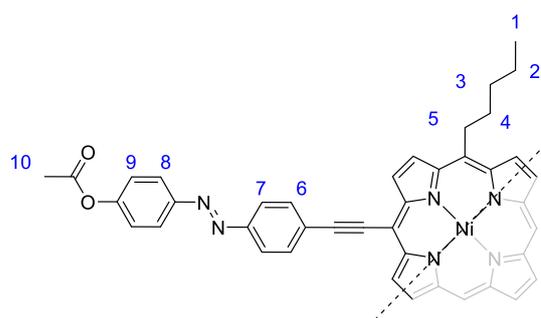
Chemical Formula: C₅₈H₄₈N₈O₂Ni
Molecular Weight: 947.769 g.mol⁻¹

Solvents were distilled and degassed.

Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-(ethyl-4-phenyldiazenyl)phenylacetate]porphyrin (50 mg, 48 μmol, 1 eq) was dissolved in 25 ml a mixture of THF/MeOH. (9:1). NaOH (194 mg, 4.8 mmol, 100 eq) in water (5 ml) was added and the reaction mixture was stirred under reflux (66°C) for 2h30. Solvents were removed under reduced pressure and the solid was dissolved in 100 ml of a mixture of water/CHCl₃ (1:1). The solution was acidified with HCl (0.1M) until pH 7-8. The organic layer was separated, dried over MgSO₄, filtrated and the solvent was remover under vacuum to yield a green product (27 mg, 60%).

¹H-NMR (300 M Hz, CDCl₃) δ: 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H₁), 1.44 (qt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₂), 1.56 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₃), 2.20 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₄), 4.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, H₅), 6.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H₉), 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H₈), 7.97 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H₇), 8.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H₆), 9.04 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β), 9.32 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_β).

¹³C-NMR: Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

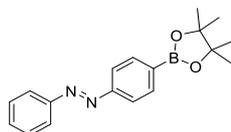


λ_{\max} (DMSO)/nm ($\epsilon \times 10^4/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 378 (2.21), 464 (10.00), 638 (3.48).

ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} : 3178, 2919, 2188, 1587, 1553, 1503, 1463, 1399, 1346, 1266, 1218, 1206, 1150, 1093, 1118, 939, 845, 797, 786, 774, 731, 701, 620, 537, 556, 468.

m/z (HRM⁺): $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 947.3279$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 947.3368$.

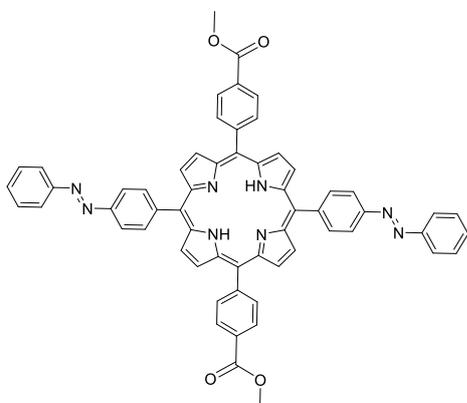
1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diazène (28)



Chemical Formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$
Molecular Weight: $308.188 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁰

5,15-di(methylbenzoate)-10,20-di[(phenyldiazenyl)phenyl]porphyrin (29)

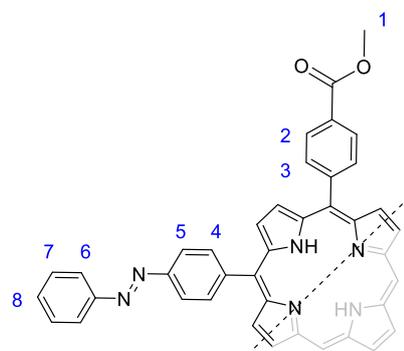


Chemical Formula: $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4$
Molecular Weight: $939.048 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-bis(methylbenzoate)-10,20-dibromoporphyrin (100 mg, 14 μmol , 1 eq), 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diazene (126 mg, 0.42 μmol , 3 eq) and K_2CO_3 (376 mg, 2.8 μmol , 20 eq) were dissolved in 16 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was flushed with argon for 15min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16 mg, 14 μmol , 0.1 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 30°C. After 48h, solvents were removed under reduced pressure and the crude product was solubilized with CHCl_3 (100 ml), washed with water (2x50 ml), dried over MgSO_4 . EtOH (100 ml) was added and CHCl_3 was removed under reduced pressure to precipitate the product in Ethanol. After filtration the product is obtained as a purple solid (109 mg 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : -2.74 (s, 2H, NH), 4.12 (s, 6H, H_1), 8.00 (m, 6H, H_{7-8}), 8.11 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, H_6), 8.32 (m, 8H, H_{3-5}), 8.38 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 8.46 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 8.85 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, H_β), 8.95 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, H_β).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 52.52 (CH_3), 119.37 (C), 119.74 (C), 121.26 (CH), 123.13 (CH), 128.03 (CH), 129.30 (CH), 129.77 (C), 131.38 (CH), 134.59 (CH), 135.41 (CH), 144.67 (C), 146.78 (C), 152.23 (C), 152.88 (C), 167.30 (C).

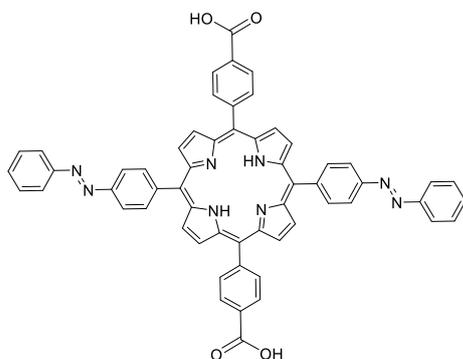


λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 319 (4.00), 422 (36.00), 517 (2.14), 553 (1.32), 591 (0.66), 647 (0.52).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 3333, 2949, 1724, 1606, 1475, 1435, 1400, 1275, 1222, 1188, 1155, 1111, 1021, 966, 857, 798, 762, 728, 687, 571.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc} = 939.3402 [M+H⁺]_{found} = 939.3330.

5,15-di(methylbenzoicacid)-10,20-di[(phenyldiazenyl)phenyl]porphyrin (T12)



Chemical Formula: C₅₈H₃₈N₈O₄

Molecular Weight: 910.994 g.mol⁻¹

5,15-di(methylbenzoate)-10,20-di[(phenyldiazenyl)phenyl]porphyrin (60 mg, 64 μmol , 1 eq), was dissolved in 25 ml of a mixture of THF/MeOH (9/1). 4 ml of an aqueous solution of KOH (2M) was added and the solution was stirred at 66°C overnight. Solvents were removed under reduced pressure, water (25 ml) was added and the solution was acidified with HCl (1 M) until pH 2. The purple solid was filtered, washed with water (2x100 ml) and dried over vacuum to yield a purple solid (55 mg, 94%).

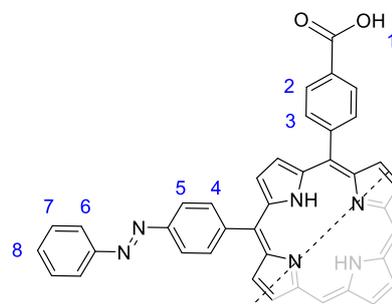
¹H-NMR (500 M Hz, DMSO) δ : -2.88 (s, 2H, NH), 7.71 (m, 6H, H₇₋₈), 8.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, H₆), 8.36 (m, 8H, H₃₋₅), 8.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H₄), 8.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H₂), 8.88 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H _{β}), 8.97 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H _{β}), 13.28 (br, 2H, H₁).

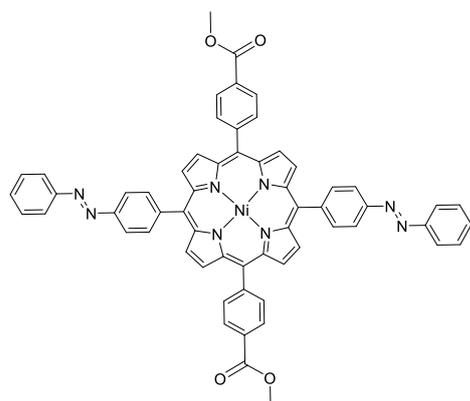
¹³C-NMR : Owing to the low solubility of the compound, no ¹³C spectra could be acquired.

λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 325 (3.50), 422 (33.00), 516 (1.94), 553 (1.26), 591 (0.60), 647 (0.55).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹: 3333, 2921, 1687, 1605, 1565, 1471, 1421, 1314, 1287, 1221, 1177, 1154, 1100, 1019, 993, 982, 964, 856, 793, 765, 718, 686, 633, 566, 539, 471.

m/z (HRM⁺) [M+H⁺]_{calc} = 911.3089 [M+H⁺]_{found} = 911.3007.



Ni(II) [5,15-di(methylbenzoate)-10,20-di((phenyldiazenyl)phenyl) porphyrin] (Ni-29)

Chemical Formula: $C_{60}H_{40}N_8O_4Ni$
Molecular Weight: $995.725 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-di(methylbenzoate)-10,20-di[(phenyldiazenyl)phenyl]porphyrin (100 mg, 14 mmol, 1 eq) and $Ni(OAc)_2\cdot 2H_2O$ (36 mg, 144 mmol, 3 eq) were dissolved in 25 ml of DMF and the solution was refluxed (140°C) overnight. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was solubilized in $CHCl_3$ (50 ml), washed with water (2x150 ml) and 100 ml of EtOH was added. $CHCl_3$ was removed under reduced pressure and the solution was filtered to yield a red product (47 mg, Qtt).

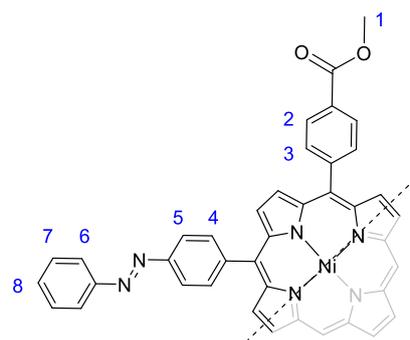
$^1\text{H-NMR}$ (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 4.08 (s, 6H, H_1), 7.60 (m, 6H, H_{7-8}), 8.06 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, H_6), 8.07 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, H_3), 8.11 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 8.24 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, H_5), 8.40 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 8.73 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, H_β), 8.83 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, H_α).

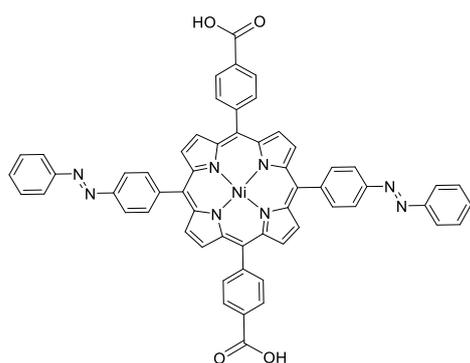
$^{13}\text{C-NMR}$ (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 52.47 (CH_3), 118.25 (C), 118.60 (C), 121.41 (CH), 123.09 (CH), 128.20 (CH), 129.28 (CH), 129.79 (C), 131.36 (CH), 132.26 (CH), 132.50 (CH), 133.76 (CH), 134.55 (CH), 142.36 (C), 142.63 (C), 143.43 (C), 145.54 (C), 152.24 (C), 152.83 (C), 167.20 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) : 325 (5.00), 419 (26.50), 529 (0.25).

$\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 3333, 2949, 1722, 1607, 1433, 1400, 1351, 1273, 1222, 1176, 1111, 1099, 1001, 861, 820, 798, 763, 714, 686, 638, 573, 518, 466.

m/z (HRM $^+$) $[M+H^+]_{\text{calc}} = 996.1467$ $[M+H^+]_{\text{found}} = 996.1399$.



Ni(II) [5,15-bis(methylbenzoic acid)-10,20-di(biphenyldiazene)porphyrin] (Ni-T12)

Chemical Formula: $C_{58}H_{36}N_8O_4Ni$
Molecular Weight: $967.671 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ni(II) [5,15-di(methylbenzoate)-10,20-di((phenyldiazenyl)phenyl)porphyrin] (48 mg, 48 μmol , 1 eq), was dissolved in 25 ml of a mixture of THF/MeOH (9/1). 2 ml of an aqueous solution of KOH (2M) was added and the solution was stirred at 66°C overnight. Solvents were removed under reduced pressure, 10 ml of water was added and the solution was acidified with HCl (1M) until pH 2. The solid was filtered, washed with water (2x100 ml) and dried under vacuum to yield a red solid (45 mg, 96%).

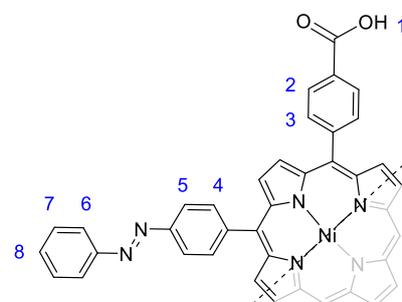
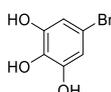
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ : 7.71 (m, 6H, H₇₋₈), 8.34 (m, 20H, H₂₋₃₋₄₋₅₋₆), 8.80 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, H _{β}), 8.88 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, H _{β}), 13.23 (br, 2H, H₁).

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

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) : 322 (2.40), 418 (15.9), 532 (0.13).

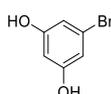
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2923, 1688, 1607, 1422, 1351, 1288, 1177, 1172, 1002, 859, 817, 796, 766, 713, 687, 539, 466.

m/z (HRM⁺) [$M+H^+$]_{calc} = 967.2286 [$M+H^+$]_{found} = 967.2322.

**5-bromobenzene-1,2,3-triol (30)**

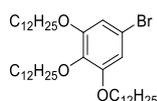
Chemical Formula: $C_6H_5BrO_3$
Molecular Weight: $205.006 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹¹

1, 3-diol-bromobenzene (31)

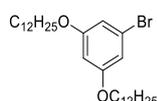
Chemical Formula: $C_6H_5BrO_2$
Molecular Weight: $189.009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹²

5-bromo-1,2,3-tridodecyloxybenzene (32)

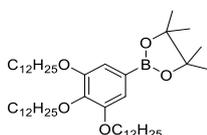
Chemical Formula: $C_{42}H_{77}BrO_3$
Molecular Weight: $709.963 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹¹

3,5-didodecyloxy-bromobenzene (33)

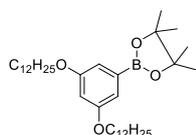
Chemical Formula: $C_{30}H_{53}BrO_2$
Molecular Weight: $524.656 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹³

3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (34)

Chemical Formula: $C_{48}H_{89}BO_5$
Molecular Weight: $757.028 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁴

3,5-didodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (35)

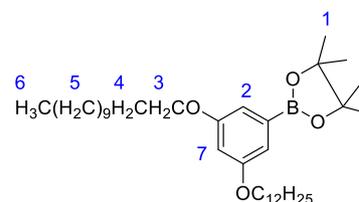
Chemical Formula: $C_{36}H_{65}BO_4$
Molecular Weight: $572.722 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solvent were distilled and degassed

5-bromo-1,3-didodecyloxybenzene (3 g, 5.7 mmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (2.90 g, 11.4 mmol, 2 eq) and KOAc (1.70 g, 17.1 mmol, 3 eq) was dissolved in 90 ml of dry dioxane. The solution was flushed with argon for 10 min and $PdCl_2(PPh_3)_4$ (200 mg, 0.28 mmol, 0.05 eq) was added and the solution was stirred at $80^\circ C$ for 4h. The reaction mixture was allowed to return to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The black product was dissolved in $CHCl_3$ (100 ml) and washed with water (2x50 ml). The organic layer was separated, dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 CH_2Cl_2 /Cyclohexane (1:2) then (1:1)) and recrystallized in acetone to yield a brownish solid (2.5 g, 60%).

