

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE présentée par :

Hervé DEKKICHE

soutenue le : 27 octobre 2017

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

Discipline / Spécialité : Chimie

**Synthèse d'oligomères de porphyrines
reliées par liaison de coordination et études
de leurs propriétés physico-chimiques**

THÈSE dirigée par :

M. RUPPERT Romain

Chargé de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. LEZNOFF Daniel

Professeur, Simon Fraser University, Vancouver (Canada)

M. HASENKNOFF Bernold

Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LEZNOFF Daniel

Professeur, Simon Fraser University, Vancouver (Canada)

M. HASENKNOFF Bernold

Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6

M. NIERENGARTEN Jean-François

Directeur de recherche, ECPM Strasbourg

M. RUPPERT Romain

Chargé de recherche, Université de Strasbourg

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mes chefs, Romain et Christophe, qui m'ont accompagné et guidé tout au long de ces 3 ans de thèse, depuis le master même. J'ai beaucoup appris grâce à vous, autant à la paillasse qu'avec moi-même. Malgré mes lacunes, vous avez toujours su me faire progresser et m'aider à surmonter les problèmes. Votre patience et votre disponibilité sont à toute épreuve ! Cela a été un réel plaisir d'avoir pu travailler à vos côtés. Je suis aussi content qu'il n'y ait pas eu à devoir sortir l' « outil pédagogique », et surtout que mes pots ont donné entière satisfaction. C'est important vous savez !

Je remercie également les professeurs Daniel Leznoff, Bernold Hasenknopf et le directeur de recherche Dr. Jean-François Nierengarten, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie également les personnes qui ont contribué scientifiquement à ces travaux de thèse. Merci au Pr. Laurent Ruhlmann et au Pr. Corinne Boudon pour les mesures d'électrochimie. Votre disponibilité pour analyser les échantillons et votre minutie m'ont permis de présenter de très beaux résultats. Merci au Pr. Pierre Harvey et son groupe pour les mesures photophysiques sur les dyades et l'expertise qu'il a apporté sur ce sujet. Merci au Dr. Bruno Vincent pour les mesures de DOSY, qui ont demandé beaucoup de temps pour l'acquisition et l'optimisation des spectres. Merci au Dr. Yoshihiro Kikkawa pour le dépôt des molécules sur HOPG à Tsukuba au Japon. Merci aussi au Dr. Gilles Ulrich pour m'avoir mis à disposition son matériel de spectroscopie, cela m'a été d'une grande aide.

Je remercie également le Ministère français de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur et l'Université de Strasbourg pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

J'aimerais ensuite remercier tous les membres du laboratoire CLAC qui m'ont accompagné au quotidien, à commencer par Jean (la tête à CLAC, forcément..), qui a bien voulu m'accueillir dans cette belle équipe il y a 5 ans maintenant. Tout simplement, difficile de rêver mieux comme chef ! Ta sympathie et ton humour n'ont d'égal que ton amour pour le Ricard. Jennifer, je ne préfère pas imaginer dans quel état serait ce labo sans toi.. Il serait beaucoup plus sale déjà, mais pas que. Je ne pense pas qu'on puisse un jour t'enlever ton titre de « maman » du laboratoire, il ne te va que trop bien ! Merci à vous pour votre attention. Au rang des permanents j'appelle aussi Aurore et Marie-Noëlle, que je n'ai pas eu la chance de côtoyer très longtemps mais qui m'ont sûrement transmis leur gaîté et leurs connaissances. Je remercie aussi encore une fois professeur Leznoff, qui au cours de son année sabbatique au laboratoire nous a beaucoup apporté.

J'aimerais ensuite remercier mes homologues, Mathilde, Thomas, Mary-Ambre, Jimmy, sans qui les journées de travail auraient été un peu moins épanouissantes. Mathilde, même si c'était pour notre mal (de fumer), les pauses qu'on a partagées étaient indispensables. Thomas, présent une fois sur deux mais toujours au rendez-vous pour apporter de la vie les jours de pluie ! Félicitations encore pour ton diplôme, et pourvu que la suite te réussisse aussi bien. Mary-Ambre, quelle chance de t'avoir eu comme collègue pendant deux ans. Je ne trouverai jamais quelqu'un qui rigolera autant à mes blagues.. Ta gentillesse, ta détermination et ta rigueur sont des modèles, je ne me fais pas de soucis pour ton avenir !. Jimmy, tu n'es pas arrivé avec le sujet le plus facile mais je suis sûr que tes efforts finiront par payer ! N'oublie pas de faire des pots assez régulièrement. Merci aussi à Christophe, sans qui il y aurait eu beaucoup moins de bières à la Kfet en fin de journée, mais de fait beaucoup moins de bons

moments ! Ta présence au bureau étudiants aura marqué les mémoires. Petite pensée pour Julien également, qui brièvement mais sûrement m'a bien préparé à la tâche.

Merci aux nombreux étudiants et stagiaires de passage au laboratoire, sans qui cette expérience n'aurait pas été la même. Guillaume, Yuta, Declan, Ayumu, j'ai passé de très bons moments avec vous et ce fut un plaisir de vous accompagner dans votre séjour. Merci à Baptiste, Nicolas, Elodie, Fred, votre contribution a été essentielle, sur tous les plans ! Merci également aux ex-nouveaux voisins, Peter, Laurent, Paulina et Alice. Votre présence au laboratoire était un plus.

Merci également aux membres du labo Harvey pour m'avoir si gentiment accueilli à Sherbrooke. Léo, Loïc, Clément, Gabriel, Adam et les autres, vous m'avez permis d'agrémenter ces travaux de la façon la plus québécoise possible !

Merci au personnel de la faculté de chimie, scientifique et administratif sans qui ces travaux n'auraient probablement pas été faisables. Maurice, Bruno (encore une fois !) et Lionnel, sans vous le service de RMN ne serait pas le même. Vos compétences et votre aide m'ont été vraiment très précieuses ! Merci à Hélène Nierengarten et Stéphanie Kouaho du service de masse, et Lydia Karmazin et Corinne Bailly de RX pour les nombreuses analyses qu'elles ont pu faire. Merci à Lydia, Georges, Antoine et les autres membres du magasin de chimie qui sont toujours là en cas de besoin. Merci Agnès et Babeth pour votre accompagnement dans les démarches administratives, sans vous j'aurais fait beaucoup plus de cauchemards !

J'aimerais ensuite remercier mes amis-chimistes, à priori meilleurs amis que chimistes.. mais ce n'est pas le débat ! Ryan, Seb, Régis, Salen, tout cela aurait juste été impossible sans vous et tous les innombrables cafés, RU, bières que l'on a pu partager au quotidien. Maxime aussi, avec qui j'ai en plus eu la chance de partager un appartement ! Même dans les mauvais jours, je sais que je peux toujours compter sur vous ! Les soirées (un peu trop arrosées parfois..) et les nombreuses aventures (et il y en a eu de sacrées..) qu'on a pu passer ensemble resteront bien-entendu aussi gravées dans ma mémoire. Je me suis fait des amis pour la vie ! Courage à vous pour la fin, on fêtera bien tout ça.

J'adresse aussi mes pensées à Adri, Eric, Laurie, Cyril, Benji, Rémi et les autres étudiants que j'ai pu côtoyer à Strasbourg et qui se sont embarqués dans cette croisade.

Merci à Eric, Damien, Quentin, Jacques qui m'ont accompagné depuis les débuts de la fac, et plus encore. Vous avez sans nul doute contribué à ce que je réussisse jusque-là. J'adresse aussi mes pensées à Jeff, Titou, Basile, Gauthier, Florent, Zach, Pauline, Natacha, Pierre-Yves, Claudia, Brice, Amaury, Morgane, Yann, Laurent, Jeremy sans qui tout cela n'aurait pas été pareil.

Merci Julie, pour tout ce que tu m'as apporté tout au long de ces trois années. Tu as toujours sû être là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments. Ton expérience et tes conseils aussi m'ont beaucoup aidé. C'était un bonheur de t'avoir eu à mes côtés.

Enfin je remercie ma famille, sans qui rien de tout ça n'aurait été possible. Maman, Kéli, vous avez toujours été là pour moi et jusqu'au bout, vous m'avez toujours soutenu. Marion, Gaston, Yannis, et à ceux qui ont contribué à ce je puisse arriver jusqu'ici, merci.

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	5
INTRODUCTION GENERALE	6
INTRODUCTION	8
I. Généralités	8
I.1. Structure et origines des porphyrines	8
I.2. Propriétés physico-chimiques	9
II. Premiers assemblages multiporphyriniques : mimes des molécules naturelles	11
II.1. Modèles simples	11
II.2. Modèles plus élaborés	13
II.3. Modèles récents	15
III. Dimères de porphyrines conjugués	15
III.1. Propriétés	15
III.2. Quelques exemples pionniers.....	17
III.3. Exploitation des dimères utilisant des liaisons triples	18
III.4. Porphyrines directement reliées entre elles.....	21
IV. Autres assemblages	21
IV.1. Cas particuliers de dimères reliés de façon covalente	21
IV.2. Porphyrines fusionnées	23
IV.3. Assemblages par liaison de coordination.....	27
V. Oligomères de porphyrines.....	32
V.1. Premiers édifices	32
V.2. Oligomères conjugués et leurs propriétés	33
CHAPITRE I : Synthèse de nouveaux homodimères, dyades et monomères complexés -M(acac).....	38
I. Molécules étudiées.....	38
II. Synthèse et étude d'homodimères.....	41
II.1. Synthèse de nouveaux homodimères au platine(II).....	41
II.2. Synthèse des monomères de départ et de nouveaux dimères au palladium(II).....	44
II.3. Propriétés physicochimiques	47
II.4. Etude du dimère cis	53
III. Synthèse de monomères complexés en périphérie -M(acac).....	56
III.1. Synthèse des complexes -Pd(acac).....	57

III.2. Synthèse des complexes –Pt(acac).....	59
III.3. Caractérisations physico-chimiques.....	63
IV. Synthèse et étude photophysique des dyades connectées par des ions platine(II).....	71
IV.1. Synthèse.....	71
IV.2. Caractérisations.....	72
IV.3. Etude des propriétés photophysiques.....	75
V. Conclusion.....	77
CHAPITRE II : Synthèse d'oligomères en solution.....	80
I. Stratégies de synthèse.....	80
II. Synthèse des porphyrines de départ.....	82
II.1. Synthèse et caractérisation des porphyrines difonctionnalisées.....	82
II.2. Synthèse de la porphyrine de palladium(II) monofonctionnalisée et du dimère au palladium(II).....	87
III. Formation d'assemblages contenant des unités difonctionnalisées.....	88
III.1. Synthèse d'un dimère monofonctionnalisé.....	88
III.2. Synthèse de dimères et de trimères homo- et hétérométalliques.....	90
III.3. Synthèse de tétramères.....	91
III.4. Caractérisations structurales.....	93
III.5. Formation d'autres composés.....	99
IV. Caractérisations physico-chimiques.....	102
IV.1. Spectroscopie UV-visible.....	102
IV.2. Photophysique.....	108
IV.3. Electrochimie.....	115
V. Conclusion.....	119
CHAPITRE III : Synthèse de porphyrines pour la formation d'oligomères sur surface.....	122
I. Origine du projet.....	122
II. Synthèse des bis-énaminocétones.....	125
II.1. Synthèse des composés de départ.....	125
II.2. Formation des dicétones et amination.....	128
II.3. Développement d'autres précurseurs comportant des chaînes grasses latérales.....	130
III. Caractérisations.....	133