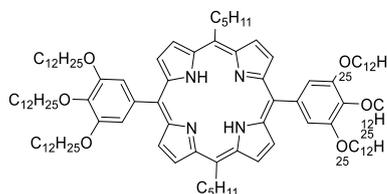
1H -NMR (300 M Hz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz, H_6), 1.26-1.46 (m, 48H, H_5 to H_1), 1.77 (t, 4H, $J = 6.5$ Hz, $J = 6.7$ Hz, H_4), 3.95 (t, 4H, $J = 6.5$ Hz, H_3), 6.55 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H_7), 6.92 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, H_2).

^{13}C -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 14.18 (CH_3), 22.75 (CH_2), 24.89 (CH_3), 26.10 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.45 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.73 (CH_2), 31.98 (CH_2), 69.03 (CH_2), 83.83 (C), 105.15 (CH), 112.24 (CH), 159.96 (C).



ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} : 2922, 2853, 1586, 1467, 1428, 1399, 1359, 1308, 1276, 1214, 1162, 1146, 1110, 1055, 968, 908, 852, 718, 705, 579, 522.

5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-dipentylporphyrin (T13)

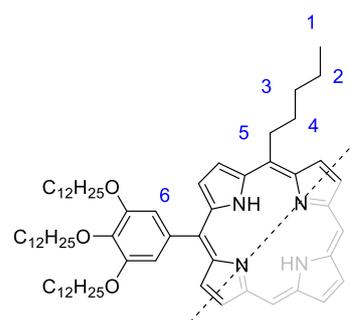


Chemical Formula: $\text{C}_{114}\text{H}_{186}\text{N}_4\text{O}_6$

Molecular Weight: $1708.720 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (300 mg, 0.5 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmol, 20 eq) and 3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (1.12 g, 1.5 mmol, 3 eq) were dissolved in 32 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (58 mg, 0.050 mmol, 0.1 eq) was added and the mixture was stirred and heated at 66°C for 48 h. Solvents were removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (3x50 ml). The organic layer was separated, dried over MgSO_4 and filtrated. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, CH_2Cl_2 /Cyclohexane (1:2)) to afford a purple solid (850 mg, qqt).

$^1\text{H-NMR}$ (500 M Hz, CDCl_3) δ : -2.65 (s, br, 2H, NH), 0.86-0.96 (m, 18H, CH_3 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.00 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, H_1), 1.26-2.05 (m, 128H, H_2 , H_3 and CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 2.50-2.60 (tt, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 4.12 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 8H, CH_2 meta of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.35 (t, 4H, $J = 6.5 \text{ Hz}$, CH_2 para of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.97 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, H_5), 7.44 (s, 4H, H_6), 8.99 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, H_β), 9.44 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4H, H_β).

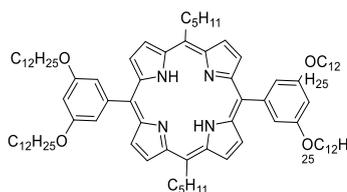


$^{13}\text{C-NMR}$ (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.33 (CH_3), 14.38 (CH_3), 22.90 (CH_2), 22.97 (CH_2), 23.02 (CH_2), 26.39 (CH_2), 26.58 (CH_2), 29.58 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.88 (CH_2), 29.93 (CH_2), 30.09 (CH_2), 30.14 (CH_2), 30.84 (CH_2), 32.13 (CH_2), 32.23 (CH_2), 32.96 (CH_2), 35.49 (CH_2), 38.68 (CH_2), 69.51 (CH_2), 73.97 (CH_2), 114.40 (CH), 119.21 (C), 119.92 (C), 127.79 (CH), 131.94 (CH), 137.85 (C), 137.97 (C), 138.04 (C), 151.25 (C), 153.42 (C).

λ_{\max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 421 (32.5), 517 (15.40), 554 (7.79), 595 (4.22), 652 (5.09).

ν_{\max} (ATR)/ cm^{-1} 2922, 2855, 1576, 1489, 1466, 1413, 1377, 1352, 1312, 1231, 1114, 1075, 1012, 945, 890, 816, 784, 719, 701.

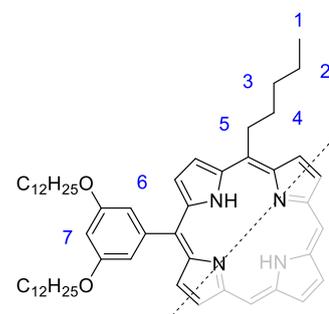
m/z (HRM $^+$) $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{calc}} = 1730.2135$ $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{found}} = 1730.2096$.

5,15-di(3,5-didodecyloxyphenyl)-10,20-dipentylporphyrin (T14)

Chemical Formula: $C_{90}H_{138}N_4O_4$
 Molecular Weight: $1340.118 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dipentyl-10,20-dibromoporphyrin (300 mg, 0.5 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmol, 20 eq) and 3,5-didodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (847 mg, 1.5 mmol, 3 eq) were dissolved in 20 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min and $Pd(PPh_3)_4$ (57 mg, 0.050 mmol, 0.1 eq) was added. The mixture was stirred at $66^\circ C$ for 48 h. Solvents were removed under vacuum and the black solid was dissolved in $CHCl_3$ (100 ml) and washed with water (2x50 ml). The organic layer was separated, dried over $MgSO_4$ and filtrated. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, cyclohexane/ethylacetate (95:5)) to afford a purple solid (399 mg, 60%).

1H -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : -2.70 (s, br, 2H, NH), 0.86-0.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3 of $OC_{12}H_{25}$), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_1), 1.25-1.91 (m, 88H, H_2, H_3, CH_2 of $OC_{12}H_{25}$), 2.55 (tt, $J = 7.9$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 4H, H_4), 4.13 (t, $J = 6.6$ Hz, 8H, CH_2 meta of $OC_{12}H_{25}$), 4.96 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H, H_5), 6.90 (s, 2H, H_7), 7.37 (s, 4H, H_6), 8.99 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H_β), 9.41 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H_α).

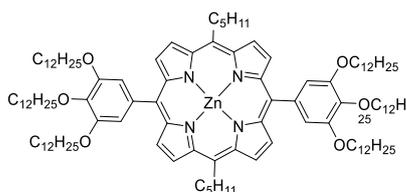


^{13}C -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 14.18 (CH_3), 14.21 (CH_3), 22.74 (CH_2), 22.85 (CH_2), 26.19 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.47 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.73 (CH_2), 31.97 (CH_2), 32.77 (CH_2), 35.29 (CH_2), 38.46 (CH_2), 68.40 (CH_2), 100.92 (CH), 114.31 (CH), 118.81 (C), 119.69 (C), 127.65 (CH), 131.77 (CH), 144.46 (C), 158.23 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 420 (41.0), 516 (1.66), 552 (0.7), 594 (0.49), 651 (0.48).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3315, 2919, 2850, 1586, 1466, 1429, 1378, 1359, 1280, 1242, 1161, 1054, 982, 929, 919, 847, 828, 788, 734, 695, 663, 636.

m/z (HRM $^+$) $[M+Na^+]_{calc} = 1362.0610$ $[M+Na^+]_{found} = 1362.0585$.

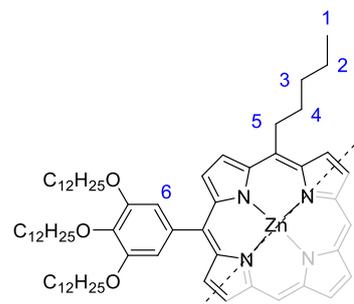
Zn(II) [5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-dipentylporphyrin] (Zn-T13)

Chemical Formula: $C_{114}H_{182}N_4O_6Zn$
 Molecular Weight: $1772.128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-dipentyl porphyrin (300 mg, 0.18 mmol, 1 eq) was dissolved in CH_2Cl_2 (100 ml). A solution of $Zn(OAc)_2$ (77 mg, 0.36 mmol, 2 eq) in MeOH (5 ml) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature. After 4h, the solvent was

removed under reduced pressure and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (2x50 ml) to remove the excess of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield a purple product (315 mg, qqt).

$^1\text{H-NMR}$ (500 M Hz, CDCl_3) δ : 0.83-0.93 (m, 18H, CH_3 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.00 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H_1), 1.22-2.05 (m, 128H, H_2 , H_3 , CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 2.50-2.60 (tt, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_4), 4.10 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, CH_2 meta of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.32 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 para of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 5.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, H_5), 7.42 (s, 4H, H_6), 9.08 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.55 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).



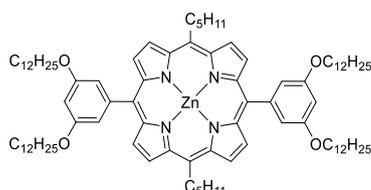
$^{13}\text{C-NMR}$ (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.16 (CH_3), 14.22 (CH_3), 14.25 (CH_3), 22.72 (CH_2), 22.80 (CH_2), 22.88 (CH_2), 26.21 (CH_2), 26.41 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.91 (CH_2), 29.96 (CH_2), 30.67 (CH_2), 31.96 (CH_2), 32.05 (CH_2), 32.96 (CH_2), 35.79 (CH_2), 38.80 (CH_2), 69.32 (CH_2), 73.79 (CH_2), 114.10 (CH), 120.08 (C), 120.93 (C), 128.73 (CH), 132.32 (CH), 137.65 (C), 138.02 (C), 149.38 (C), 150.36 (C), 151.04 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 423 (38), 552 (0.55), 592 (1.59).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3369, 2918, 2850, 1576, 1495, 1466, 1415, 1378, 1352, 1320, 1231, 1116, 1077, 1012, 941, 887, 811, 786, 720, 707.

m/z (HRM^+) [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{calc}} = 1804.2461$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{found}} = 1804.2377$.

Zn(II) [5,15-di(3,5-didodecyloxyphenyl)-10,20-dipentylporphyrin] (Zn-T14)



Chemical Formula: $\text{C}_{90}\text{H}_{136}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$

Molecular Weight: $1403.482 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-di(3,5-didodecyloxyphenyl)-10,20-dipentylporphyrin (200 mg, 0.15 mmol, 1 eq) was dissolved in CH_2Cl_2 (100 ml). A solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (66 mg, 0.30 mmol, 2 eq) in 5 ml of MeOH was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 4h. After the reaction was completed, solvents were removed under reduced pressure and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (2x50 ml) to remove the excess of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure to afford a purple product (205 mg, qqt).

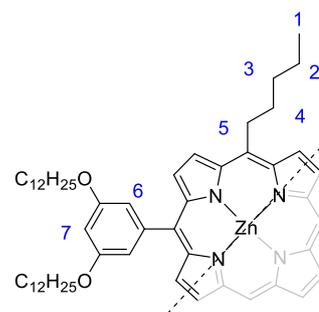
$^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CDCl_3) δ : 0.86-0.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H_1), 1.25-1.91 (m, 88H, H_2 , H_3 , CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 2.55 (tt, $J = 7.9$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_4), 4.13 (t, $J = 6.6$ Hz, 8H, CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 5.00 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H, H_5), 6.90 (s, 2H, H_7), 7.38 (s, 4H, H_6), 8.09 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.53 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).

^{13}C -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.18 (CH_3), 14.25 (CH_3), 22.73 (CH_2), 22.88 (CH_2), 26.18 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.46 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.73 (CH_2), 31.96 (CH_2), 32.95 (CH_2), 35.75 (CH_2), 38.77 (CH_2), 68.40 (CH_2), 100.92 (CH), 114.31 (CH), 119.83 (C), 120.81 (C), 128.69 (CH), 132.30 (CH), 144.84 (C), 149.09 (C), 150.35 (C), 158.19 (C).

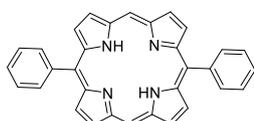
λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 422 (45.5), 551 (1.74), 593 (0.47).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3369, 2921, 2852, 1588, 1504, 1464, 1431, 1379, 1316, 1288, 1262, 1208, 1159, 1074, 1057, 1007, 977, 939, 847, 789, 739, 714, 698, 666, 614.

m/z (HRM $^+$) [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{calc}} = 1423.9745$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] $_{\text{found}} = 1423.0991$.



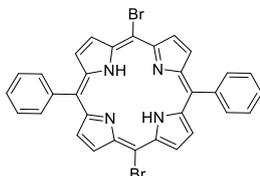
5,15-diphenylporphyrin (36)



Chemical Formula: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$
Molecular Weight: $452.556 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁵

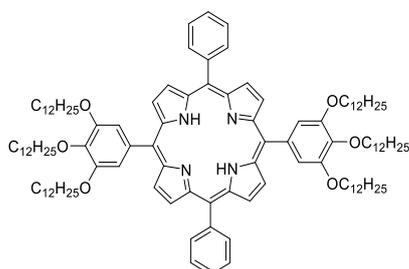
5,15-dibromo-10,20-diphenylporphyrin (37)



Chemical Formula: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$
Molecular Weight: $620.348 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁶

5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (T15)



Chemical Formula: $\text{C}_{116}\text{H}_{174}\text{N}_4\text{O}_6$
Molecular Weight: $1720.690 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-diphenyl-10,20-dibromoporphyrin (100 mg, 0.16 mmol, 1 eq), K_2CO_3 (223 mg, 1.6 mmol, 10 eq) and 3,4,5-tridodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (256 mg, 0.34 mmol, 2.1 eq) were dissolved in 11 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (19 mg, 0.016 mmol, 0.1 eq) was added and the mixture was stirred and heated at 66°C for 48 h. Solvents were removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (3x50 ml). Solvent was removed under

reduced pressure and the crude product was washed with EtOH and purified by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/Cyclohexane (1:2)) to afford a purple solid (250 mg, 91%).

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: -2.78 (s, br, 2H, NH), 0.85-0.92 (m, 18H, CH₃ of OC₁₂H₂₅), 1.25-1.98 (m, 120H, CH₂ of OC₁₂H₂₅), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, CH₂ meta of OC₁₂H₂₅), 4.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, CH₂ para of OC₁₂H₂₅), 7.44 (s, 4H, H₄), 7.74-7.80 (m, 6H, H₂ and H₁), 8.82 (d, *J* = 6.2 Hz, 4H, H₃), 8.84 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, H_β), 8.86 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, H_β).