III.1. Spectroscopie RMN ¹ H.....	133
III.2. Spectroscopie UV-visible	136
III.3. Structures RX.....	138
IV. Dépôt sur surface : premiers résultats.....	139
V. Conclusion	140
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143
PARTIE EXPERIMENTALE	151
ANNEXE.....	232
I. Liste des figures.....	232
II. Liste des tableaux	239
III. Publications et communications	242
IV. Récapitulatif des molécules	243

LISTE DES ABREVIATIONS

Note : Dans l'ensemble du manuscrit les termes de monomère, dimère, trimère ou de tétramère sont utilisés pour désigner des molécules comportant une, deux, trois ou quatre porphyrines, indépendamment de leur nature.

acac	acétylacétonate
Ar	aryle
CCM	chromatographie sur couche mince
COSY	correlation spectroscopy
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DFT	density functional theory
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOSY	diffusion-ordered spectroscopy
ϵ	coefficient d'extinction molaire
e^-	électron
E_{ox}/E_{red}	potentiel d'oxydation/de réduction
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
et coll.	et collaborateurs
éq./eq.	équivalent/equivalent
ESI	electrospray ionization
ET	energy transfer
Fc	ferrocène
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	high resolution mass spectroscopy
J	constante de couplage
λ_{max}	maximum d'absorption
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	mol.L^{-1}
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization
NOESY	nuclear Overhauser spectroscopy
ppm	partie par million
quant.	quantitatif
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROESY	rotating-frame Overhauser spectroscopy
RX	rayons X
T. A.	température ambiante
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> butyle
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TOF	time of flight
UV	ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les porphyrines suscitent un grand intérêt dans le monde de la recherche en chimie. Ces molécules aux propriétés électroniques remarquables présentent de nombreuses facettes, exploitées par la Nature depuis des millions d'années. En tant que médiateur rédox ou en tant que pigment, on trouve les porphyrines et ses dérivés dans quasiment chaque être vivant. La structure des molécules et leur arrangement dans les systèmes protéiques permettent de réaliser des tâches très complexes au sein des organismes. Afin de mieux comprendre ces systèmes et de pouvoir exploiter leurs fonctions de manière artificielle, de nombreux modèles ont été synthétisés et étudiés.

Beaucoup d'efforts ont été portés au développement d'assemblages multiporphyriniques. Les propriétés de ces molécules ont continuellement permis d'asseoir ou d'étayer les modèles théoriques liés aux processus impliqués dans le milieu biologique tels que les transferts d'électrons et d'énergie. Avec le temps, ceux-ci ont également permis de mettre en évidence certains des paramètres fondamentaux régissant les interactions électroniques intermoléculaires. Les édifices bâtis avec des liens covalents ont largement été étudiés. Par contre, les systèmes non-covalents et plus particulièrement ceux utilisant des métaux de transition, sont encore assez mal connus.

Ces travaux de thèse traitent de la synthèse et de l'étude de nouveaux assemblages de porphyrines reliées par liaison de coordination. Différents composés ont été préparés par complexation de porphyrines comportant un ou plusieurs sites de coordination externes autour d'un métal cationique. Pour cela, de nouvelles méthodologies synthétiques ont été développées. Les propriétés physico-chimiques de ces molécules, déterminées par spectrophotométrie et électrochimie, seront analysées et comparées avec celles des systèmes décrits dans la littérature. A travers la synthèse de dimère et de dyades, l'influence de la nature du métal sur les interactions électroniques entre les porphyrines sera étudiée dans le 1^{er} chapitre. Le 2^{ème} chapitre est axé sur la synthèse d'assemblages plus grands par insertion d'une unité porphyrinique coordinante difonctionnalisée. A travers l'étude de trimères et de tétramères en solution, l'effet du métal sur la communication électronique entre les sous-unités sera discuté. Le dernier chapitre concerne la préparation d'unités difonctionnalisées pouvant servir à générer des réseaux sur surface de graphite (HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite) et donner lieu à la formation d'entités plus étendues.

INTRODUCTION

I. Généralités	8
I.1. Structure et origines des porphyrines	8
I.2. Propriétés physico-chimiques	9
II. Premiers assemblages multiporphyriniques : mimes des molécules naturelles	11
II.1. Modèles simples	11
II.2. Modèles plus élaborés	13
II.3. Modèles récents	15
III. Dimères de porphyrines conjugués	15
III.1. Propriétés	15
III.2. Quelques exemples pionniers.....	17
III.3. Exploitation des dimères utilisant des liaisons triples	18
III.4. Porphyrines directement reliées entre elles.....	21
IV. Autres assemblages	21
IV.1. Cas particuliers de dimères reliés de façon covalente	21
IV.2. Porphyrines fusionnées	23
IV.3. Assemblages par liaison de coordination.....	27
V. Oligomères de porphyrines.....	32
V.1. Premiers édifices	32
V.2. Oligomères conjugués et leurs propriétés	33

INTRODUCTION

I. Généralités

I.1. Structure et origines des porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques constitués de quatre unités pyrroliques reliées par des ponts méthènes. Le système π est composé de 22 électrons dont 18 participent à l'aromaticité (**Fig. 1**). Celles-ci constituent notamment l'hème, molécule très présente dans la Nature et indispensable à de nombreuses protéines comme l'hémoglobine ou d'enzymes comme les cytochromes.

La structure aromatique des porphyrines est également retrouvée dans celle des chlorines et des bactériochlorines, qui sont ses analogues réduits (respectivement 20 et 18 électrons π). Leurs propriétés sont légèrement différentes de celles des porphyrines, mais ces molécules jouent un rôle crucial dans les processus photosynthétiques (les chlorophylles).

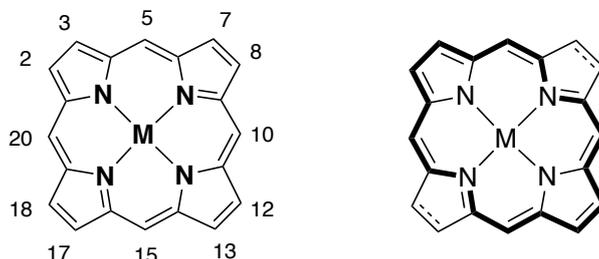


Figure 1. Nomenclature et structure aromatique des porphyrines.

On utilise pour ces molécules la nomenclature suivante (**Fig. 1**)¹ :

- Les positions 5, 10, 15 et 20 sont les positions *meso*. Celles-ci sont associées aux atomes de carbone portés par les ponts méthènes.
- Les positions 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18 sont les positions β -pyrroliques. Comme leur nom l'indique, elles sont en position β des cycles pyrroliques.

Les atomes d'azotes centraux formant une cavité coordinante, de nombreux métaux peuvent y être insérés. On parle alors de métallo-porphyrine. Sous sa forme native, on qualifie la porphyrine de « base libre » ($M = H_2$).

I.2. Propriétés physico-chimiques

En raison de leur système π -conjugué étendu, les porphyrines possèdent des propriétés électroniques uniques.

I.2.a) Absorption UV-visible

Les porphyrines ont un très grand pouvoir absorbant dans la région de l'UV-visible. Plusieurs transitions électroniques sont possibles. Typiquement, on trouve une ou plusieurs « bande Q » correspondant à la transition de l'état fondamental (S_0) vers le premier état excité S_1 et la « bande B » ou « bande de Soret » qui correspond à la transition de l'état fondamental vers l'état excité S_2 (**Fig. 2**). Celles-ci correspondent à des transitions π - π^* .

On trouve généralement des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 10^3 à 10^4 $M^{-1}.cm^{-1}$ vers 550 nm pour les bandes Q et de 10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$ vers 400 nm pour la bande de Soret.

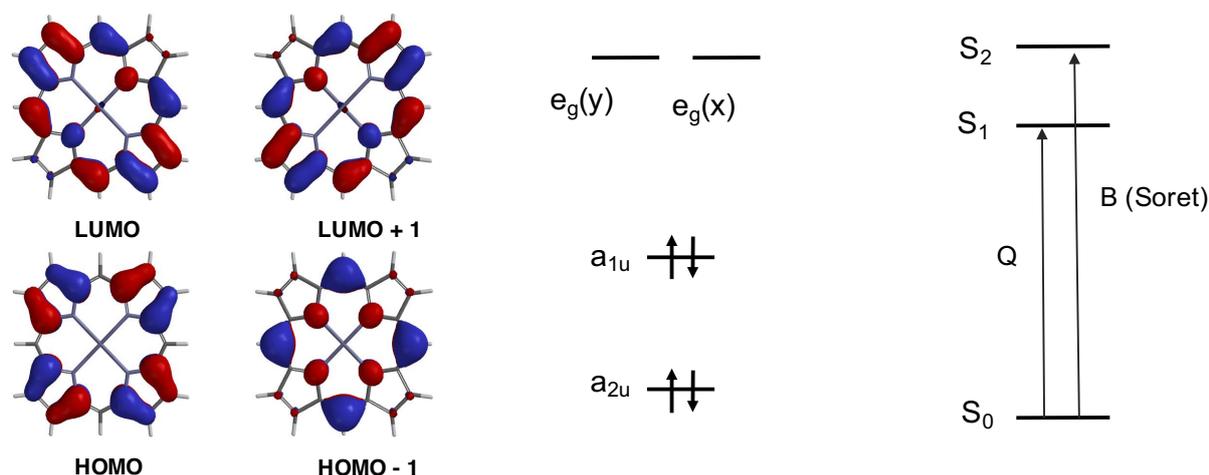


Figure 2. Orbitales moléculaires des porphyrines et illustration des différentes transitions.

Le modèle à quatre orbitales proposé par M. Gouterman, basé sur des considérations théoriques et largement approuvé par la communauté scientifique a notamment contribué à interpréter l'aspect physique de ces transitions.^{2,3} Un mélange des transitions électroniques entre les

orbitales de l'état fondamental (a_{1u} et a_{2u} , respectivement la HOMO et la HOMO-1) vers la LUMO ($e_g(x)$ et $e_g(y)$ qui sont dégénérées) serait à l'origine des deux types de bandes d'absorption observés (**Fig. 2**).