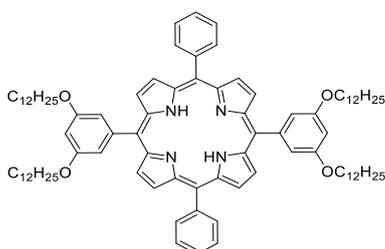
¹³C-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: 14.17 (CH₃), 14.22 (CH₃), 22.72 (CH₂), 22.79 (CH₂), 26.20 (CH₂), 26.377 (CH₂), 29.40 (CH₂), 29.44 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.73 (CH₂), 29.82 (CH₂), 29.90 (CH₂), 29.94 (CH₂), 30.65 (CH₂), 31.95 (CH₂), 32.04 (CH₂), 69.33 (CH₂), 73.77 (CH₂), 114.35 (CH), 120.09 (C), 120.31 (C), 126.73 (CH), 127.76 (CH), 137.13 (C), 137.88 (C), 142.20 (C), 150.21 (C).

λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (ε x 10⁻⁴/L mol⁻¹ cm⁻¹) 421 (41.4), 516 (1.76), 552 (0.78), 590 (0.52), 646 (0.37).

ν_{max} (ATR)/cm⁻¹ 2921, 2852, 1577, 1502, 1418, 1466, 1354, 1326, 1233, 1111, 1074, 1002, 972, 931, 799, 730, 699, 665, 635.

m/z (HRM⁺) [M+Na⁺]_{calc} = 1742.3326 [M+Na⁺]_{found} = 1742.3196

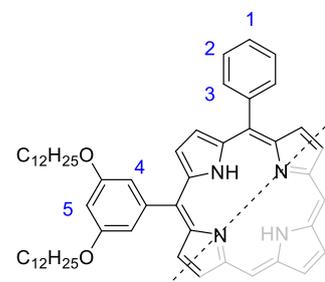
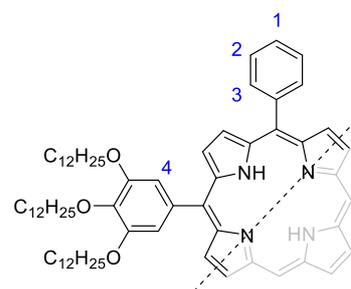
5,15-di(3,5-didodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (T16)



Chemical Formula: C₉₂H₁₂₆N₄O₄
Molecular Weight: 1352.044 g.mol⁻¹

5,15-diphenyl-10,20-dibromoporphyrin (300 mg, 0.48 mmol, 1 eq), K₂CO₃ (1.4 g, 9.6 mmol, 20 eq) and 3,5-didodecyloxyphenylboronic acid pinacol ester (883 mg, 1.45 mmol, 3 eq) were dissolved in 40 ml of a mixture of **THF**/MeOH/H₂O (10/5/1). The solution was degassed with argon for 15 min and Pd(PPh₃)₄ (57 mg, 0.048 mmol, 0.1 eq) was added. The mixture was stirred and heated at 66°C for 24h. Solvents were removed under vacuum and the black solid was dissolved in CHCl₃ (100 ml) and washed with water (2 x 50 ml). The organic layer was separated, dried over MgSO₄ and filtered. Solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica, cyclohexane/ethylacetate (95:5)) to afford a purple solid (565.5 mg, 87%).

¹H-NMR (500 M Hz, CDCl₃) δ: -2.79 (s, br, 2H, NH), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, CH₃ of OC₁₂H₂₅), 1.25-1.90 (m, 80H, CH₂ of OC₁₂H₂₅), 4.13 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, CH₂ meta of OC₁₂H₂₅), 6.90 (s, 4H, H₄), 7.40 (s, 2H, H₅), 7.78 (m, 6H, H₂ and H₁), 8.23 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H, H₃), 8.85 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, H_β), 8.98 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, H_β).



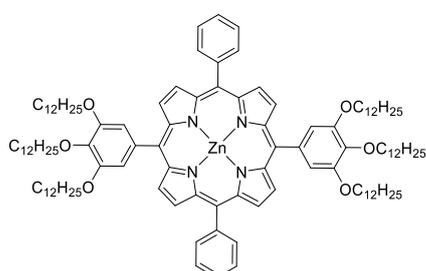
^{13}C -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.19 (CH_3), 22.74 (CH_2), 26.17 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.50 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.77 (CH_2), 31.96 (CH_2), 68.41 (CH_2), 101.06 (CH), 114.43 (CH), 120.05 (C), 120.09 (C), 126.73 (CH), 127.74 (CH), 134.577 (CH), 142.22 (C), 143.93 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 419 (46.0), 514 (1.90), 549 (0.64), 589 (0.55), 645 (0.33).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 2919, 2851, 1587, 1466, 1430, 1359, 1280, 1242, 1162, 1055, 982, 929, 919, 847, 828, 788, 734, 695, 635.

m/z (HRM^+) $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{calc}} = 1351.9852$ $[\text{M}+\text{H}^+]_{\text{found}} = 1351.9707$.

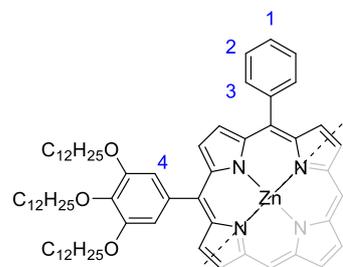
Zn(II)[5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin] (Zn-T15)



Chemical Formula: $\text{C}_{116}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$
Molecular Weight: $1784.054 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of 5,15-di(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (100 mg, 58 μmol , 1 eq) in CH_2Cl_2 (100 ml) was added to a solution of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (26 mg, 0.116 mmol, 2 eq) in MeOH (5 ml). The reaction mixture was stirred at room temperature. Once the reaction was completed (4h), solvent was removed under reduced pressure and the black solid was dissolved in CHCl_3 (100 ml) and washed with water (2 x 50 ml) to remove the excess of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. The organic layer was dried with MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield a purple product (102 mg, qqt).

^1H -NMR (300 M Hz, CDCl_3) δ : 0.85-0.92 (m, 18H, CH_3 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.25-1.98 (m, 120H, CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, CH_2 meta of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.30 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 para of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 7.44 (s, 4H, H_4), 7.74-7.80 (m, 6H, H_2 and H_1), 8.82 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H, H_3), 8.94 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 8.06 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).

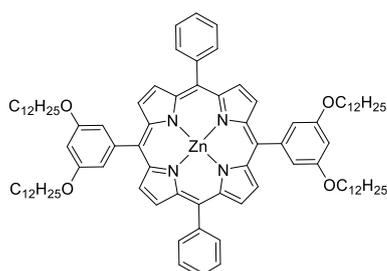


^{13}C -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.17 (CH_3), 14.22 (CH_3), 22.72 (CH_2), 22.79 (CH_2), 26.20 (CH_2), 26.38 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.83 (CH_2), 29.90 (CH_2), 29.95 (CH_2), 30.66 (CH_2), 31.95 (CH_2), 32.04 (CH_2), 69.31 (CH_2), 73.77 (CH_2), 114.19 (CH), 121.14 (C), 121.33 (C), 126.61 (CH), 127.57 (CH), 131.96 (CH), 132.10 (CH), 134.38 (CH), 137.70 (C), 137.74 (C), 142.81 (C), 150.25 (C), 151.09 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 423 (53.0), 550 (2.12), 591 (0.48).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3371, 2921, 2852, 1575, 1524, 1488, 1466, 1440, 1417, 1378, 1315, 1261, 1232, 1207, 1175, 1113, 1071, 1003, 995, 949, 796, 767, 719, 700, 671, 638, 523.

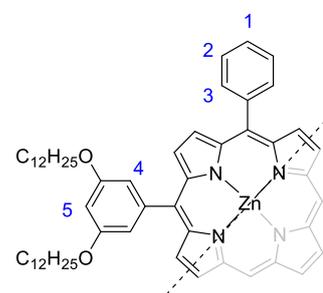
m/z (HRM^+) $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{calc}} = 1804.2461$ $[\text{M}+\text{Na}^+]_{\text{found}} = 1804.2377$.

Zn(II)[5,15-di(3,5-didodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin] (Zn-T16)

Chemical Formula: $C_{92}H_{124}N_4O_4Zn$
 Molecular Weight: $1415.408 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A solution of $Zn(OAc)_2$ (82 mg, 0.38 mmol, 2 eq) in MeOH (5 ml) was added to a solution of 5,15-di(3,5-tridodecyloxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (250 mg, 0.19 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (100 ml). The reaction mixture was stirred at room temperature for 4h. Solvent was removed under reduced pressure and the black solid was dissolved in $CHCl_3$ (100 ml) and washed with water (2x50 ml) to remove the excess of $Zn(OAc)_2$. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield a purple product (260 mg, qqt).

1H -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 of $OC_{12}H_{25}$), 1.25-1.90 (m, 80H, CH_2 of $OC_{12}H_{25}$), 4.09 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H, CH_2 meta of $OC_{12}H_{25}$), 6.81 (s, 2H, H_5), 7.39 (s, 4H, H_4), 7.79 (m, 6H, H_2 and H_1), 8.28 (d, $J = 6.6$ Hz, 4H, H_3), 9.99 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.11 d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).

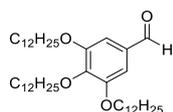


^{13}C -NMR (500 M Hz, $CDCl_3$) δ : 14.23 (CH_3), 22.78 (CH_2), 26.17 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.75 (CH_2), 32.00 (CH_2), 68.43 (CH_2), 101.13 (CH), 114.44 (CH), 121.10 (C), 126.61 (CH), 127.54 (CH), 131.96 (CH), 132.17 (CH), 134.50 (CH), 142.96 (C), 144.56 (C), 150.03 (C), 150.32 (C), 158.121 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 421 (58.0), 549 (2.16), 590 (0.37).

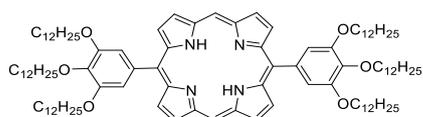
ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3370, 2923, 2853, 1589, 1464, 1431, 1381, 1347, 1205, 1163, 1070, 1003, 995, 945, 797, 765, 719, 700, 663.

m/z (HRM $^+$) $[M+H^+]_{calc} = 1413.8987$ $[M+H^+]_{found} = 1413.8826$.

3,4,5-tridodecyloxybenzaldehyde (38)

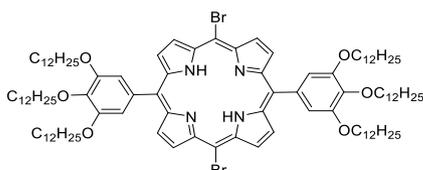
Chemical Formula: $C_{43}H_{78}O_4$
 Molecular Weight: $659.093 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁷

5,15-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)porphyrin (39)

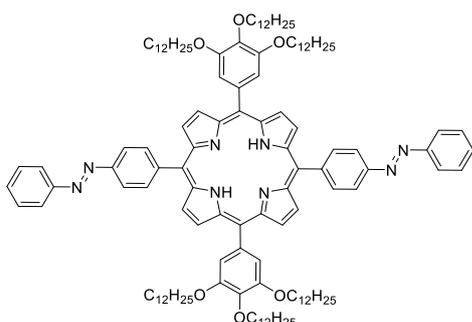
Chemical Formula: $C_{104}H_{166}N_4O_6$
Molecular Weight: $1568.494 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁸

5,15-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-10,20-dibromo-porphyrin (40)

Chemical Formula: $C_{104}H_{104}N_4O_6Br_2$
Molecular Weight: $1726.286 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

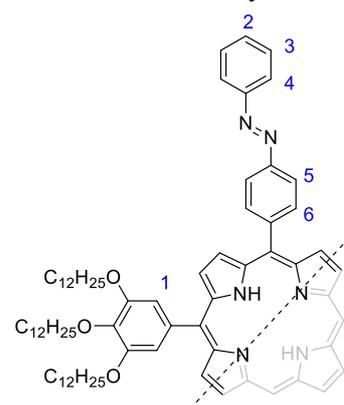
The synthesis was achieved according to the described procedure.¹⁹

5,15-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-10,20-di(diphenyldiazene)porphyrin (T17)

Chemical Formula: $C_{128}H_{182}N_8O_6$
Molecular Weight: $1928.914 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-dibromo-10,20-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)porphyrin (220 mg, 0.13 mmol, 1 eq), 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diazene (118 mg, 0.39 mmol, 3 eq) and K_2CO_3 (352 mg, 2.54 mmol, 20 eq) were dissolved in 25 ml of a mixture of THF/MeOH/ H_2O (15/5/1). The mixture was flushed with argon for 15 min, $Pd(PPh_3)_4$ was added (15 mg, 13 μmol , 0.1 eq) and the reaction was stirred under argon at 60°C . After 1 day, solvents were removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in $CHCl_3$ (50 ml), washed with water (2x50 ml) and brine (50 ml). The organic layer was separated and EtOH (50 ml) was added. After evaporation of $CHCl_3$, the purple precipitate was filtered to yield the product (183 mg, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$) δ : -2.71 (s, 2H, NH), 0.90 (m, 18H, CH_3 of $OC_{12}H_{25}$), 1.22-2.01 (m, 120H, CH_2 of $OC_{12}H_{25}$), 4.11 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, CH_2 meta of $OC_{12}H_{25}$), 4.31 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 para of $OC_{12}H_{25}$), 7.46 (s, 4H, H_1), 7.64 (m, 6H, H_2 and H_3), 8.12 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, H_4), 8.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_6), 8.40 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_5), 8.93 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β), 9.02 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_β).



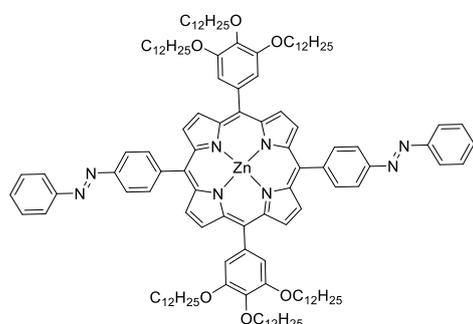
^{13}C -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.16 (CH_3), 14.21 (CH_3), 22.72 (CH_2), 22.78(CH_2), 26.21 (CH_2), 26.38 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.90 (CH_2), 29.94 (CH_2), 30.66 (CH_2), 31.94 (CH_2), 32.04 (CH_2), 69.39 (CH_2), 73.83 (CH_2), 114.40 (CH), 119.21 (C), 120.73 (C), 121.23 (CH), 123.13 (CH), 129.30 (CH), 131.35 (CH), 135.38 (CH), 136.97 (C), 138.04 (C), 151.28 (C), 152.16 (C), 152.91 (C).

λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 330 (3.90), 428 (32.00), 519 (1.95), 556 (1.34), 594 (0.60), 651 (0.53).

ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} 3322, 2920, 2851, 1578, 1503, 1468, 1417, 1355, 1325, 1233, 1154, 1116, 1077, 1015, 974, 930, 860, 845, 794, 764, 722, 687, 643, 630, 572, 561.

m/z (Maldi-TOF) $[M]_{\text{found}} = 1928.009$

Zn(II)[5,15-bis(3,4,5-tris(dodecycloxy)phenyl)-10,20-di(diphenyldiazene)porphyrin] (Zn-T17)

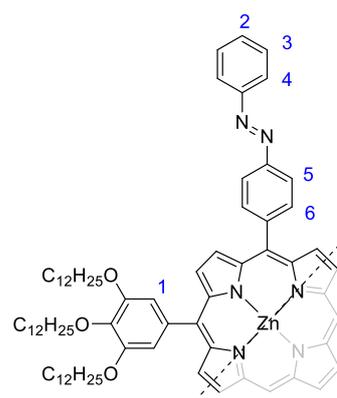


Chemical Formula: $\text{C}_{128}\text{H}_{180}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$
Molecular Weight: $1992.278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5,15-bis(3,4,5-tris(dodecycloxy)phenyl)-10,20-di(diphenyldiazene)porphyrin (60 mg, 31 μmol , 1 eq) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (20 mg, 93 μmol , 3 eq) were dissolved in 50 ml of a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1). The mixture was stirred at room temperature for 4h. Solvents were removed under reduced pressure and the crude purple solid was dissolved in CH_2Cl_2 (50 ml), washed with water (2x50 ml), the organic layer was separated and 50 ml of MeOH was added. CH_2Cl_2 was removed under vacuum to precipitate the product (60 mg, 96%)

^1H -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 0.90 (m, 18H, CH_3 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 1.22-2.01 (m, 120H, CH_2 of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.11 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 8H, CH_2 meta of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 4.31 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2 para of $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 7.46 (s, 4H, H_1), 7.64 (m, 6H, H_2 and H_3), 8.12 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 8.34 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H_6), 8.40 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H_5), 8.93 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, H_β), 9.02 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, H_β).

^{13}C -NMR (500 M Hz, CDCl_3) δ : 14.14 (CH_3), 14.19 (CH_3), 22.70 (CH_2), 22.78(CH_2), 26.19 (CH_2), 26.37 (CH_2), 29.49 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.88 (CH_2), 29.94 (CH_2), 30.66 (CH_2), 31.93 (CH_2), 32.02 (CH_2), 69.35 (CH_2), 73.78 (CH_2), 114.25 (CH), 120.24 (C), 121.10 (C), 121.72 (CH), 123.09 (CH), 129.29 (CH), 131.29 (CH), 131.83 (CH), 132.47 (CH), 135.21 (CH), 145.70 (C), 159.98 (C), 150.43 (C), 151.15 (C), 152.05 (C), 152.92 (C).

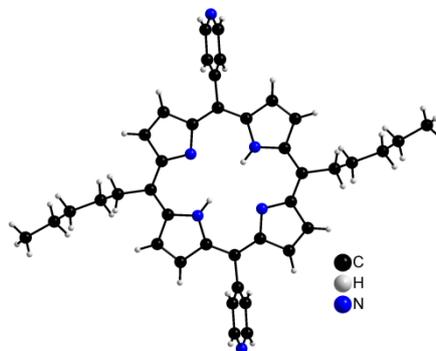


λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm ($\epsilon \times 10^{-4}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 330 (4.00), 427 (46.00), 553 (2.60), 596 (1.12).

ν_{\max} (ATR)/cm⁻¹ 2920, 2851, 1578, 1524, 1489, 1466, 1417, 1378, 1347, 1316, 1233, 1205, 1113, 1071, 997, 949, 864, 814, 796, 765, 719, 687, 567, 523.

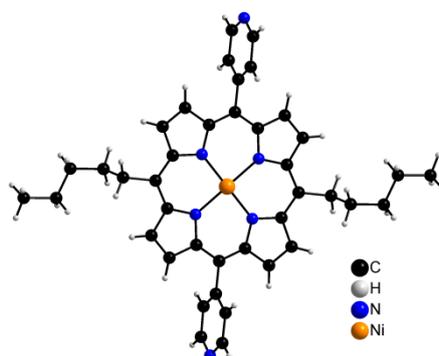
m/z (Maldi-TOF) [M]_{found} = 1992.807.

IV. Crystallographic Part.

5,15-dipentyl-10,20-di-(4-yl-pyridine)porphyrine

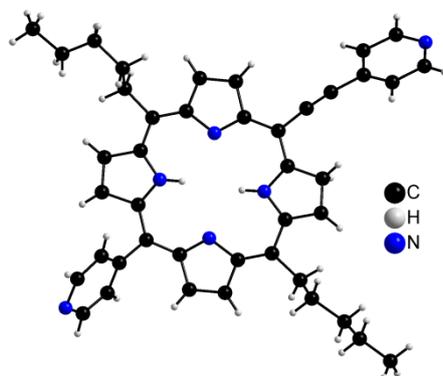
Conditions de cristallisation : Diffusion de vapeur d'éther dans une solution de 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine dans le chloroforme ($1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 2 ml, 2 μmol).

Identification code	e2894a
Empirical formula	$\text{C}_{40} \text{H}_{40} \text{N}_6$
Formula Weight	604.78
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.7469(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.9648(4) \text{ Å}$ $\beta = 95.5030(10)^\circ$ $c = 11.1472(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1612.08(8) \text{ Å}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.246 mg/m^3
Absorption coefficient	0.075 mm^{-1}
F(000)	644
Crystal size	$0.12 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.39 to 30.04°
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 19$, $-15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	18511
Independent reflections	4677 [R(int) = 0.0338]
Completeness to theta = 30.04°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9970 and 0.9911
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4677 / 0 / 209
Goodness-of-fit on F^2	0.979
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.1138$
R indices (all data)	$R1 = 0.0738$, $wR2 = 0.1270$
Largest diff. peak and hole	0.541 and -0.345 e.Å^{-3}

Ni(II)[5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine]

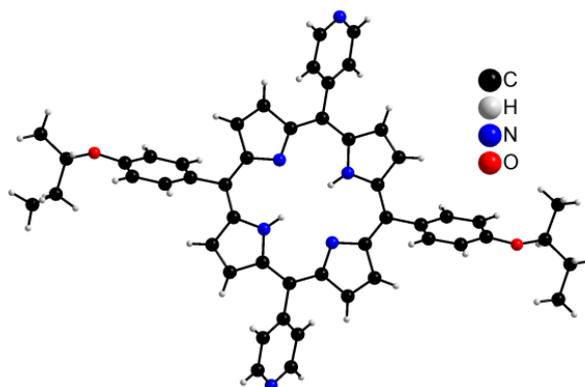
Conditions de cristallisation : diffusion lente de méthanol dans une solution de Ni(II)[5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine] dans le chloroforme ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 2 ml, 2 μ mol).

Identification code	e2988a
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₈ N ₆ Ni
Formula Weight	661.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.1399(7) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.7773(8) Å $\beta = 97.344(2)^\circ$ c = 10.2115(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1570.96(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.398 mg/m ³
Absorption coefficient	0.658 mm ⁻¹
F(000)	696
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.69 to 30.04°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	13198
Independent reflections	4586 [R(int) = 0.0326]
Completeness to theta = 30.04°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9741 and 0.9252
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4586 / 0 / 215
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1150
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1266
Largest diff. peak and hole	1,517 and -0.597 e.Å ⁻³

5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynyl-4-yl-pyridineporphyrine

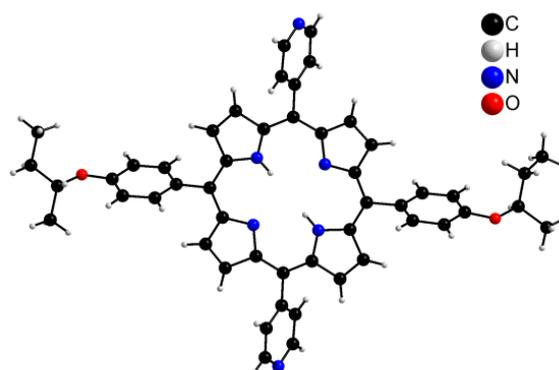
Conditions de cristallisation : diffusion lente de méthanol dans une solution de 5,15-dipentyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynyl-4-yl-pyridineporphyrine dans le chloroforme ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 2 ml, 2 μ mol).

Identification code	e3129a
Empirical formula	$C_{42} H_{40} N_6$
Formula Weight	628.80
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.8125(3)$ Å $\alpha = 81.339(2)^\circ$ $b = 14.2149(5)$ Å $\beta = 71.164(2)^\circ$ $c = 14.3580(6)$ Å $\gamma = 86.240(2)^\circ$
Volume	1873.53(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.115 mg/m ³
Absorption coefficient	0.067 mm ⁻¹
F(000)	668
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.23 to 29.53°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	10117
Independent reflections	10117 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 29.53°	96.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9968 and 0.9904
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10117 / 0 / 434
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1792
R indices (all data)	R1 = 0.1394, wR2 = 0.2005
Largest diff. peak and hole	0.299 and -0.299 e.Å ⁻³

(S,S)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine

Conditions de cristallisation : Diffusion lente de méthanol dans une solution de (S,S)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans le chloroforme ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 2 ml, 2 μ mol).

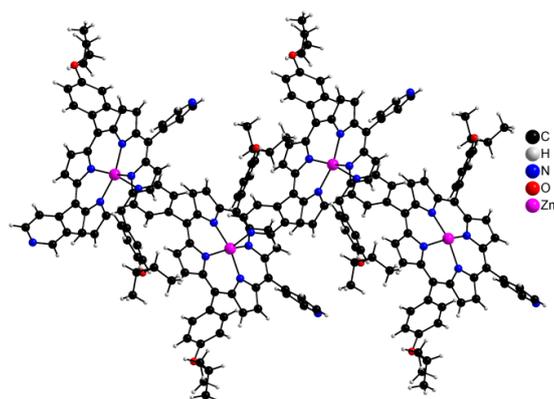
Identification code	e2177a
Empirical formula	C ₅₀ H ₄₄ N ₆ O ₂
Formula Weight	760.91
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	a = 6.60010(10) Å α = 81.3670(10)° b = 10.4252(2) Å β = 80.8880(10)° c = 14.7935(2) Å γ = 76.8880(10)°
Volume	971.93(3) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.300 mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	402
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	2.02 to 28.31°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	17081
Independent reflections	8316 [R(int) = 0.0188]
Completeness to theta = 28.31°	92.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9920 and 0.9840
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8316 / 3 / 527
Goodness-of-fit on F ²	0.966
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0433, wR2 = 0.0972
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1030
Absolute structure parameter	-0.3(18)
Largest diff. peak and hole	0.343 and -0.319 e.Å ⁻³

(R,R)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine

Conditions de cristallisation : Diffusion lente de méthanol dans une solution de (R,R)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans le chloroforme ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 2 ml, 2 μ mol).

Identification code	e2740a
Empirical formula	$C_{50} H_{44} N_6 O_2$
Formula Weight	760.91
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	$a = 6.6076(9)$ Å $\alpha = 81.361(4)^\circ$ $b = 10.4384(16)$ Å $\beta = 80.936(5)^\circ$ $c = 14.810(2)$ Å $\gamma = 76.921(5)^\circ$
Volume	$975.6(3)$ Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.295 mg/m ³
Absorption coefficient	0.080 mm^{-1}
F(000)	402
Crystal size	$0.15 \times 0.08 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.39 to 30.19° .
Index ranges	$-7 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 20$
Reflections collected	12665
Independent reflections	8796 [R(int) = 0.0462]
Completeness to theta = 30.19°	97.0 %
Absorption correction	Multi-scan
Max. and min. transmission	0.9936 and 0.9880
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8796 / 3 / 527
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1306
R indices (all data)	R1 = 0.1556, wR2 = 0.1755
Absolute structure parameter	0(3)
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.465 e.Å^{-3}

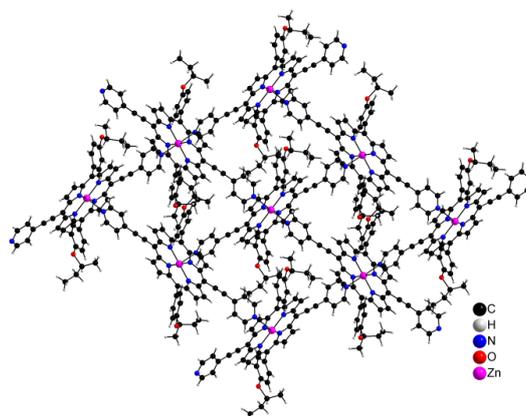
Réseau 1D avec (R,R)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine et Zn(OAc)₂·2H₂O.



Conditions de cristallisation : Chauffage d'une solution de (R,R)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans la DMF (1.10^{-3} M, 1,5 ml, 1 μ mol) avec Zn(OAc)₂·2H₂O (10 mg, 45 μ mol) pendant 6h. Des monocristaux sont observés après un mois à température ambiante.

Identification code	e2731a
Empirical formula	C ₅₀ H ₄₂ N ₆ O ₂ Zn
Formula Weight	824.27
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 34.3268(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.1957(3) Å $\beta = 112.382(2)^\circ$ c = 21.8632(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	9851.2(4) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.112 mg/m ³
Absorption coefficient	0.540 mm ⁻¹
F(000)	3440
Crystal size	0.09 x 0.03 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	1.91 to 30.13°.
Index ranges	-48 ≤ h ≤ 44, -14 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	26372
Independent reflections	26372 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 30.13°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.9530
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	26372 / 17 / 975
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0730, wR2 = 0.2048
R indices (all data)	R1 = 0.1363, wR2 = 0.2267
Absolute structure parameter	0.116(15)
Largest diff. peak and hole	1.253 and -0.730 e.Å ⁻³

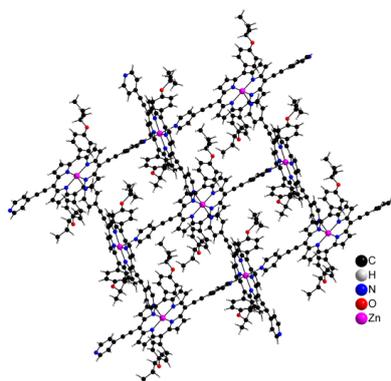
Réseau 2D avec (R,R)-5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-bis(ethynylpyridin-4-yl)porphyrine et Zn(OAc)₂.2H₂O (solvent squeeze).



Conditions de cristallisation : Diffusion lente de Zn(OAc)₂.2H₂O dans du méthanol (4.10⁻³M, 1,5 ml, 6 µmol) dans une solution de (R,R)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans le chloroforme (1.10⁻³M, 1,5 ml, 1,5 µmol).

Identification code	e2312a
Empirical formula	C ₁₁₃ H ₈₉ Cl ₁₅ N ₁₂ O ₄ Zn ₂
Formula Weight	2341.45
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 10.7272(4) Å α = 90°. b = 19.2135(7) Å β = 95.605(2)°. c = 13.6582(5) Å γ = 90°.
Volume	2801,59(18) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.388 mg/m ³
Absorption coefficient	0.843 mm ⁻¹
F(000)	1198
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.12 to 29.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	38630
Independent reflections	14452 [R(int) = 0.0474]
Completeness to theta = 29.00°	97.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9356 and 0.9056
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14452 / 2 / 632
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0878, wR2 = 0.2416
R indices (all data)	R1 = 0.1312, wR2 = 0.2825
Absolute structure parameter	0.02(2)
Largest diff. peak and hole	1,528 and -0.715 e.Å ⁻³

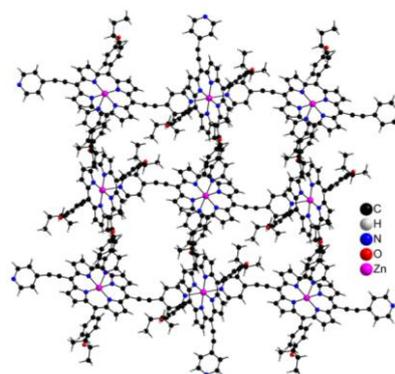
Réseau 2D avec (S,S)-5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-bis(ethynylpyridin-4-yl)porphyrine et Zn(OAc)₂·2H₂O (solvent squeeze).



Conditions de cristallisation : Diffusion lente de Zn(OAc)₂·2H₂O dans du méthanol (4.10⁻³M, 1,5 ml, 6 μmol) dans une solution de (S,S)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans le chloroforme (1.10⁻³M, 1,5 ml, 1,5 μmol).

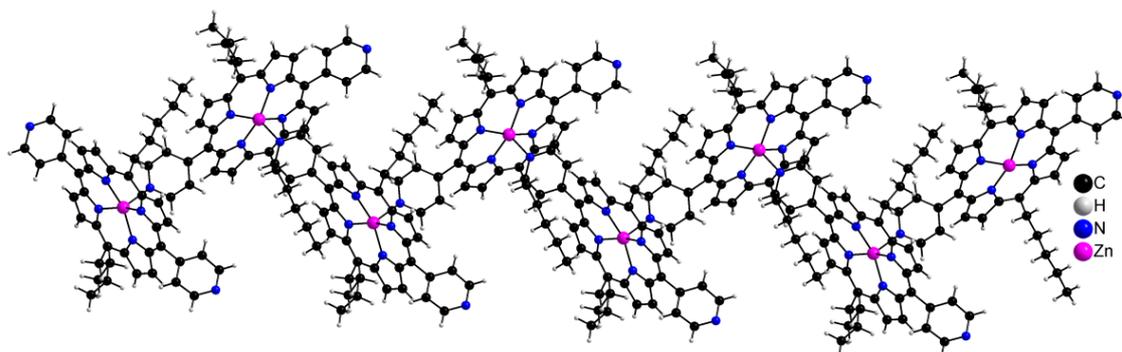
Identification code	e2334a
Empirical formula	C ₅₇ H ₄₅ Cl ₉ N ₆ O ₂ Zn
Formula Weight	1230.41
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 10.7983(11) Å α = 90° b = 19.3351(19) Å β = 96.192(4)° c = 13.5576(13) Å γ = 90°
Volume	2814.1(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.452 mg/m ³
Absorption coefficient	0.912 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1,51 to 29.95°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 27, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	29124
Independent reflections	14889 [R(int) = 0.0435]
Completeness to theta = 29.95°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9644 and 0.8985
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14889 / 3 / 608
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0951, wR2 = 0.2630
R indices (all data)	R1 = 0.1532, wR2 = 0.3080
Absolute structure parameter	0.07(2)
Largest diff. peak and hole	2.029 and -1.404 e.Å ⁻³

Réseau 2D avec (S,S)-5,15-(4-(sec-butoxy)phenyl)-10,20-bis(ethynylpyridin-4-yl)porphyrine et Zn(OAc)₂.2H₂O (solvent free).



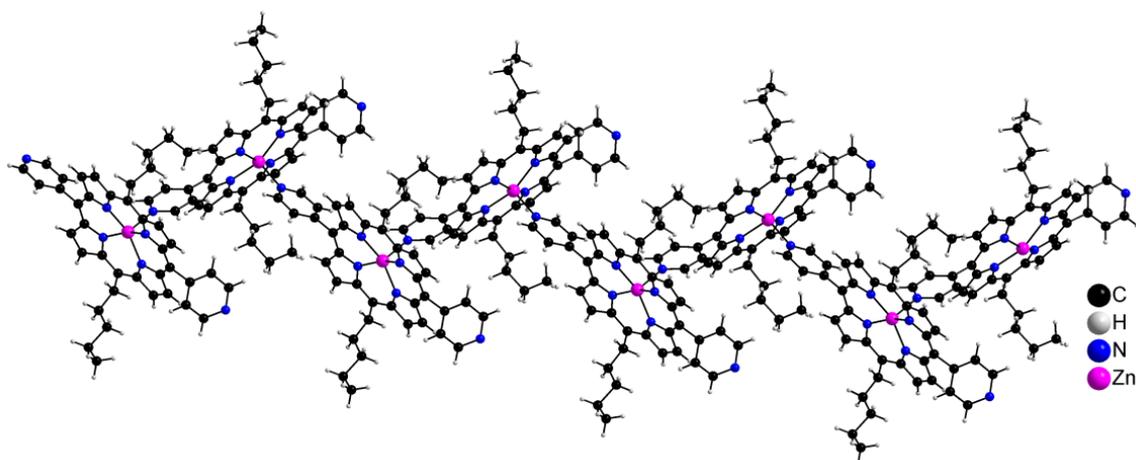
Conditions de cristallisation : Diffusion lente de Zn(OAc)₂.2H₂O dans du méthanol (4.10⁻³M, 1,5 ml, 6 µmol) dans une solution de (S,S)-5,15-(pyridin-4-yl)-10,20-(4-(sec-butoxy)phenyl)porphyrine dans un mélange de chloroforme et méthanol (2/1) (1.10⁻³M, 1,5 ml, 1,5 µmol).

Identification code	e2461d
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₂ N ₆ O ₂ Zn
Formula Weight	872.31
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 10.9454(3) Å α = 90°. b = 17.1422(6) Å β = 99.639(2)°. c = 11.7118(4) Å γ = 90°.
Volume	2166.44(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.337 mg/m ³
Absorption coefficient	0.618 mm ⁻¹
F(000)	908
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.76 to 30.20°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 23, -15 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	50660
Independent reflections	12469 [R(int) = 0.0458]
Completeness to theta = 30.20°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9580 and 0.9296
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12469 / 1 / 554
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1129
R indices (all data)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1236
Absolute structure parameter	0.013(11)
Largest diff. peak and hole	0.763 and -0.617 e.Å ⁻³

Réseau 1D avec 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine et Zn(OAc)₂.2H₂O.

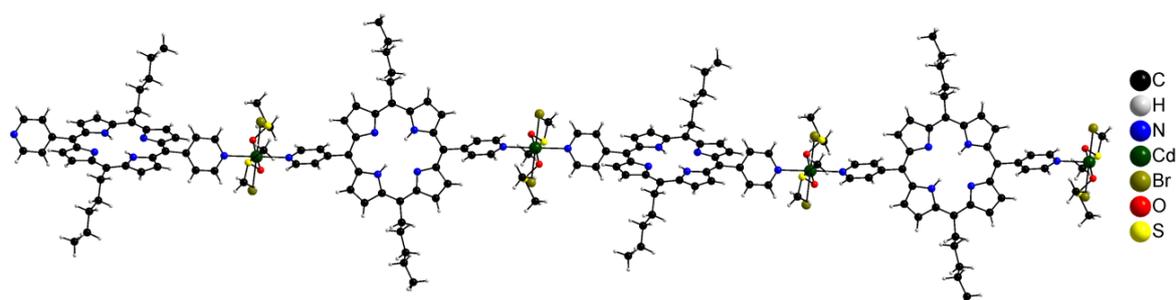
Conditions de cristallisation : Diffusion lente de Zn(OAc)₂.2H₂O dans du méthanol (4.10⁻³M, 1,5 ml, 6 µmol) dans une solution de 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine dans le chloroforme (1.10⁻³M, 1,5 ml, 1,5 µmol).

Identification code	e2761a
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₈ N ₆ Zn
Formula Weight	668.13
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.7641(6) Å α = 90°. b = 14.8600(7) Å β = 92.952(2)°. c = 18.5744(10) Å γ = 90°.
Volume	3242.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.369 mg/m ³
Absorption coefficient	0.797 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.76 to 30.09°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	52789
Independent reflections	9477 [R(int) = 0.0628]
Completeness to theta = 30.09°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9688 and 0.9104
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9477 / 0 / 426
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0866
R indices (all data)	R1 = 0.0819, wR2 = 0.1001
<i>Largest diff. peak and hole</i>	<i>0.429 and -0.445 e.Å⁻³</i>

Réseau 1D avec 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine et $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$.

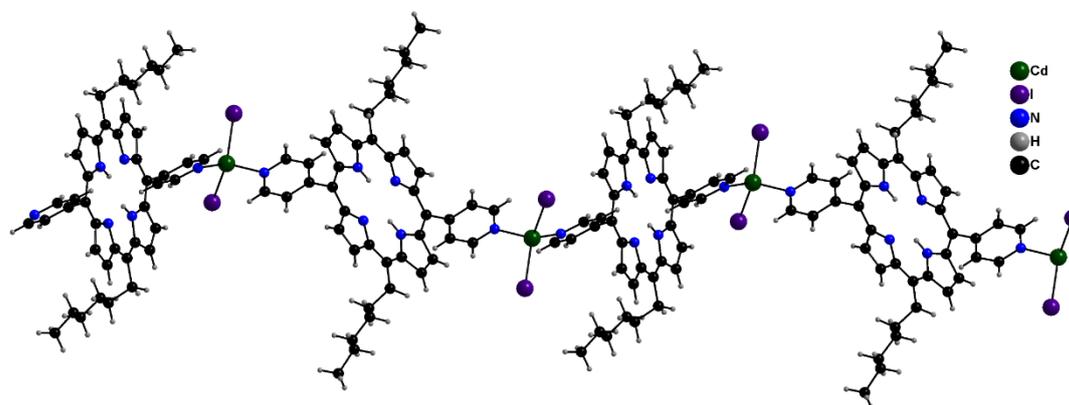
Conditions de cristallisation : Chauffage à 110°C d'une solution de 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine (5 mg, 8 μmol) et de $Zn(OAc)_2$ (10 mg, 45 μmol) dans la **DMF** (3 ml). Des monocristaux se forment après 15 jours à température ambiante.

Identification code	e2702
Chemical formula	$C_{40}H_{38}N_6Zn$
Formula Weight	668.13
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal size	0.020 x 0.030 x 0.120 mm
Crystal system	orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 12.6484(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.8720(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 17.3378(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3261.36(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.361 g/cm ³
Absorption coefficient	0.792 mm ⁻¹
F(000)	1400
Theta range for data collection	1.80 to 30.09°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	37303
Independent reflections	9447 [R(int) = 0.0688]
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.9110
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-2014/6 (Sheldrick, 2014)
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	9447 / 4 / 384
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1676
R indices (all data)	R1 = 0.1008, wR2 = 0.1888
Largest diff. peak and hole	2.181 and -1.333 eÅ ⁻³

Réseau 1D avec 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine et CdBr₂.

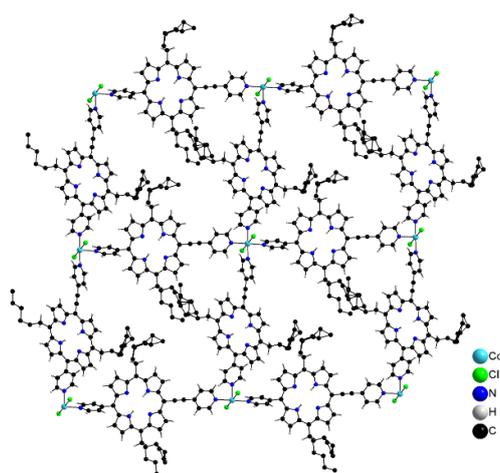
Conditions de cristallisation : Diffusion lente d'une solution de CdBr₂ (3 mg, 10 μmol) dans l'éthanol (2 ml) au travers d'une solution de 5,15-dipentyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine (3 mg, 5 μmol) dans un mélange de DMSO/CHCl₃ (2 ml).

Identification code	e3282a
Empirical formula	C ₄₄ H ₅₂ Br ₂ Cd N ₆ O ₂ S ₂
Formula Weight	1033.26
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbcn
Unit cell dimensions	a = 12.5602(3) Å α = 90°. b = 11.4566(3) Å β = 90°. c = 30.9217(7) Å γ = 90°.
Volume	4449.55(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1,542 mg/m ³
Absorption coefficient	2.424 mm ⁻¹
F(000)	2096
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.09 to 30.07°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 16, -43 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	27743
Independent reflections	6358 [R(int) = 0.0296]
Completeness to theta = 30.07°	97.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9093 and 0.7597
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6358 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0649
R indices (all data)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0739
Largest diff. peak and hole	0.775 and -0.909 e.Å ⁻³

Réseau 1D avec 5,15-hexyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine et CdI₂.

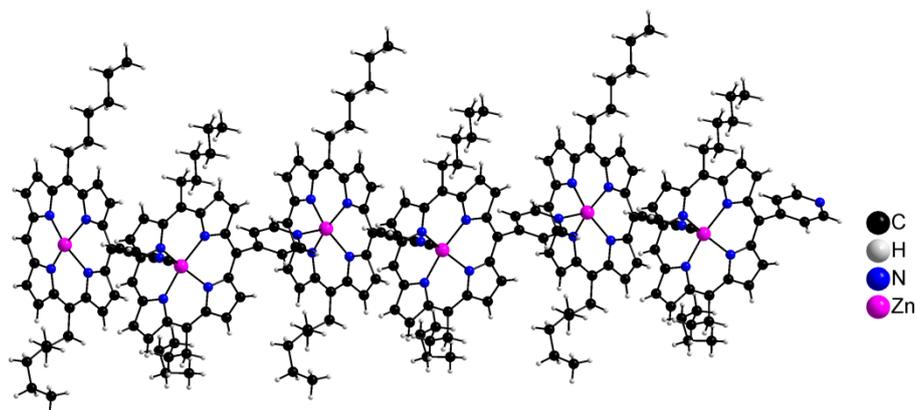
Conditions de cristallisation : Diffusion lente d'une solution de CdI₂ (2,5 mg, 7 µmol) dans méthanol (1,5 ml) au travers d'une solution de 5,15-dihexyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine (2,5 mg, 4 µmol) dans CHCl₃ (2 ml).