Le nombre de transitions associé aux bandes Q des porphyrines dépend en partie de leur polarisation et donc de leur symétrie. Ainsi on trouve généralement 2 bandes Q pour les métalloporphyrines (symétrie D_{4h}) et 4 bandes Q pour les porphyrines base libre (symétrie D_{2h}). Bien que l'on ait une intensité très forte pour la bande de Soret, c'est principalement l'absorption des bandes Q qui donne son intense couleur, caractéristique des porphyrines.

1.2.b) Electrochimie

Grâce à l'aromaticité étendue des porphyrines, des espèces réduites ou oxydées relativement stables peuvent être formées lors des processus rédox. Des échanges réversibles d'électrons sont alors souvent observés. Dans la plupart des cas, les porphyrines présentent deux potentiels d'oxydation et deux potentiels de réduction monoélectroniques dans la gamme classiquement employée, correspondant respectivement à l'arrachage des électrons de la HOMO et au peuplement de la LUMO.

L'étude en électrochimie peut cependant parfois être limitée par les interactions de ces molécules avec les électrodes (passivation, adsorption, ...). Dans la plupart des cas, lors des processus d'oxydation ou de réduction, des espèces suffisamment stables sont formées, notamment pour les porphyrines de nickel(II), de zinc(II) ou de palladium(II).

1.2.c) Emission

Les porphyrines sont de manière générale assez peu émissive. En raison de la taille de ces molécules, les désactivations non-radiatives sont particulièrement favorisées. Dans le cas de la *meso* tétraphénylporphyrine de zinc(II) on trouve, par exemple, un pic de fluorescence avec un faible déplacement de Stokes, un temps de vie d'environ 3 ns et un rendement quantique de 0,04 %.⁴ Des bandes de phosphorescence peuvent aussi être observées.

Il existe quelques exceptions à cette règle mais ce sont principalement les propriétés structurales qui régissent ces phénomènes. Par exemple, les porphyrines substituées par des groupements alcyne tendent à être plus émissives.⁵

II. Premiers assemblages multiporphyriniques : mimes des molécules naturelles

Après la première résolution structurale des composants d'un centre réactionnel de systèmes photosynthétiques (PS pour Photo-System en anglais),^{6,7} de nombreux travaux ont été consacrés à l'interprétation des mécanismes mis en jeu dans la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique.

Les PS sont constitués de deux éléments principaux :

- Les antennes collectrices (LH pour Light Harvesting complex en anglais), assemblages cycliques de protéines comportant des chlorophylles et des carotènes, qui captent et transportent l'énergie lumineuse vers le centre réactionnel.
- Le centre réactionnel, constitué de différents éléments photo- et électroactifs, dans lequel l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique.

En 1992, les groupes de G. Porter et D. R. Klug ont pu caractériser les différents processus rencontrés dans les centres réactionnels par spectroscopie d'absorption ultra-rapide.⁸ Grâce à la disposition des différents éléments, des transferts d'électrons et d'énergie très rapides ont lieu et un état de séparation de charge très long peut être généré.

Dans les LH, l'énergie est très vite dissipée grâce à l'arrangement circulaire des chromophores entre eux.⁹ Par transferts d'énergie successifs entre les différents chromophores, l'énergie est très efficacement acheminée jusqu'au centre réactionnel.

Comme la structure si particulière de ces systèmes photosynthétiques semblait être à l'origine de leur efficacité, de nombreux groupes ont cherché à les reproduire.¹⁰⁻¹³ Ces travaux ont été accompagnés par ceux de R. A. Marcus, D. L. Dexter et T. Förster qui, vers le milieu de années 1960, abordaient théoriquement les phénomènes de transfert d'électron et d'énergie.¹⁴⁻¹⁶

II.1. Modèles simples

Les premiers assemblages de porphyrines, modèles des systèmes photosynthétiques, font leur apparition vers la fin des années 1980. Plusieurs dimères de porphyrines reliées par des espaces aromatiques ont été développés. Parmi les premiers systèmes synthétisés, on peut

nommer ceux de I. Tabushi *et al.* (**I-1**) et J. L. Sessler *et al.* (**I-2a** et **I-2b**) dans lesquels les porphyrines sont reliées par un groupement phényle (**Fig. 3**).^{17,18}

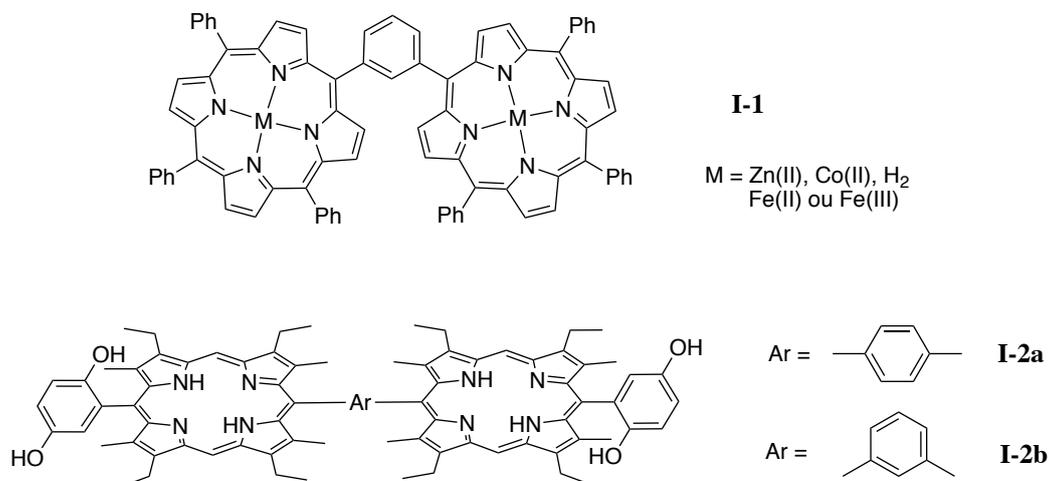


Figure 3. Dimères de porphyrines reliées par des groupements phényles.

Peu de temps après, G. McLendon et A. Osuka et leurs équipes synthétiseront d'autres dimères de porphyrines reliées par des groupements aromatiques (**Fig. 4**).^{19,20} Dans les dimères de G. McLendon et coll. (**I-3a** à **I-3d**), différents groupements aromatiques sont insérés entre deux octaalkylporphyrines.

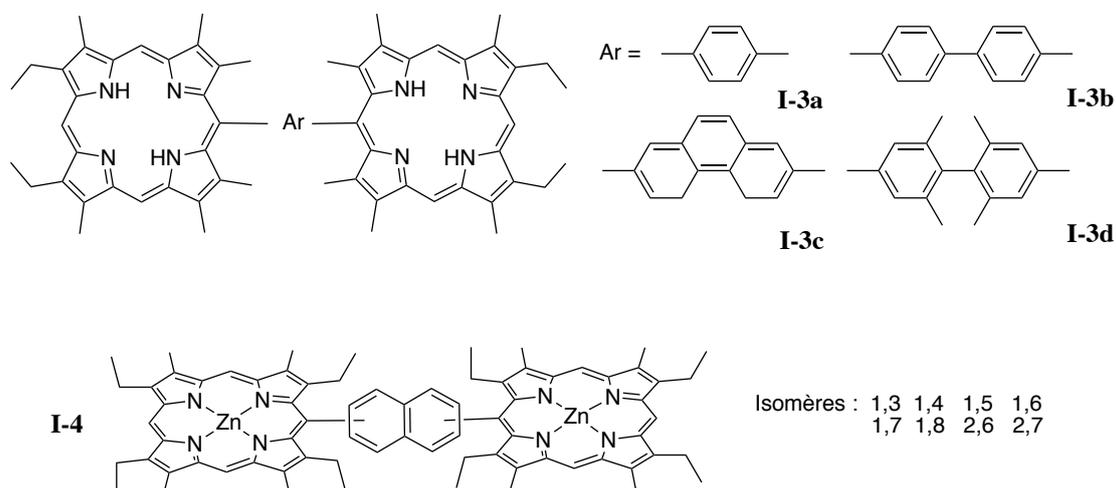


Figure 4. Dimères de porphyrines reliées par différents groupements aromatiques.

Le groupe de K. Maruyama substitua un groupement naphtalène sur différentes positions par deux alkylporphyrines (**I-4**). L'influence de la disposition spatiale des deux porphyrines sur les propriétés électroniques des dimères a été étudiée. Le spectre d'absorption des dimères diffère de celui des chromophores seuls. On parle alors de communication électronique (voir ci-après).

II.2. Modèles plus élaborés

Des structures porphyriniques plus élaborées, dont la composition rappelle celle des structures rencontrées dans les systèmes naturels, ont ensuite été conçues. Ces nouvelles molécules ont permis d'étudier l'influence de la position des différents substituants sur les processus électroniques, grâce à leur structure rigide notamment. Les systèmes **I-5a** et **I-5b** développés par J. L. Sessler *et al.* reprenant les travaux fait sur les dimères **I-2a** et **I-2b** illustrent cette optique de recherche (**Fig. 5**).²¹

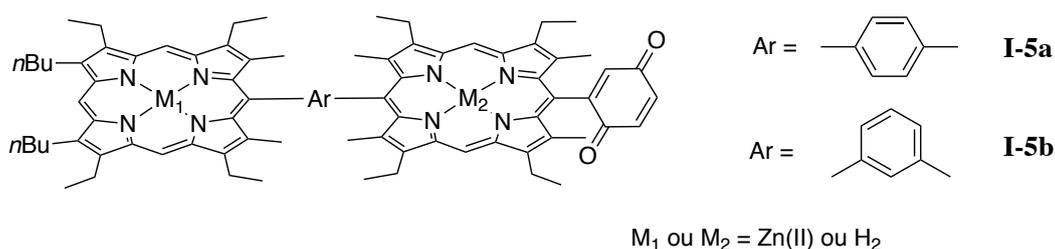


Figure 5. Triades porphyrines-quinone synthétisées par J. L. Sessler *et al.*

Des systèmes faisant intervenir d'autres éléments ont également été développés par J.-P. Sauvage et son groupe. Des triades comportant deux porphyrines (porphyrine d'or(III)-porphyrine de zinc(II) ou porphyrine base libre) ont été construites autour d'un pont ruthenium(II)-bis(terpyridine) (composé **I-6**, **Fig. 6**) ou inversement (deux complexes de métaux différents arrangés autour d'une porphyrine de zinc(II)).^{22,23}

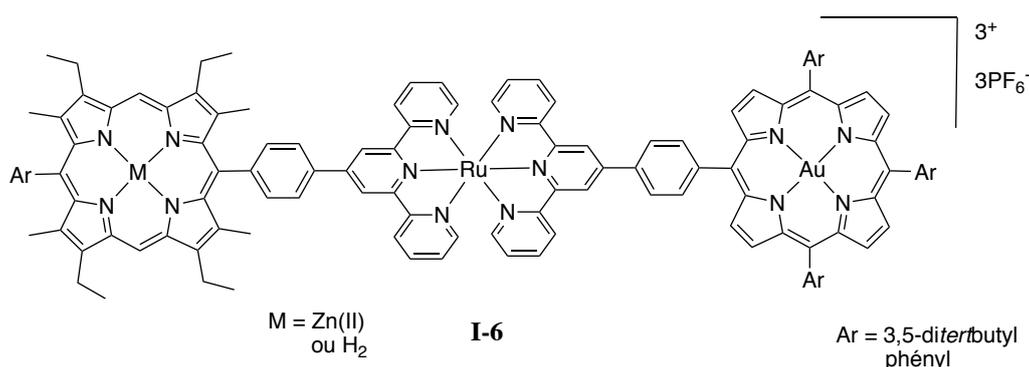


Figure 6. Triade porphyrines-ruthenium synthétisée par J.-P. Sauvage et coll.