Identification code	e3513
Empirical formula	C ₄₄ H ₅₂ Cd I ₂ N ₆ O ₂
Formula Weight	1063.11
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 25.8485(9) Å α = 90°. b = 6.6634(2) Å β = 114.4527(16)°. c = 27.4546(9) Å γ = 90°.
Volume	4304.6(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.640 g/cm ³
Absorption coefficient	1.985 mm ⁻¹
F(000)	2112
Crystal size	0.040 x 0.050 x 0.050 mm
Theta range for data collection	1.63 to 30.05°
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 36, -9 ≤ k ≤ 9, -38 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	70630
Independent reflections	6305 [R(int) = 0.0291]
Completeness to theta = 30.07°	97.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9310 and 0.9010
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6305 / 0 / 260
Goodness-of-fit on F ²	1.096
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0664
R indices (all data)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0699
Largest diff. peak and hole	1.023 and -0.853 eÅ ⁻³

5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylpyridin-porphyrine

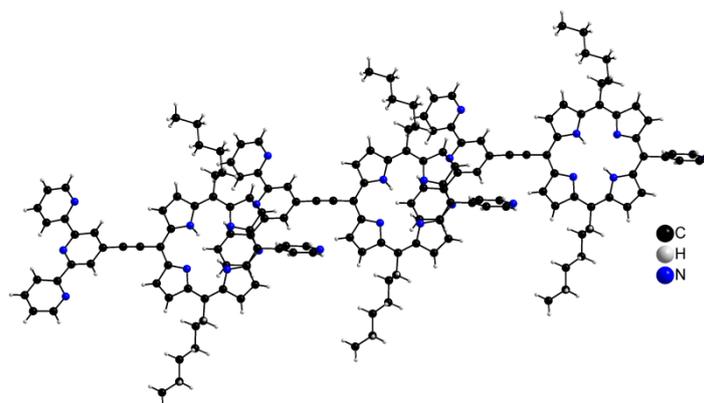
Conditions de cristallisation : Diffusion lente d'une solution de CdCl_2 (2,5 mg, 13 μmol) dans méthanol (2 ml) au travers d'une solution de 5,15-dihexyl-10,20-di(4-yl-pyridine)porphyrine (1.10^{-3}M , 2 ml, 2 μmol) dans CHCl_3 .

Identification code	e3505
Empirical formula	$\text{C}_{92}\text{H}_{92}\text{Cl}_{14}\text{CoN}_{12}$
Formula Weight	1921.00
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{C1 } 2/c 1$
Unit cell dimensions	$a = 22.8666(14)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 35.0685(14)\text{Å}$ $\beta = 113.350(2)^\circ$. $c = 13.2020(5)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$9719.6(8)\text{Å}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.313 g/cm^3
Absorption coefficient	0.611 mm^{-1}
F(000)	3972
Crystal size	0.050 x 0.050 x 0.060 mm
Theta range for data collection	1.68 to 30.18°
Index ranges	$-32 \leq h \leq 32, -49 \leq k \leq 49, -7 \leq l \leq 11$
Reflections collected	13366
Independent reflections	13366 [R(int) = 0.0639]
Completeness to theta = 30.18°	92.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9750 and 0.9620
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	13366 / 37 / 522
Goodness-of-fit on F^2	1.005
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1141, wR2 = 0.3533$
R indices (all data)	$R1 = 0.1634, wR2 = 0.3824$
Largest diff. peak and hole	0.978 and -1.170 eÅ^{-3}

5,15-dihexyl-10(4-yl-pyridine)porphyrine

Conditions de cristallisation : Diffusion lente d'une solution de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans méthanol ($4 \cdot 10^{-3}\text{M}$, 1,5 ml, 6 μmol) au travers d'une solution de 5,15-dihexyl-10(4-yl-pyridine)porphyrine ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, 1,5 ml, 1,5 μmol) dans CHCl_3 .

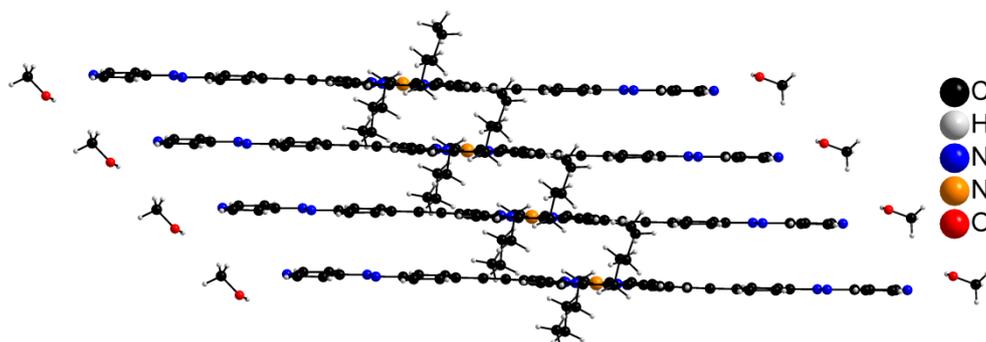
Identification code	e3450a
Empirical formula	$\text{C}_{38} \text{H}_{41} \text{Cl}_2 \text{N}_5 \text{Zn}$
Formula Weight	704.03
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	$a = 20.9821(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 14.1426(8)$ Å $\beta = 90^\circ$. $c = 23.7362(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	7043.5(7) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.328 mg/m ³
Absorption coefficient	0.883 mm ⁻¹
F(000)	2944
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.72 to 30.05°.
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 24, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	44667
Independent reflections	10306 [R(int) = 0.0621]
Completeness to theta = 30.05°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9655 and 0.9014
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10306 / 0 / 405
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1799
R indices (all data)	R1 = 0.1251, wR2 = 0.2095
Largest diff. peak and hole	1,539 and -1.727 e.Å ⁻³

Réseau 1D 5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridine-porphyrine

Conditions de cristallisation : Diffusion lente de méthanol (1,5 ml) dans une solution de 5,15-dihexyl-10-(4-yl-pyridine)-20-ethynylterpyridine-porphyrine ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 1,5 ml, 1,5 μ mol) dans CHCl_3 .

Identification code	e3442a
Empirical formula	$\text{C}_{54} \text{H}_{50} \text{N}_8$
Formula Weight	811.02
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.1203(9) Å $\alpha = 95.834(3)^\circ$ b = 13.3200(8) Å $\beta = 103.567(3)^\circ$ c = 15.0430(10) Å $\gamma = 111.320(3)^\circ$
Volume	2151.9(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.252 mg/m ³
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹
F(000)	860
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.42 to 29.51°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	39493
Independent reflections	11549 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 29.51°	96.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9970 and 0.9910
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11549 / 0 / 561
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1667
R indices (all data)	R1 = 0.1039, wR2 = 0.1846
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.511 e.Å ⁻³

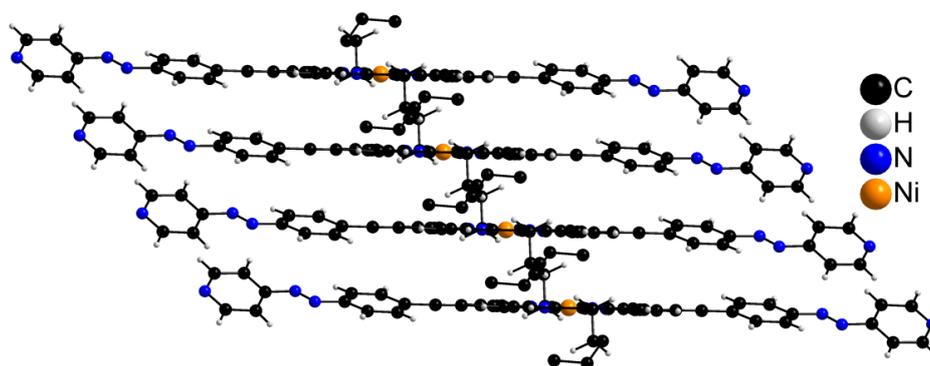
Réseau 1D Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenylpyridine) porphyrine] avec méthanol



Conditions de cristallisation : Diffusion lente d'une solution de $\text{Co}(\text{OAc})_2$ dans méthanol (4.10^{-3}M , 1,5 ml, 6 μmol) au travers d'une solution de Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenylpyridine) porphyrine] (1.10^{-3}M , 1,5 ml, 1,5 μmol) dans CH_2Cl_2 .

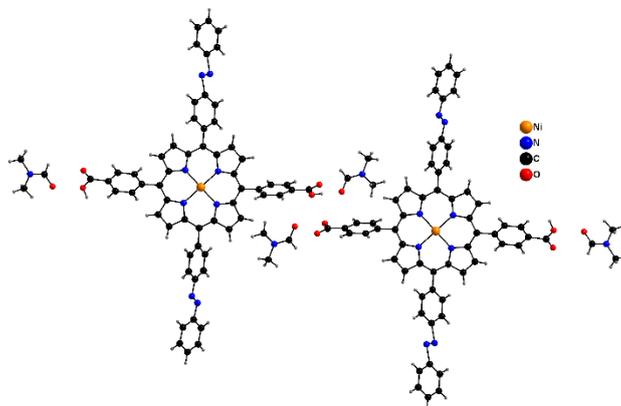
Identification code	e3274a
Empirical formula	$\text{C}_{58} \text{H}_{54} \text{N}_{10} \text{Ni} \text{O}_2$
Formula Weight	981.82
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	$a = 33.3717(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 4.8778(2)$ Å $\beta = 100.435(2)^\circ$. $c = 30.3171(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	4853.4(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.344 mg/m ³
Absorption coefficient	0.456 mm ⁻¹
F(000)	2064
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.39 to 28.01°.
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 46, -6 ≤ k ≤ 6, -38 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	55506
Independent reflections	11071 [R(int) = 0.0753]
Completeness to theta = 28.01°	94.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9820 and 0.9473
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11071 / 2 / 640
Goodness-of-fit on F ²	1.046
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1065, wR2 = 0.2891
R indices (all data)	R1 = 0.1687, wR2 = 0.3221
Largest diff. peak and hole	1.364 and -2.258 e.Å ⁻³

Réseau 1D Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenylpyridine) porphyrine] sans méthanol



Conditions de cristallisation: Diffusion lente de méthanol (2 ml) au travers d'une solution de Ni(II) [5,15-dipentyl-10,20-di(4-(4-ethynylphenyl)diazenylpyridine)porphyrine] ($1 \cdot 10^{-3}$ M, 1,5 ml, 1,5 μ mol) dans CH_2Cl_2 .

Identification code	e3270b
Empirical formula	$\text{C}_{56} \text{H}_{39} \text{N}_{10} \text{Ni}$
Formula Weight	910.68
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 4.92340(10)$ Å $\alpha = 82.5710(10)^\circ$ $b = 13.8466(4)$ Å $\beta = 86.1950(10)^\circ$ $c = 16.2241(5)$ Å $\gamma = 83.5100(10)^\circ$
Volume	1088.22(5) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.390 mg/m ³
Absorption coefficient	0.499 mm ⁻¹
F(000)	473
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.83 to 29.47°.
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -15 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	13267
Independent reflections	5807 [R(int) = 0.0194]
Completeness to theta = 29.47°	96.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9901 and 0.9518
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5807 / 0 / 296
Goodness-of-fit on F ²	1.192
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1605
R indices (all data)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1679
Largest diff. peak and hole	1.103 and -1.656 e.Å ⁻³

Ni(II) [5,15-bis(methylbenzoicacid)-10,20-di(biphenyldiazene)porphyrin]

Conditions de cristallisation: Chauffage à 80°C d'un mélange de Ni(II) [5,15-bis(methylbenzoicacid)-10,20-di(biphenyldiazene)porphyrine] (5 mg, 5 μ mol) et de Co(NO₃)₂.6H₂O (10 mg, 30 μ mol) dans la **DMF** (3 ml) pendant 72h.

Identification code	e3597
Empirical formula	C ₁₃₇ H ₁₂₁ N ₂₃ Ni ₂ O ₁₅
Formula Weight	2446.98
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.7370(10) Å α = 92.521(3)° b = 18.139(2) Å β = 92.718(5)° c = 18.8744(18) Å γ = 94.848(3)°
Volume	3314.1(6) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.226 g/cm ³
Absorption coefficient	0.354 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.050 x 0.050 x 0.060 mm
Theta range for data collection	1.60 to 29.20°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	16351
Independent reflections	16351 [R(int) = 0.0527]
Completeness to theta = 29.47°	91.1%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.9720
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16351 / 11 / 806
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1981
R indices (all data)	R1 = 0.1457, wR2 = 0.2175
Largest diff. peak and hole	1.352 and -1.015 eÅ ⁻³

V. Surface Fonctionnalisation

V.1. UHV Studies

All experiments were carried out under ultrahigh vacuum (UHV) conditions. Two UHV systems each equipped with a preparation and an analysis chamber were used. The first system houses a commercial variable temperature STM (Oxford Instruments Omicron NanoScience), which was operated at room temperature, while the second system houses a commercial low temperature STM (Oxford Instruments Omicron NanoScience), which was operated at 77 K. Mechanically cut platinum-iridium wires were used as tips and the data were processed with the WSxM software.⁴⁰ The bias voltages given in the paper refer to a grounded tip. The Ag(111) single crystal was cleaned by repeated cycles of Ar⁺ sputtering at an energy of 1500 eV, followed by annealing at 700 K. The molecules were deposited onto the Ag(111) surface from glass crucibles that were heated inside a home built evaporator. Thorough degassing of the molecules was done before sample preparation. Cobalt atoms were deposited from a rod using a commercial e-beam evaporator (Oxford Applied Research). During deposition of the molecules and cobalt atoms, the substrate was kept at room temperature. The deposition rate was monitored via a quartz crystal microbalance.

V.2. Liquid-Solid Interface

Scanning Tunneling Microscopy (STM) measurements were performed using a Veeco scanning Tunneling microscope (multimode Nanoscope III, Veeco) at the interface between a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate and a supernatant solution, thereby mapping a maximum area of 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Solutions of molecules were applied to the basal plane of the surface. For STM measurements, the substrates were glued to a magnetic disk and an electric contact was made with silver paint (Aldrich Chemicals). The STM tips were mechanically cut from a Pt/Ir wire (90/10, diameter 0.25 mm). The raw STM data were processed through the application of background flattening and the drift was corrected using the underlying graphite lattice as a reference. STM imaging was carried out in constant height mode without turning off the feedback loop, to avoid tip crashes. The STM images were recorded at room temperature once achieving a negligible thermal drift. Solutions of tectons were prepared by dissolving the molecules in CHCl₃ and diluting with 1-phenyloctane to give 1mM solution (solvent composition 99 % 1-phenyloctane + 1 % CHCl₃). On the other hand, CoCl₂.2H₂O were dissolved first in isopropanol and diluted in 1-phenyloctane to give 2mM solution (solvent composition 99 % 1-phenyloctane + 1 % isopropanol).

VI. Bibliographies.

1. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth Heinemann, 1997.
2. G. B. Kauffman, L. Y. Fang, N. Viswanathan and G. Townsend, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, vol. 22, pp. 101-103.
3. Z. Fang and B. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2311-2315.
4. D. Lahaye, K. Muthukumar, C. H. Hung, D. Gryko, J. S. Reboucas, I. Spasojevic, I. Batinic-Haberle and J. S. Lindsey, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 7066-7086.
5. L. Yu and J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7402-7419.
6. T. Sasaki, J. M. Guerrero and J. M. Tour, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8522-8529.
7. E. Toone, D. Gooden, T. Vo-Dinh and F. A. Bourke, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, 2010.
8. N. R. Ayyangar, S. N. Naik and K. V. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 7253-7256.
9. G. Leriche, G. Budin, L. Brino and A. Wagner, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, **2010**, 4360-4364.
10. J. H. Harvey, B. K. Butler and D. Trauner, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 1661-1664.
11. W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8886-8887.
12. J. Chen, J. W. Kampf and A. J. McNeil, *Langmuir*, 2010, **26**, 13076-13080.
13. L. A. Tatum, C. J. Johnson, A. A. P. Fernando, B. C. Ruch, K. K. Barakoti, M. A. Alpuche-Aviles and B. T. King, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 3261-3264.
14. H. Maeda, K. Chigusa, T. Sakurai, K. Ohta, S. Uemura and S. Seki, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 9224-9233.
15. J. S. Manka and D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 6989-6992.
16. C. J. P. Monteiro, M. M. Pereira, M. G. H. Vicente and L. G. Arnaut, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 8783-8788.
17. T. Nakanishi, N. Miyashita, T. Michinobu, Y. Wakayama, T. Tsuruoka, K. Ariga and D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6328-6329.
18. T. Sakurai, K. Shi, H. Sato, K. Tashiro, A. Osuka, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Osaka, M. Takata and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13812-13813.
19. S. Tanaka, T. Sakurai, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, A. Osuka and T. Aida, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 10554-10561.

VII. List of Publications and Communications.

Publications:

El Garah, M.; Marets, N.; Bonacchi S.; Mauro, M.; Ciesielski, A.; Bulach, V.; Hosseini, M.W.; Samorì, P; Nanopatterning of surfaces with mono- and hetero bi-metallic 1D coordination polymers: a molecular tectonics approach at the solid/liquid interface, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *50*, 12250-12253.

Studener, F.; Müller, K.; Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W.; Stöhr, M., From hydrogen bonding to metal coordination and back: Porphyrin-based networks on Ag(111). *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 101926.

El Garah, M.; Ciesielski, A.; Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W.; Samori, P., Molecular tectonics based nanopatterning of interfaces with 2D metal-organic frameworks (MOFs). *Chem. commun.*, **2014**, *50*, 12250-3.

Marets, N.; Bulach, V.; Hosseini, M. W., Molecular tectonics: chiral 1- and 2-D zinc coordination networks based on chiral porphyrins bearing pyridyl and ethynylpyridyl appended units. *New. J. Chem.* **2013**, *37*, 3549-3558.

Poster Communication:

N.Marets, M. E. Garah, A. Ciesielski, P. Samori, V. Bulach, M. W. Hosseini “Molecular tectonics based nanopatterning of interfaces with 2D metal-organic frameworks (MOFs)”, *Suprachem +*, Strasbourg (France), **2014**.

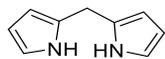
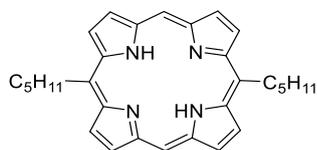
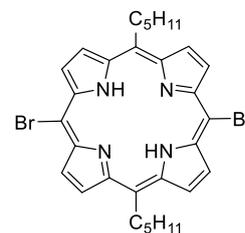
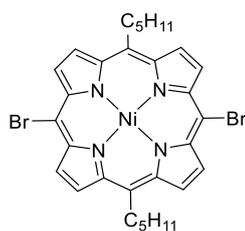
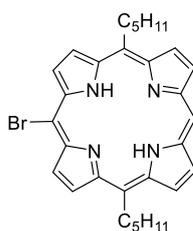
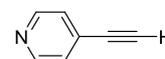
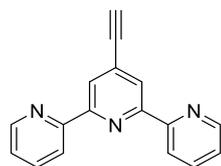
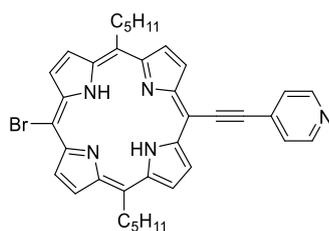
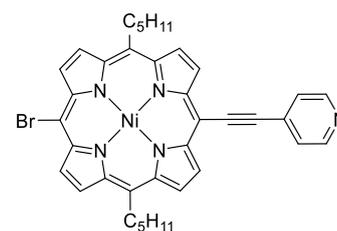
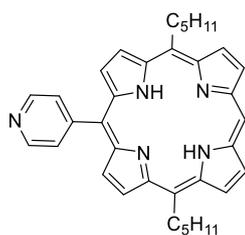
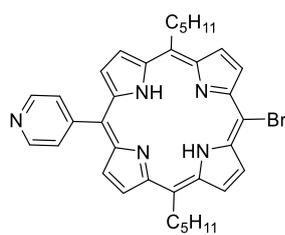
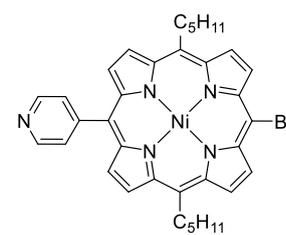
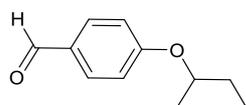
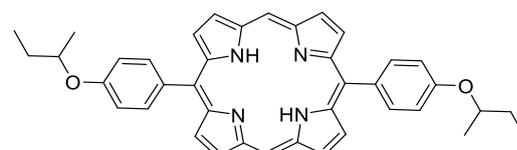
Oral Communications:

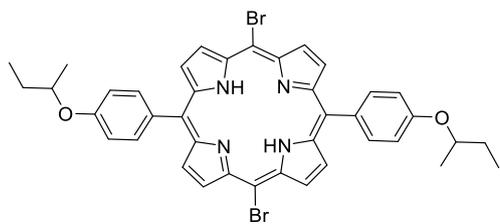
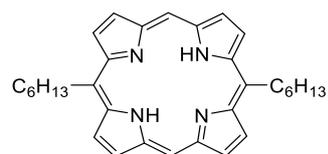
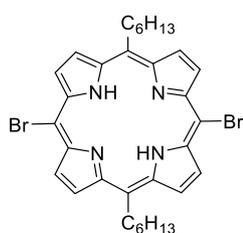
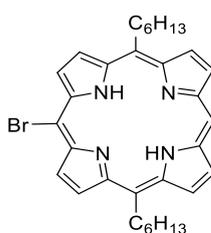
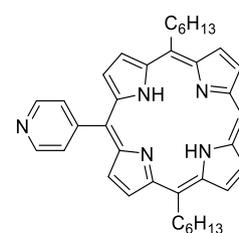
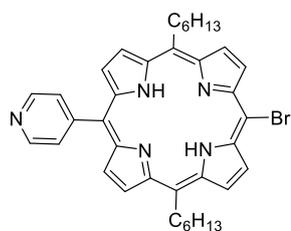
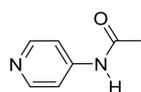
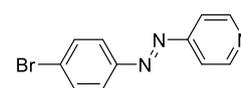
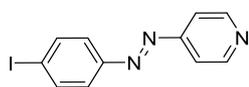
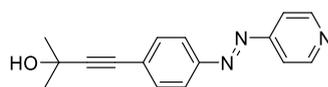
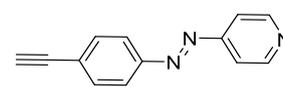
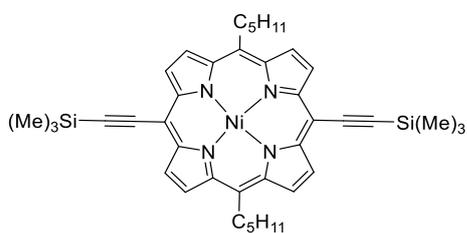
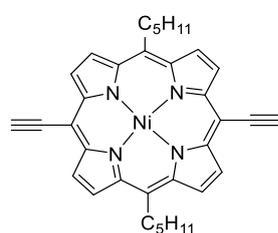
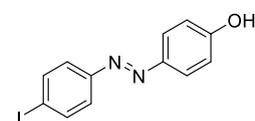
N. Marets, V. Bulach and M. W. Hosseini “Molecular tectonics as a strategy for nanopatterning of interfaces by coordination networks”, *Gecom Conoord*, Lyon (France), **2015**.

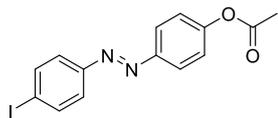
N. Marets, V. Bulach and M. W. Hosseini “Molecular tectonic based nanopatterning of interfaces by coordination networks”, *Sapporo-Strasbourg Student Workshop*, University of Hokkaido, Sapporo (Japan), **2015**.

N. Marets, V. Bulach and M. W. Hosseini “Tectonique Moléculaire : Assemblage Supramoléculaires Fonctionnels à base de Porphyrines”, *Séminaire Jeune Chercheur*, Université de Strasbourg, Strasbourg (France), **2015**.

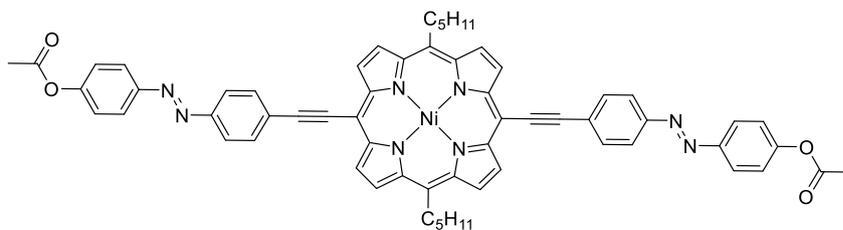
VIII. Table récapitulative des Produits intermédiaires et des Tectons

VIII.1. *Intermédiaires Réactionnels***1****2****3****Ni-3****4****5****6****7****Ni-7****8****9****Ni-9****10****11**

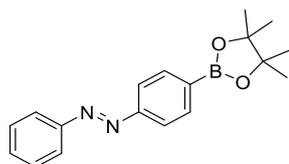
**12****13****14****15****16****17****18****19****20****21****22****Ni-23****Ni-24****25**



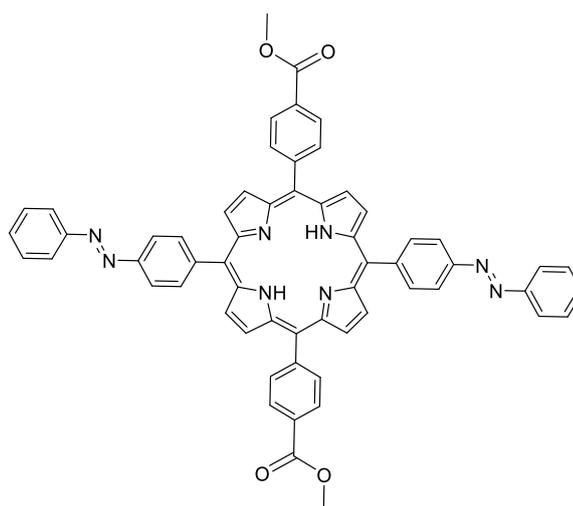
26



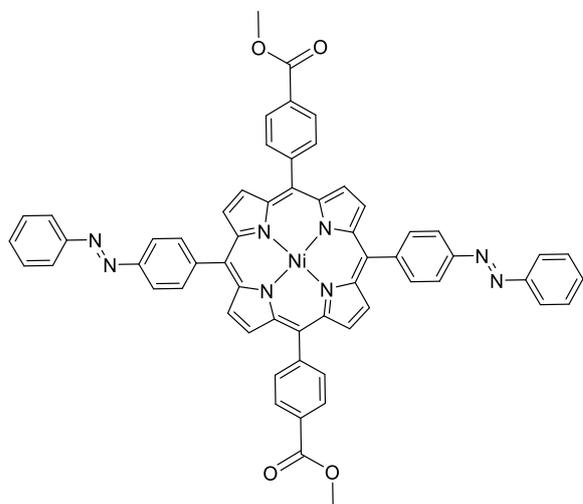
Ni-27



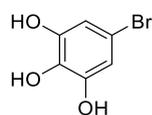
28



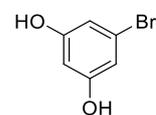
29



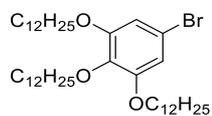
Ni-29



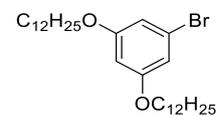
30



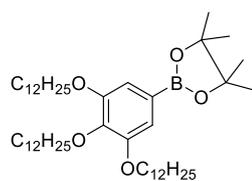
31



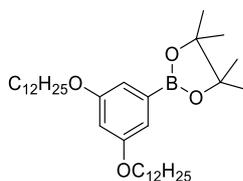
32



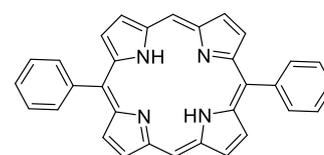
33



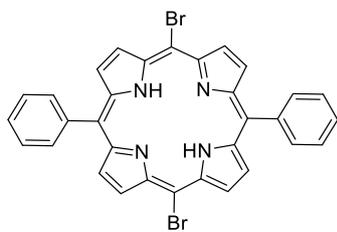
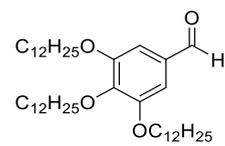
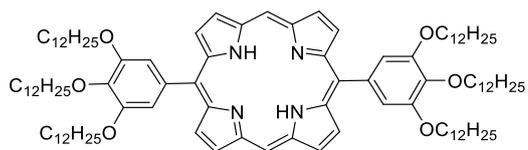
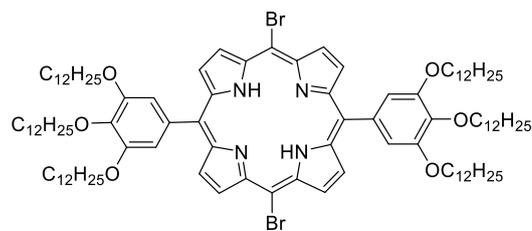
34

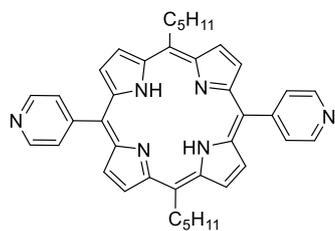
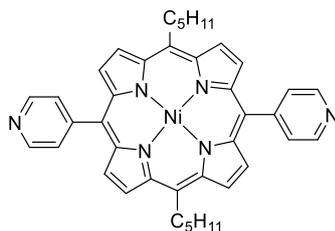
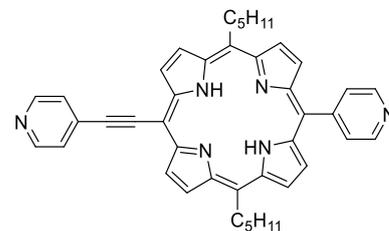
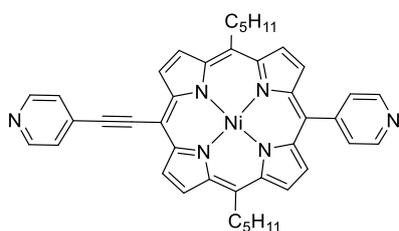
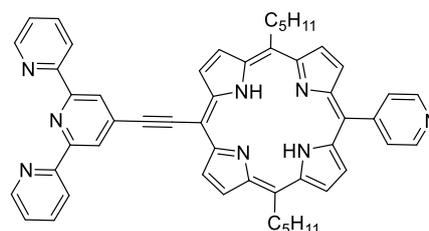
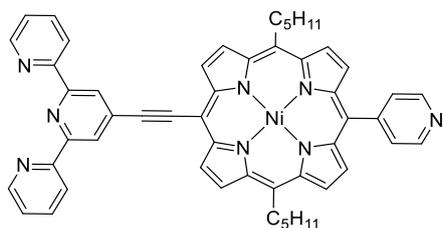
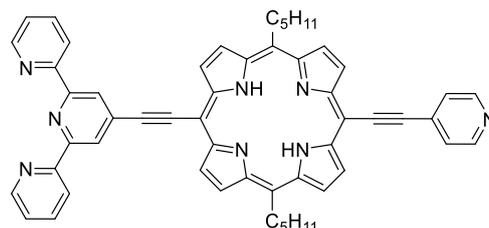
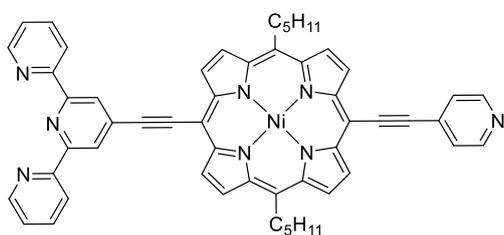
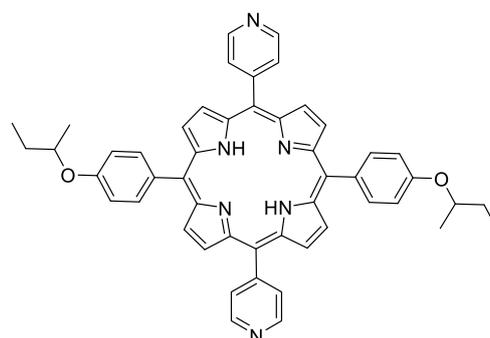