Un autre exemple utilise la possibilité de modifier la conformation d'une même molécule sans en changer sa structure (**Fig. 7**).²⁴ Cette stratégie a permis de caractériser précisément les différents paramètres influençant les interactions entre les deux porphyrines. On voit que la vitesse

de transfert d'électrons est plus rapide lorsqu'un ion cuivre(I) est complexé entre les deux porphyrines (**I-7a**) au lieu d'un ion zinc(II) (**I-7c**), et plus encore que lorsque la chaîne glycol s'interpose (**I-7b**) (1 ps, 28 ps et 36 ps respectivement).

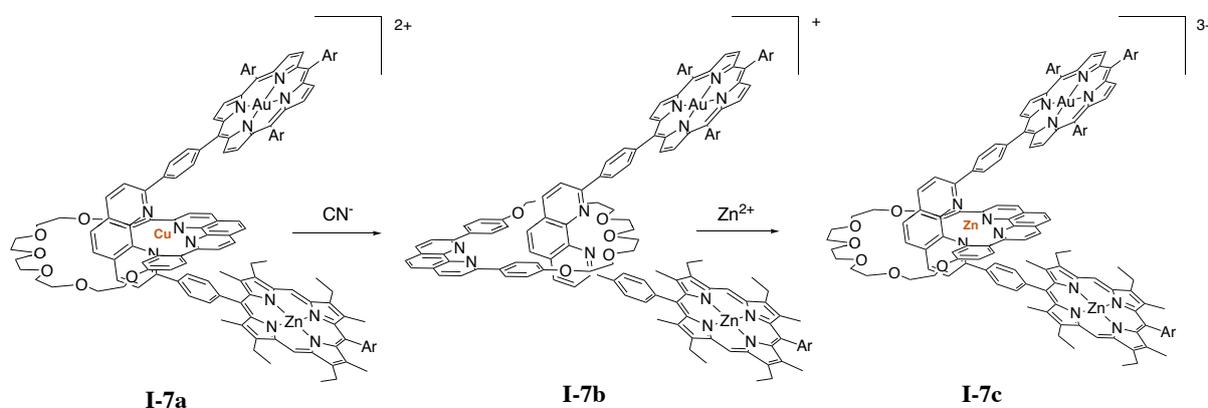


Figure 7. Dyade commutable de porphyrines.

Ces assemblages figurent parmi ceux qui ont valu à J.-P. Sauvage le prix Nobel 2016, avec J. F. Stoddart et B. L. Feringa pour avoir « built the world's smallest machines ».

Ces travaux ont été parallèlement complétés par d'autres groupes comme ceux de M. R. Wasielewski ou D. Gust et T. A. Moore qui ont utilisé des composés comportant différentes fonctionnalités (molécules **I-8** et **I-9a-b**, **Fig. 8**).^{25,26} Des porphyrines comme chromophores rigides, combinées à d'autres molécules comme des quinones et des carotènes, ont alors servi à vérifier les théories énoncées par R. A. Marcus, D. L. Dexter et T. Förster.

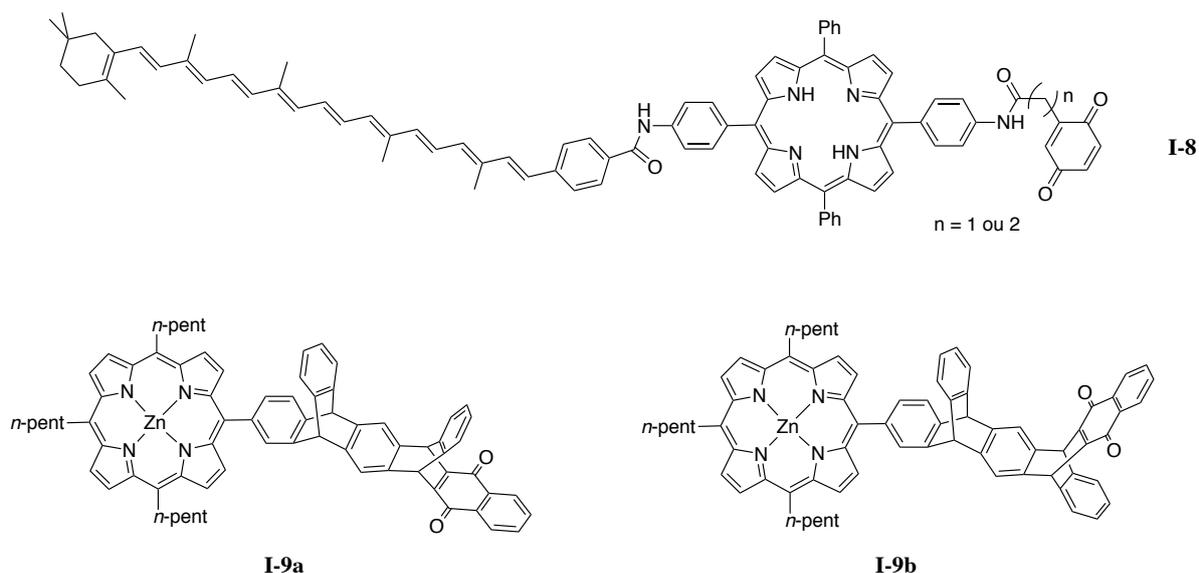


Figure 8. Modèles de systèmes photosynthétiques monoporphyriniques.

II.3. Modèles récents

Plus récemment, des systèmes très élaborés développés par le groupe de M. J. Crossley miment à présent quasi-parfaitement la structure du centre réactionnel rencontré dans le PSII (**Fig. 9**).²⁷ L'évolution des techniques spectroscopiques et des stratégies synthétiques permettent maintenant de définir précisément les propriétés de ces systèmes, très complexes.

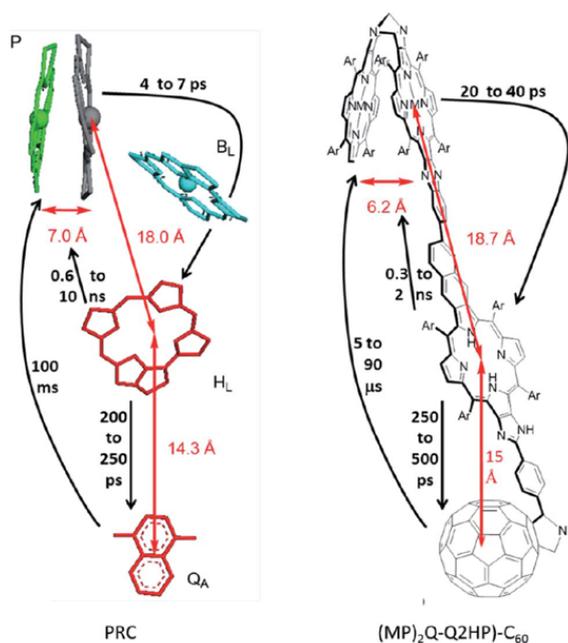


Figure 9. Modèle de centre réactionnel développé par le groupe de M. J. Crossley et détermination des processus rencontrés. Publié par The Royal Society of Chemistry.²⁷

III. Dimères de porphyrines conjugués

Alors que des interactions plutôt faibles étaient observées dans les premiers modèles (différence de quelques nanomètres (nm) entre les maxima d'absorption des monomères et des dimères), des assemblages de porphyrines conjugués font leur apparition au milieu des années 1990. Les groupes de A. Osuka, M. J. Therien et H. L. Anderson vont notamment préparer des molécules multiporphyriniques présentant des propriétés supplémentaires.

III.1. Propriétés

Dans les systèmes non-conjugués, les porphyrines interagissent entre elles selon un modèle proposé par M. Kasha *et al.* vers 1965 (**Fig. 10**).²⁸ Celui-ci est basé sur des considérations purement

électrostatiques. Ainsi, c'est l'orientation des moments dipolaires de transition des chromophores et la distance entre eux qui régiront l'intensité des interactions.

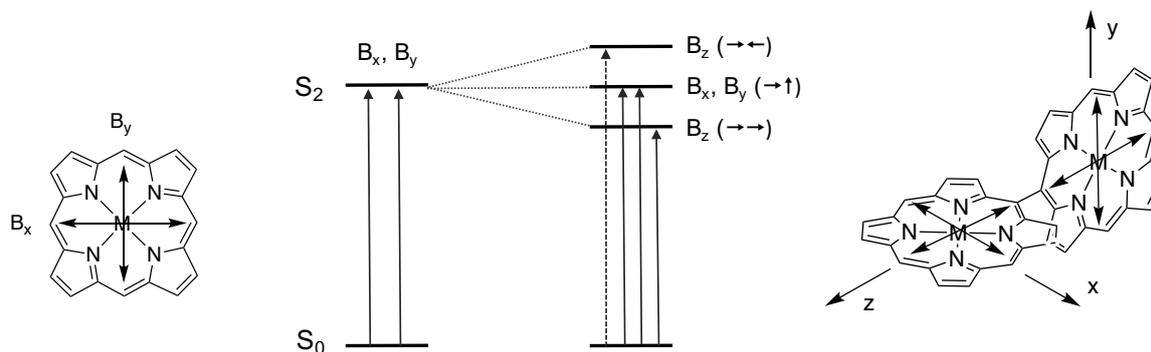


Figure 10. Interactions électroniques dans les dimères de porphyrines²⁹.

Dans les systèmes simples non conjugués, on observe alors un éclatement des bandes d'absorption dans le spectre électronique. Des niveaux plus et moins stabilisés sont générés par interaction des dipôles orientés selon le même axe. Lorsque les dipôles sont orthogonaux, les transitions ne sont pas perturbées. On parle alors de couplage excitonique point-dipôle.

Lorsqu'un pont conjugué est introduit entre les sous-unités, la densité électronique est partagée sur l'ensemble de la molécule et des effets de communication radicalement plus importants apparaissent (**Fig. 11**). De nouvelles orbitales moléculaires étant formées, les propriétés électroniques des molécules sont très différentes de celles des chromophores isolés.

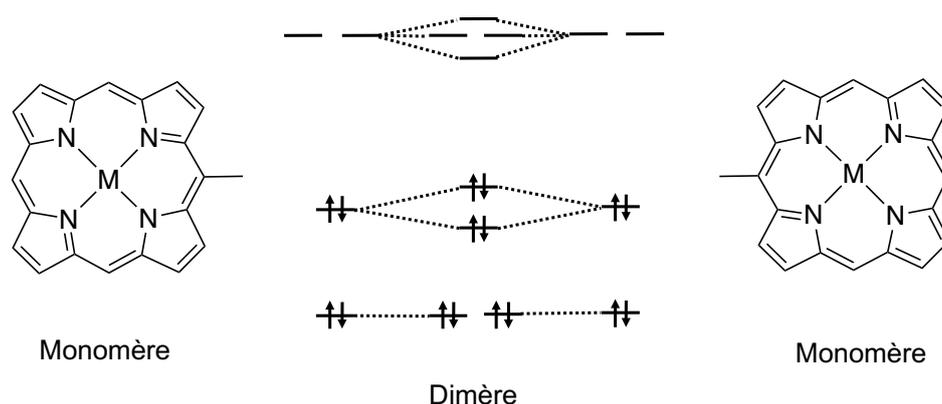


Figure 11. Partage de la densité électronique dans les dimères de porphyrines.³⁰

Dans leur article de 1994 dans le journal *Science*, V.-S. Lin, S. G. DiMugno et M. J. Therien en concluent qu'une diminution de l'intervalle HOMO-LUMO et un éclatement des vagues

d'oxydo-réduction résultent de l'interaction des chromophores dans leur état fondamental.³¹ Cela se traduit par une délocalisation des électrons sur l'ensemble des chromophores. Alors que ce sont les bandes de Soret qui sont principalement affectées dans les assemblages peu communiquant, les bandes d'absorption de plus basse énergie sont maintenant déplacées vers le rouge.

Les effets de ce partage affectent aussi les processus de transferts d'électrons et d'énergie. Les électrons ayant un « chemin » orbitalaire (paramètre β), leurs vitesses de transfert sont alors drastiquement augmentées. Comme on le verra plus tard, on parle également de couplage excitonique électronique pour appréhender les transferts d'énergie. Celui-ci a été décrit par G. H. Wannier et N. F. Mott à la fin des années 1930 et traite du processus en tenant compte de ces interactions supplémentaires.^{32,33} Dans les systèmes peu communicants, c'est le modèle décrit par J. Frenkel qui est utilisé pour décrire les interactions entre excitons isolés.³⁴

III.2. Quelques exemples pionniers

La synthèse d'un dimère simple conjugué a été décrite par G. V. Ponomarev *et al.* en 1993 (dimère **I-10**, **Fig. 12**).³⁵ Alors que le pont éthène est censé favoriser la délocalisation électronique entre les porphyrines par rapport à un groupement phényle, on observe que l'intensité des interactions entre les sous-unités est plutôt faible. Dans ce cas-ci, les porphyrines sont arrangées de façon non-coplanaire ce qui a pour effet final de limiter le partage de la densité électronique et les interactions électrostatiques.

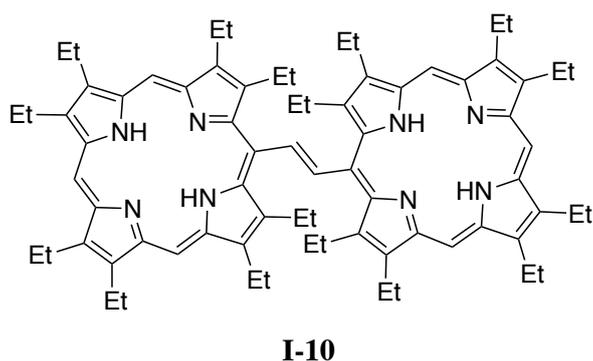


Figure 12. Dimère de porphyrines reliées par un pont éthène.

Les dimères de porphyrines pontées par des groupements alcynes synthétisés par D. P. Arnold *et al.*³⁶ et repris plus tard par M. J. Therien et coll.^{31,37} présentent eux des couplages électroniques plus conséquents (**Fig. 13**). C'est notamment le cas des assemblages reliés par les positions *meso* **I-11_1a** et **I-11_1b**, qui possèdent des maxima d'absorption à 683 et 676 nm et des

éclatements des vagues d'oxydation de 260 et 110 mV respectivement. Les effets de communication sont moins prononcés pour les porphyrines reliées en β - β et *meso*- β puisqu'on observe des maxima d'absorption de 611, 612, 641 et 610 nm pour les dimères **I-11_2a**, **I-11_2b**, **I-11_3a** et **I-11_3b** respectivement.

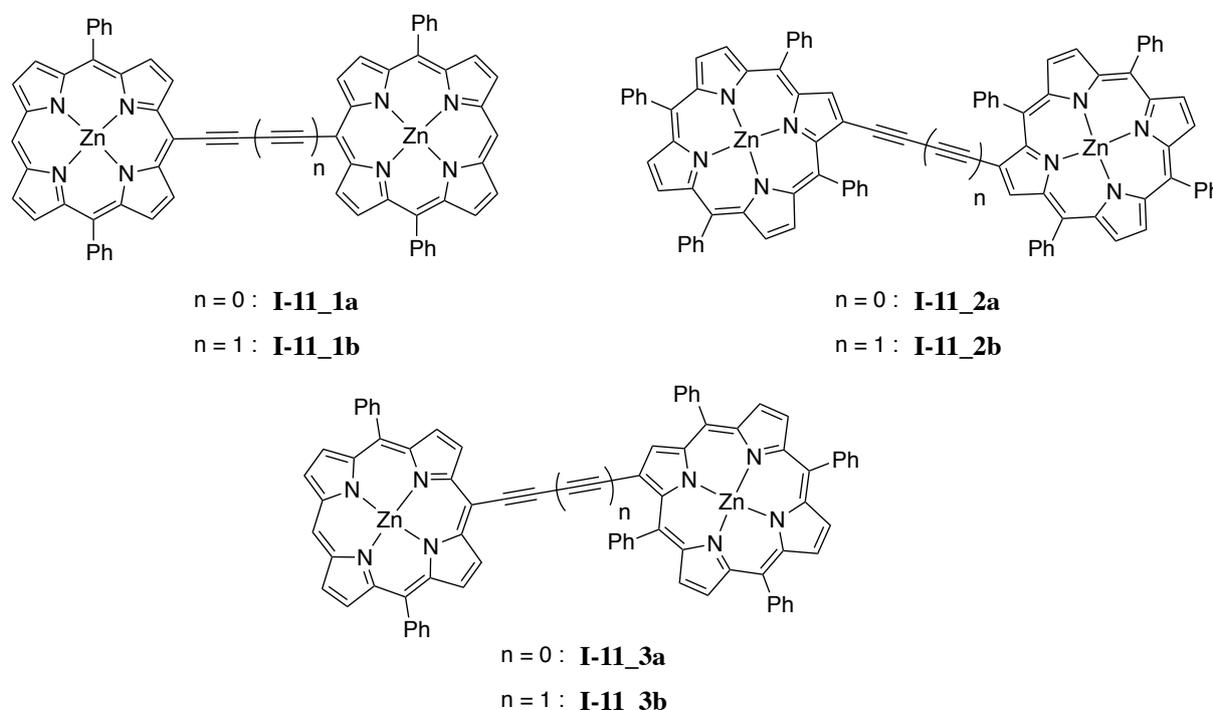


Figure 13. Dimères de porphyrines reliées par des ponts alcynes synthétisés par D. P. Arnold, M. J. Therien et leurs groupes.

Bien qu'aucune différence d'encombrement stérique ne soit observée entre les dimères **I-11_2a**, **I-11_2b**, et **I-11_3b**, on peut relever que l'ordre d'intensité des interactions dans les dimères selon les liaisons est *meso-meso* > *meso*- β > β - β ; l'absence d'interactions dans le cas du dimère **I-11_2b** s'illustre également par l'absence d'un éclatement des vagues de premières oxydations.

En faisant varier la longueur du pont et les positions par lesquelles sont reliées les porphyrines, de nombreux autres assemblages de porphyrines utilisant les connexions vues dans cette section ont été développés et étudiés.

III.3. Exploitation des dimères utilisant des liaisons triples

L'accroissement de l'intensité des interactions électroniques dans les dimères **I-11_1a** et **I-11_1b** par rapport aux exemples présentés jusque-là s'explique notamment par le fait que les systèmes π de ces molécules tendent à résonner selon le modèle quinoïdal/coumarinoïdal. En plus

de forcer les chromophores à être dans le même plan, ce mode de conjugaison permet aux électrons d'être fortement délocalisés sur l'ensemble de la molécule (**Fig. 14**).

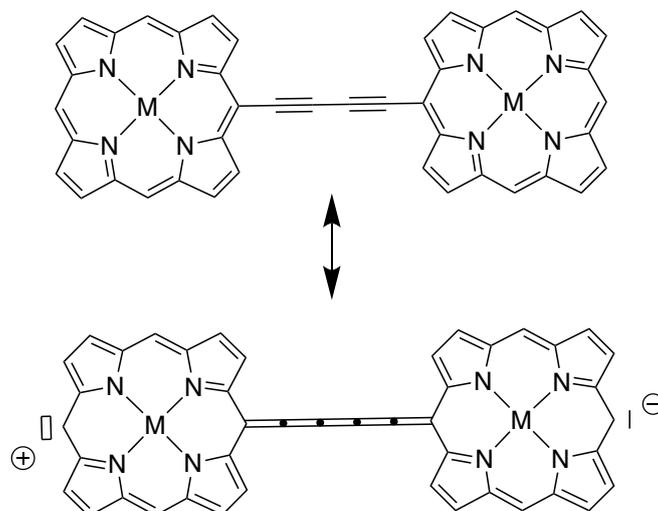


Figure 14. Illustration de la délocalisation électronique dans les porphyrines reliées par des ponts butadiyne.

Différents assemblages comportant deux triples liaisons avec d'autres composants ont été développés (**Fig. 15**). On voit que la nature de l'espaceur joue de nouveau un rôle très important. Par comparaison entre le dimère **I-12_1** synthétisé par D. P. Arnold *et al.* en 1997³⁸ avec les dimères **I-12_2** et **I-12_3** développés par les groupes de H. L. Anderson³⁹ et M. J. Therien⁴⁰, la communication électronique est beaucoup plus faible.