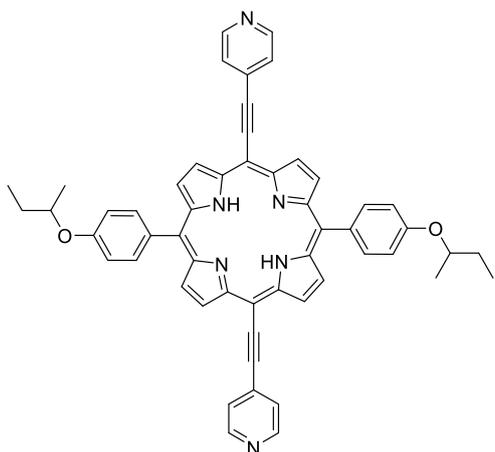
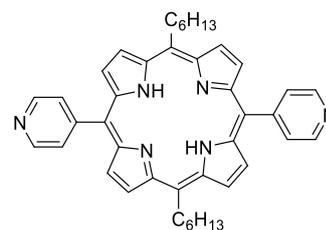
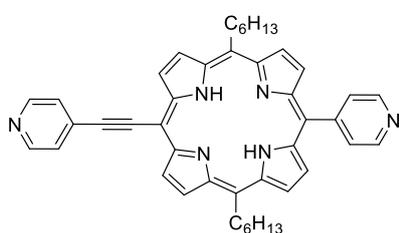
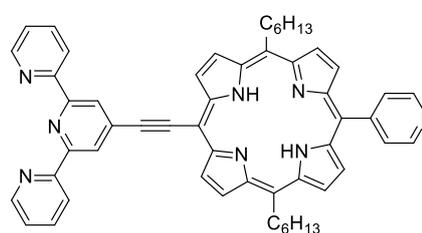
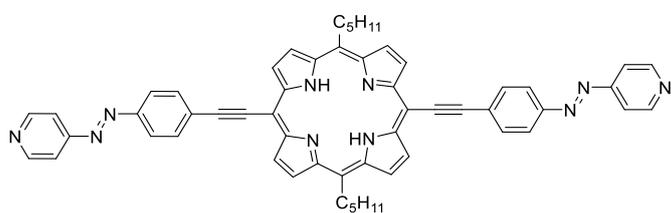
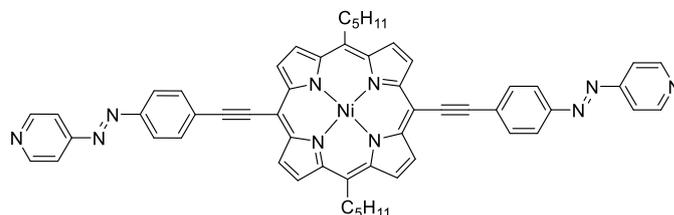
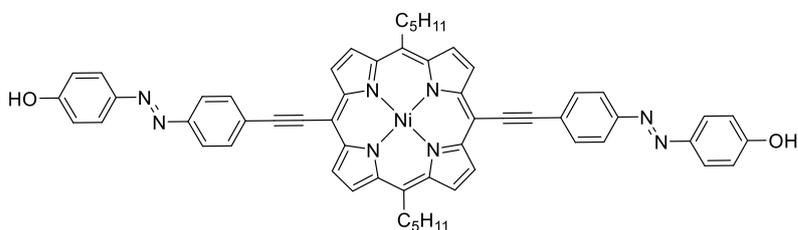
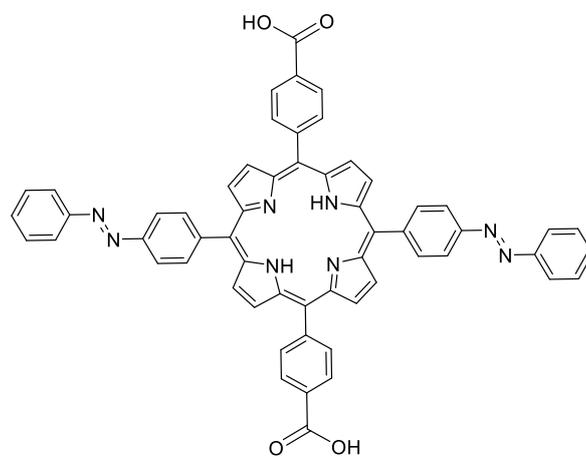
35

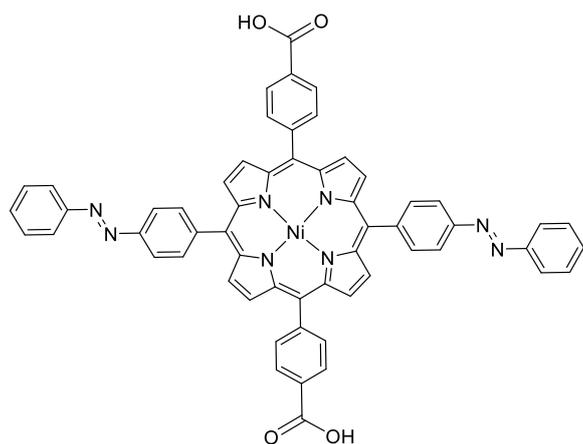
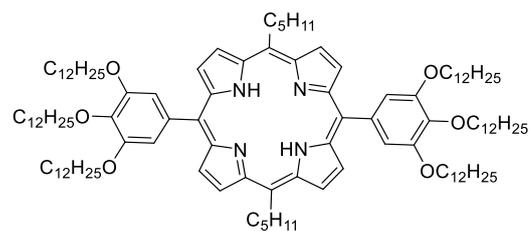
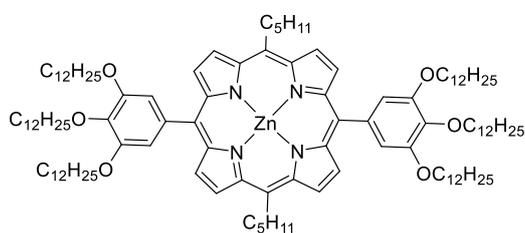
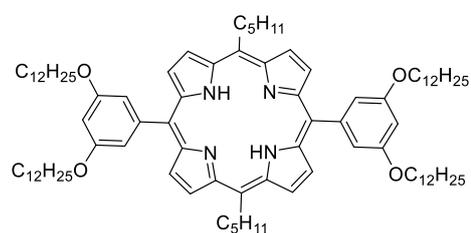
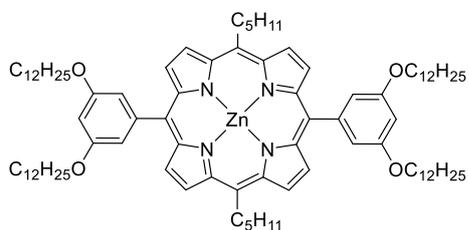
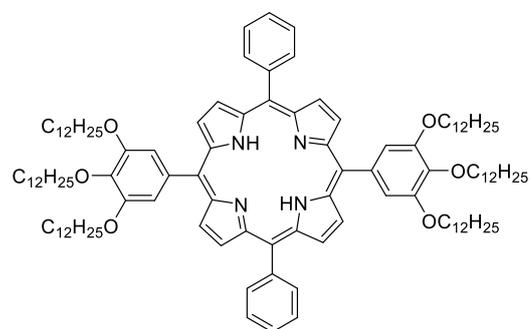
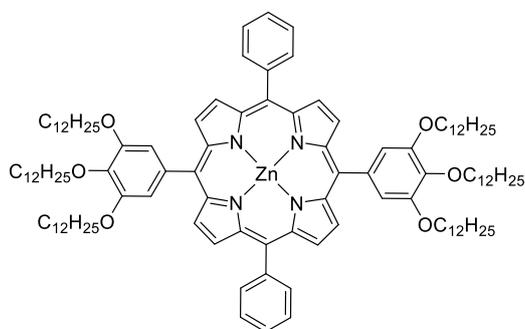
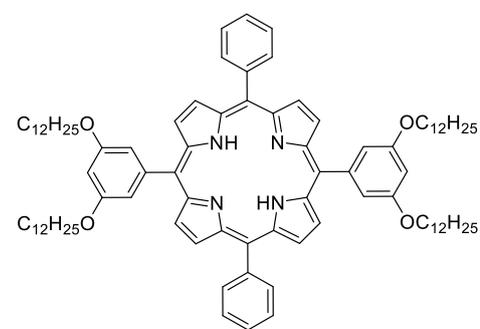


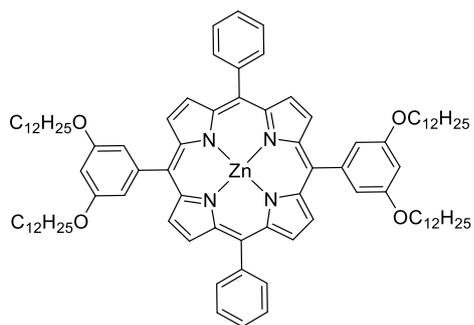
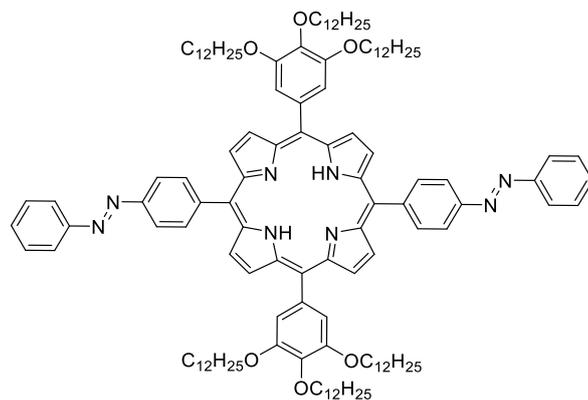
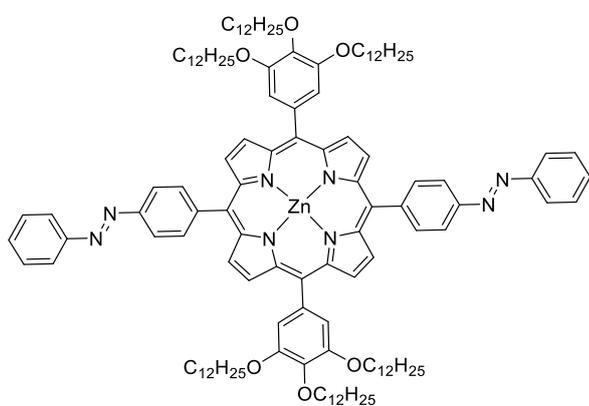
36

**37****38****39****40**

VIII.2. Tectons**T1****Ni-T1****T2****Ni-T2****T3****Ni-T3****T4****Ni-T4****T5**

**T6****T7****T8****T9****T10****Ni-T10****Ni-T11****T12**

**Ni-T12****T13****Zn-T13****T14****Zn-T14****T15****Zn-T15****T16**

**Zn-T16****T17****Zn-T17**

Tectonique Moléculaire :
**Assemblages Supramoléculaires Fonctionnels à
base de Porphyrines**

Résumé :

La tectonique moléculaire est l'étude de la construction d'architectures cristallines périodiques par l'auto-assemblage de tectons. L'objectif de ces travaux fut d'associer les principes de la tectonique moléculaire à la possibilité de fonctionnalisation du macrocycle porphyrinique dans l'optique de générer des assemblages fonctionnels.

Dans une première partie, la fonctionnalisation de surface avec des porphyrines a été réalisée. La synthèse de porphyrines originales dissymétriques *méso*-substituées par des groupes coordinants de type pyridine, éthynylpyridine ou éthynylterpyridine a été mise au point. Ces porphyrines ont conduit à la formation de réseaux mono- ou bi-dimensionnels sur différentes surfaces.

La seconde partie s'intéresse à la formation de réseaux de coordination à l'état cristallin. De nouvelles porphyrines ont été synthétisées dans le but de générer des réseaux chiraux, directionnels ou encore flexibles à l'état cristallin.

Enfin, dans une dernière partie, la fonctionnalisation de porphyrines par des groupements pyrogallates a été réalisée. Une porphyrine et son complexe de zinc ont ainsi conduit à la formation de mésophases colonnaires rectangulaires. Dans cette partie, l'introduction de groupements isomérisables à la périphérie du macrocycle porphyrinique a également été réalisée dans le but de générer des mésophases photo-commutables.

Mots Clés : Porphyrine, tectonique moléculaire, auto-assemblage, fonctionnalisation de surface, liquide-solide interface, UHV, STM, réseaux de coordination, réseaux directionnels, réseaux chiraux, réseaux flexibles, cristaux liquides, mésophase.

Abstract :

Molecular tectonic studies the construction of periodic crystalline architectures through self-assembly of tectons. The objective of this work was to associate the principles of molecular tectonic to the possibility of functionalization of the porphyrin macrocycle to generate functional assemblies.

In the first part, the surface functionalization with porphyrins was performed. The synthesis of novel *meso*-substituted asymmetric porphyrins with several coordinating groups such as pyridine, ethynylpyridine or ethynylterpyridine was carried. These porphyrins have allowed the formation of mono- or bi-dimensional networks on surfaces.

The second part focuses on the formation of coordination networks in the crystalline state. Different porphyrins were synthesized in order to generate chiral, directional or flexible networks in the solid state. Finally, in a last part, the functionalization of porphyrins with pyrogallate groups was performed. One porphyrin and its zinc complex have shown the formation of rectangular columnar mesophases. In this part, the functionalization of the porphyrin with isomerizable groups was also performed in order to generate photo-commutable mesophases.

Keywords: Porphyrin, molecular tectonics, self-assembly, surface functionalization, liquid-solid interface, UHV, STM, coordination networks, directional networks, chiral networks, flexible networks, liquid crystal, mesophase.