Il a été montré par M. Morisue *et al.* que le degré de conjugaison dépendait de la capacité de l'espaceur à favoriser la formation de la structure quinoïdale.⁴¹ Ainsi les ponts de type anthracène ou benzothiadiazole permettent d'augmenter l'amplitude de la délocalisation électronique et donc d'augmenter les interactions entre chromophores.

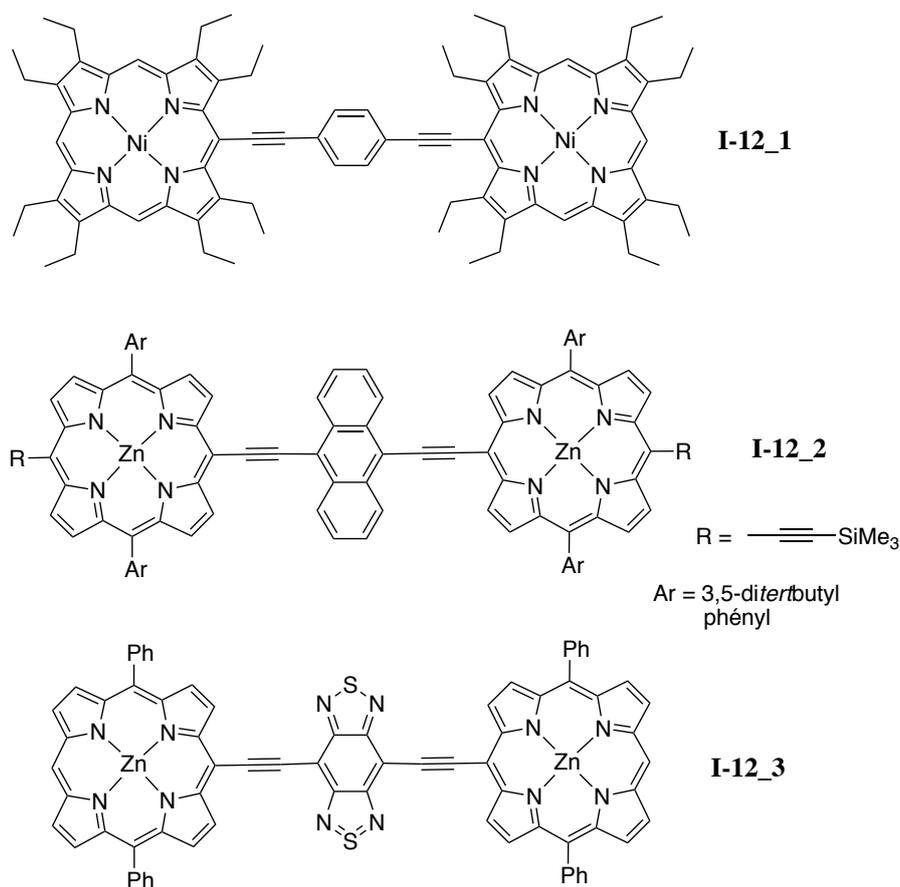


Figure 15. Dimères de porphyrines incluant différents espaces aromatiques.

La structure de type quinoïdale a également été exploitée par H. L. Anderson et coll. qui ont préparé des assemblages adoptant cette configuration dans l'état fondamental (**Fig. 16**).⁴² Ces dimères possèdent maintenant des propriétés électroniques très intéressantes.

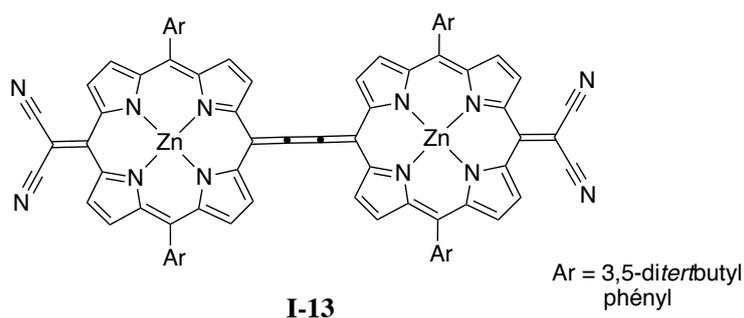


Figure 16. Dimère adoptant la structure quinoïdale synthétisé par H. L. Anderson et coll.

Principalement exploités pour leur forte absorption biphotonique, ces assemblages présentent des maxima d'absorption à très grande longueur d'onde (1080 nm pour le dimère **I-13** par exemple). Ces espèces constituent cependant une classe de molécules à part entière, étant donné que l'aromaticité des macrocycles tétrapyrroliques n'est pas conservée.

III.4. Porphyrines directement reliées entre elles

Enfin, des porphyrines ont été directement reliées entre elles par les positions *meso-meso* et *meso-β*, d'abord par le groupe de H. Segawa⁴³ puis celui de A. Osuka^{44,45} (**Fig. 17**). Bien que les porphyrines pourraient être électroniquement plus couplées que dans les autres exemples, les effets d'interactions ne sont pas aussi marqués.

A cause de l'encombrement stérique existant entre les porphyrines, la délocalisation électronique n'est pas très efficace. On trouve tout de même pour les dimères **I-14_1** et **I-14_2** contenant les porphyrines au palladium(II) des premières vagues d'oxydations espacées de 120 et 180 mV respectivement. Les porphyrines étant très proches l'une de l'autre, des interactions électrostatiques très prononcées peuvent apparaître lors de la formation de charges.

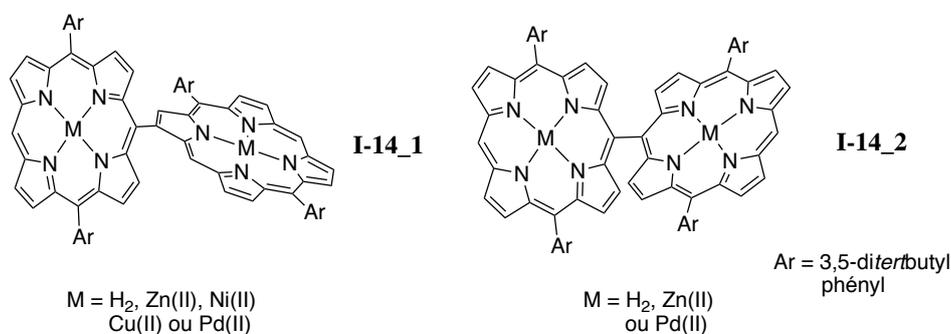


Figure 17. Dimères de porphyrines reliées par les positions *meso-meso* ou *meso-β* synthétisés par A. Osuka et coll.

De la même façon que pour les dimères de porphyrines reliées par des ponts alcynes, on voit que l'intensité des interactions n'est pas aussi forte dans le cas des systèmes reliés par les positions β . La densité électronique étant plus faible sur ces positions (cf **I.2**, modèle de M. Gouterman), le couplage électronique est également plus faible.

IV. Autres assemblages

IV.1. Cas particuliers de dimères reliés de façon covalente

Alors que les dimères conjugués présentent de fortes interactions à l'état fondamental, il existe des dimères covalents qui gagnent de telles propriétés en passant par des formes oxydées ou réduites. C'est notamment le cas des dimères **I-15** et **I-16**, qui possèdent des propriétés liées à une forte délocalisation lorsqu'ils sont sous forme cationique (**Fig. 18**).

Le dimère **I-15** synthétisé initialement par le groupe de D. P. Arnold⁴⁶ et repris plus tard par le laboratoire⁴⁷ présente des interactions électroniques déjà importantes à l'état fondamental. Après oxydation (AgSbCl_6), des bandes d'absorption vers 1120 nm et un coefficient d'absorption de $52000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ sont observées pour le radical-cation (**I-15'**).

De la même façon, le dimère **I-16** de H. L. Anderson et coll.⁴⁸ après élimination de la fonction alcool (**I-16'**) possède un maximum d'absorption vers 1240 nm et un coefficient d'extinction molaire de $170000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

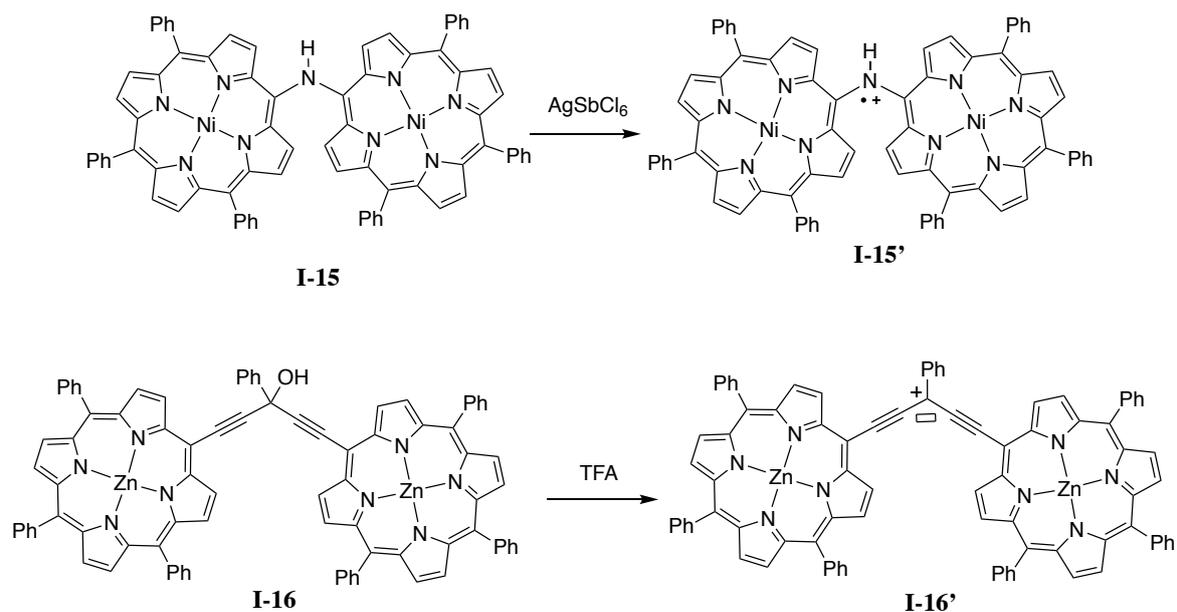


Figure 18. Formation de dimères cationiques présentant de fortes interactions électroniques.

Ces différences de comportement s'expliquent notamment par le fait que la structure des formes cationiques permet de générer des orbitales moléculaires étendues sur l'ensemble des molécules (**Fig. 19**).³⁰

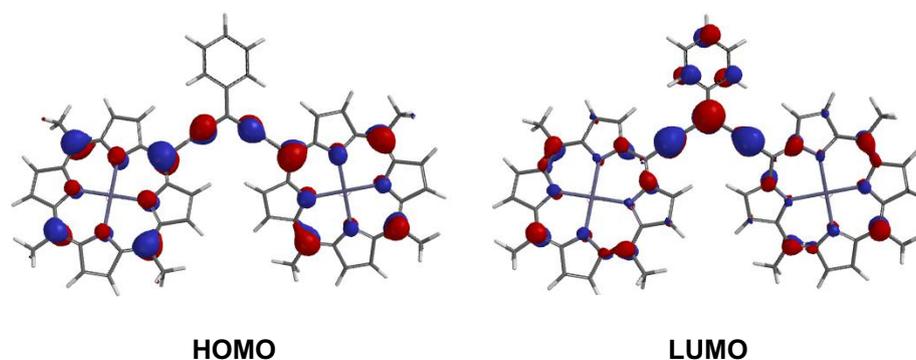


Figure 19. Orbitales moléculaires calculées pour le dimère **I-16'**. Les groupements phényles ont été remplacés par des groupements méthyles pour plus de simplicité.

Les règles de partage de la densité électronique et la structure sp^3 des atomes faisant la jonction (le carbone sous forme alcool dans **I-16**) ne permettent pas aux porphyrines de bien communiquer dans leur état initial.

IV.2. Porphyrines fusionnées

Des assemblages encore plus conjugués que ceux vus en **III.2** et **3** ont été développés. En contraignant les chromophores à être dans le même plan grâce à plusieurs connections, des interactions électroniques et électrostatiques très importantes sont alors générées.

On distingue deux types de jonctions : les assemblages reliés par deux positions β d'une même unité pyrrolique et ceux reliés par les positions *meso* et β .

IV.2.a) Porphyrines fusionnées par les positions β

Avant que les assemblages multiporphyriniques ne soient développés pour l'étude de leurs propriétés électroniques, de nombreux travaux ont été réalisés depuis le milieu des années 80 par M. J. Crossley et son groupe sur la synthèse de porphyrines reliées par des hétérocycles azotés. Par condensation d'une porphyrine-2,3-dione avec un dérivé benzène-tétraaminé, un dimère de porphyrines comportant un pont de type pyrazinoquinoxaline est obtenu (dimère **I-17**, **Fig. 20**).⁴⁹

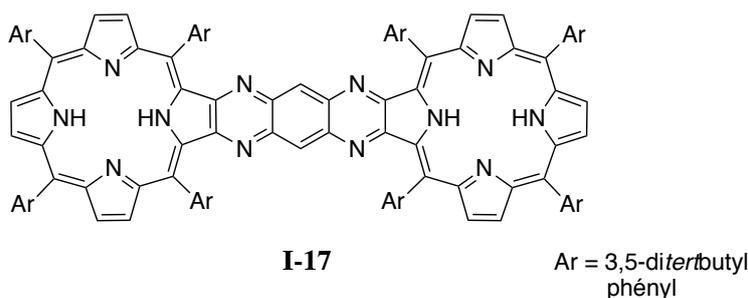


Figure 20. Dimère avec une jonction de type pyrazinoquinoxaline synthétisé par M. J. Crossley *et al.*

Lorsque la synthèse est réalisée avec de la 2,3,5,6-tétraamino-1,4-benzoquinone, un dimère commutable peut être formé (**Fig. 21**).^{50,51} La réduction du groupement benzoquinone central permet d'obtenir un dimère dont les propriétés électroniques diffèrent radicalement de celles de l'espèce initiale. Le spectre électronique du dimère **I-18a** est très étalé alors que celui de **I-18b**

possède des bandes plus localisées, avec une bande de Soret beaucoup plus intense et légèrement déplacée vers le rouge.

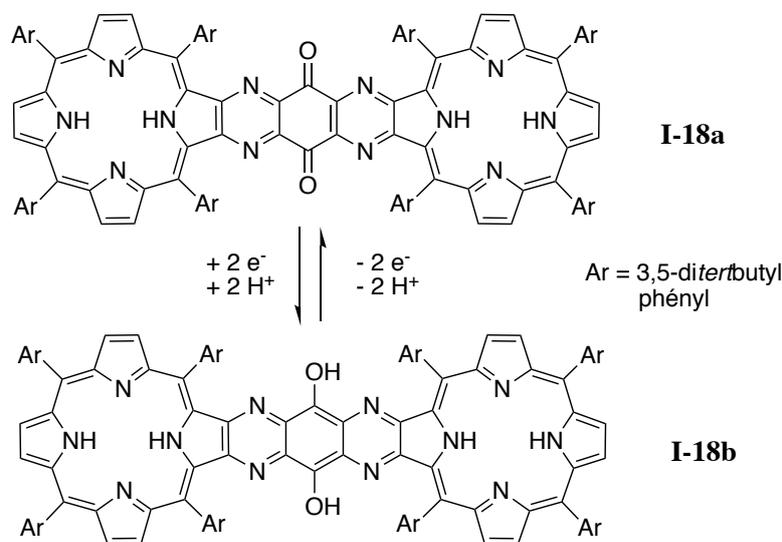


Figure 21. Dimères comportant un groupe benzoquinone ou hydroquinone.

Le groupe de H. Shinokubo a réalisé la synthèse d'un dimère similaire, où les porphyrines sont reliées par un groupement pyrazine (dimère **I-19**, **Fig. 22**).⁵² Celui-ci est obtenu par couplage oxydatif de β -aminoporphyrines.

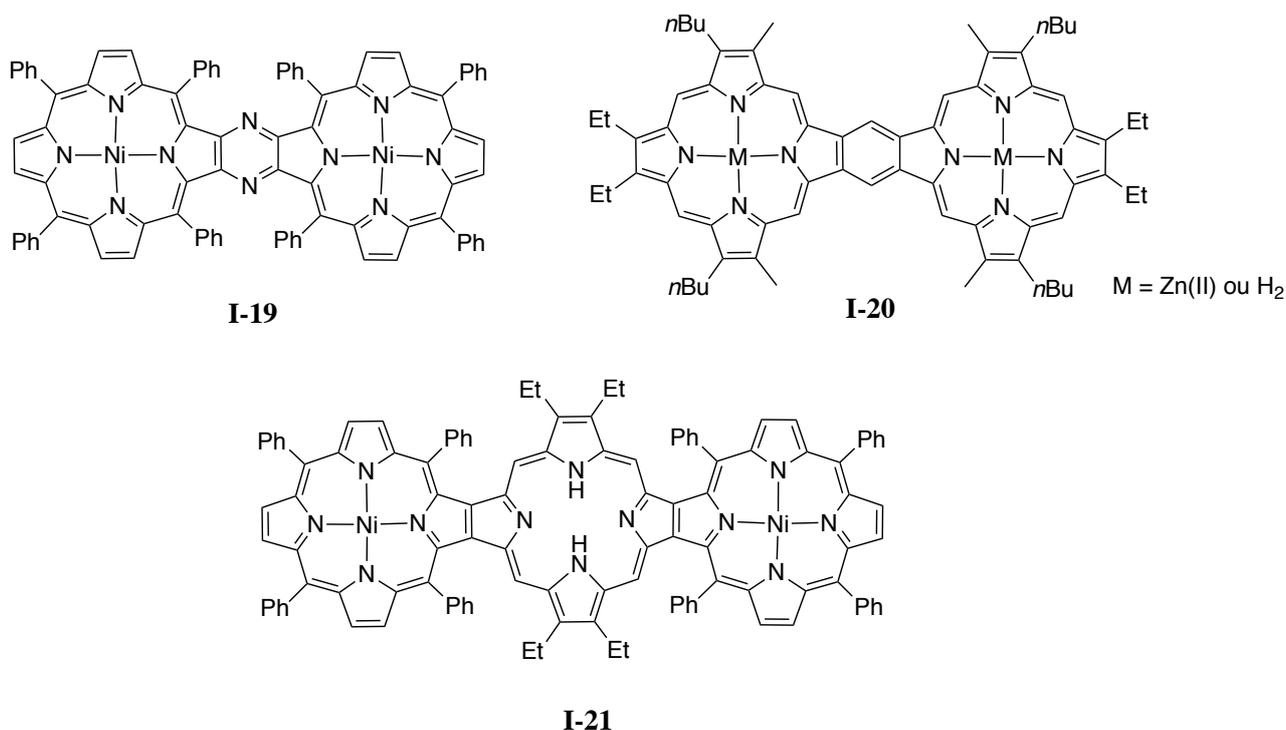


Figure 22. Exemples de porphyrines directement reliées par leurs positions β .

A partir de la condensation de substrats comportant deux unités pyrroliques avec des dérivés électrophiles de tripyrranes, des dimères reliés directement aux positions β et par des liaisons C-C ont été synthétisés par H. Uno *et al.* (**I-20**).⁵³ En utilisant une porphyrine fonctionnalisée avec un groupement pyrrole, un trimère de porphyrines reliées par les positions β a pu être obtenu par K. Smith et coll. en 1998 dans des conditions similaires (**I-21**).⁵⁴

Des dimères de phtalocyanines avaient initialement été préparés par C. C. Leznoff et son équipe en 1987.⁵⁵ D'autres travaux ont également été faits par les groupes de N. Kobayashi et J. Simon sur des dérivés de benzoporphyrines ou des phtalocyanines.^{56,57}

Ces espèces présentent sensiblement les mêmes propriétés électroniques, qui ne diffèrent principalement que par la taille du pont et donc la distance qu'il y a entre les sous-unités. Comme les porphyrines sont reliées par les positions β , les interactions restent cependant assez faibles. Les dimères du groupe de M. J. Crossley (**I-17** et **I-18a-b**) présentent un maximum d'absorption aux alentours de 650 nm et les dimères **I-19** et **I-20** vers 620 nm.

IV.2.b) Porphyrines fusionnées par les positions β et *meso*

Quelques dimères de porphyrines reliées à la fois aux positions *meso* et β ont été synthétisés et étudiés par les groupes de H. L. Anderson et J. Wu (**Fig. 23** et **24**).^{58,59} Ceux-ci sont obtenus à partir de bisporphyrines, elles-mêmes formées par couplage de Suzuki entre une *meso*-boronatoporphyrine et un dérivé de *p*-diiodobenzène.

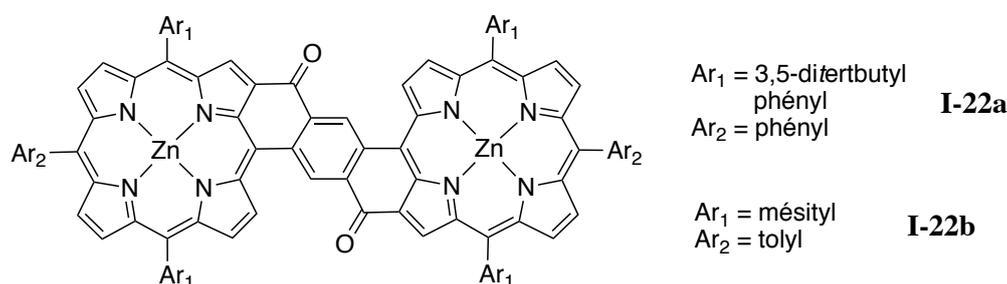


Figure 23. Dimères de porphyrines fusionnées grâce à des fonctions cétones.

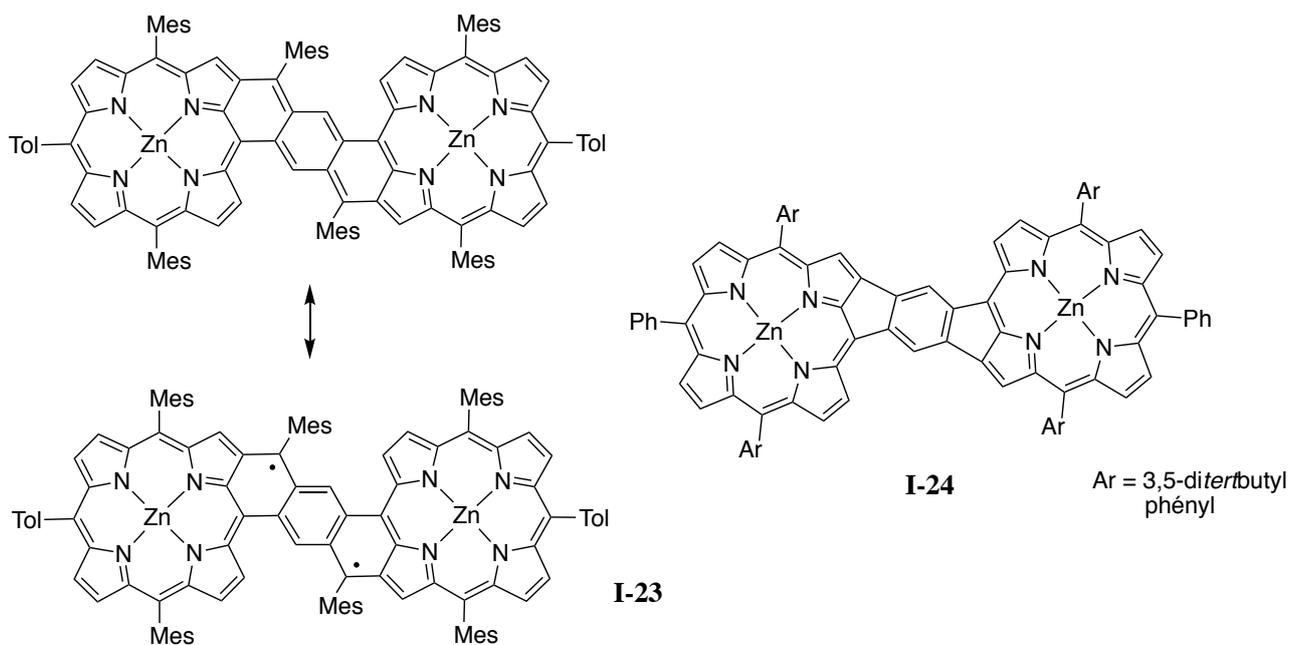


Figure 24. Dimère **I-23** adoptant un pont de type "*p*-quinodiméthane" et dimère de porphyrines reliées par un groupement phényle aux positions *meso* et β **I-24**.

Les propriétés des dimères diffèrent en fonction de la nature du groupement reliant les porphyrines. Les composés **I-22a** et **I-22b** présentent des interactions faibles, car la communication électronique s'effectue uniquement *via* un groupement phényle. Le dimère **I-23** de J. Wu et coll. lui résonne selon un mode quinoïdal ce qui a comme effet d'apporter plus de communication entre les porphyrines grâce aux jonctions par les positions β .

Enfin le dimère **I-24** de H. L. Anderson et coll. est conjugué à travers les deux positions ce qui confère à ses électrons π la plus forte délocalisation, comme le montrent les maxima d'absorption et les écarts de potentiels obtenus en électrochimie (**Tab. 1**).

Tableau 1. Maxima d'absorption, band gap et différence des potentiels d'oxydation des dimères **I-22a**, **I-22b**, **I-23** et **I-24**.

Composé	λ_{\max} (nm)	Gap électrochimique (V)	$E_{\text{ox}2} - E_{\text{ox}1}$ (mV)
I-22a	814	1,41	140
I-22b	865	Non décrit	Non décrit
I-23	955	1,5	146
I-24	1077	1,42	180

La synthèse de dimères de porphyrines doublement et triplement reliées directement aux positions *meso* et β a été initiée par les groupe de A. Osuka⁶⁰⁻⁶² et Y. Sakata⁶³. Ceux-ci sont « simplement » obtenus par oxydation des composés reliés par une liaison covalente simple (**Fig. 25**).

Ces systèmes figurent parmi ceux présentant les plus fortes interactions électroniques à l'état fondamental puisqu'on relève des différences entre les premières vagues d'oxydation de 370 et 440 mV pour les dimères **I-25** et **I-26** respectivement quand les porphyrines sont complexées par du palladium(II). Les maxima d'absorption se situent vers 750 nm pour les porphyrines *meso*- β fusionnées et 1000 nm pour les porphyrines triplement fusionnées.

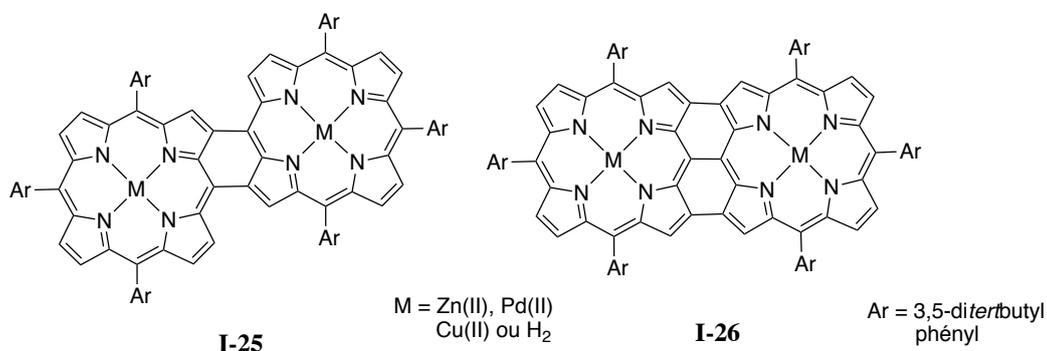


Figure 25. Dimères *meso*, β doublement et *meso*, β triplement fusionnés.

IV.3. Assemblages par liaison de coordination

Une des dernières approches utilisée pour former des assemblages de porphyrines s'appuie sur la chimie de coordination. L'utilisation de cations métalliques présente plusieurs avantages, comme la diversité de géométrie qu'ils permettent de générer et leur réactivité chimique. Quelques systèmes ont été développés ces dernières années.

IV.3.a) Premiers travaux

Parmi les premiers exemples d'assemblages de porphyrines utilisant des métaux on peut citer ceux de C. M. Drain et J.-M. Lehn. Des porphyrines substituées par des fonctions pyridyle sont utilisées pour faire des auto-assemblages de coordination avec du palladium(II) au début des années 1990 (composés **I-27** et **I-28**, **Fig. 26**).⁶⁴

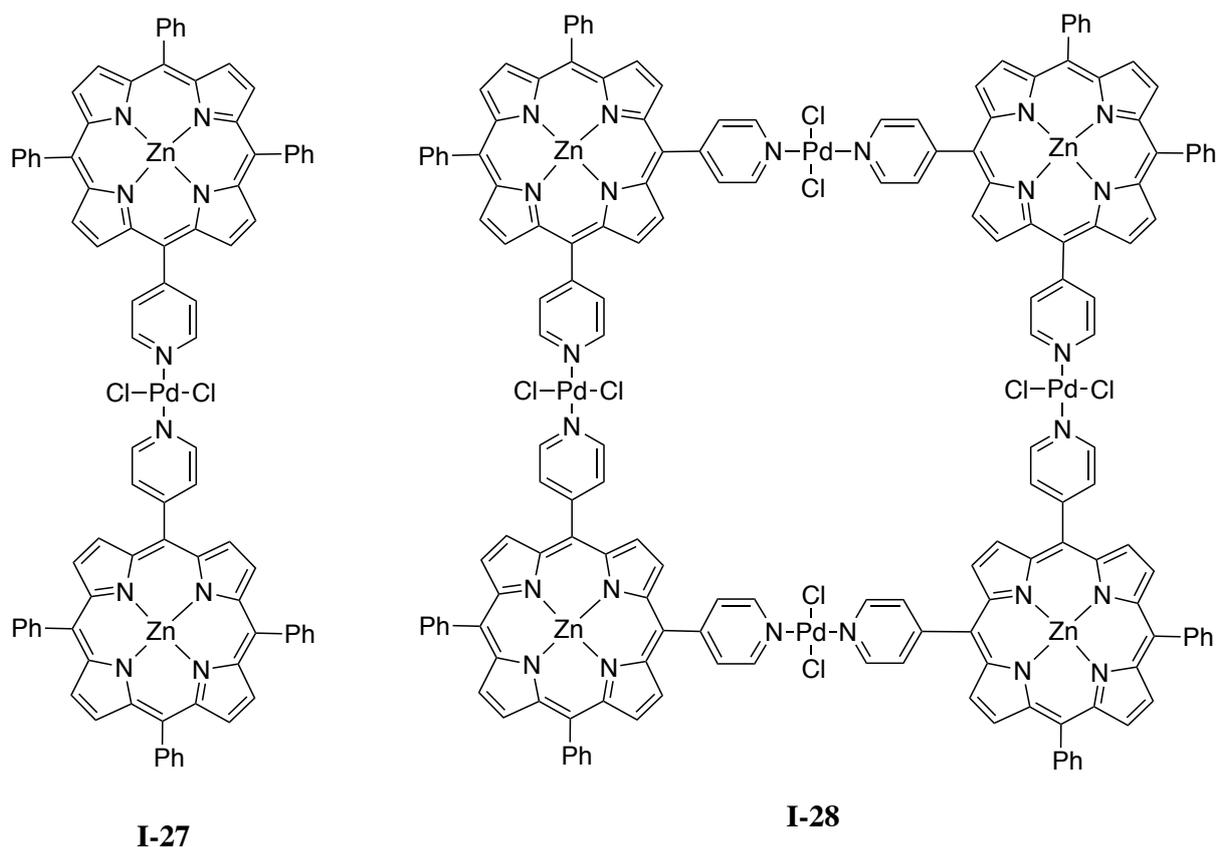


Figure 26. Dimère et tétramère de porphyrines auto-assemblées par liaison de coordination.

Ces composés, issus d'une synthèse que l'on pourrait qualifier de supramoléculaire, ne présentent cependant que de faibles couplages électroniques, proches de ceux des dimères vus en **II.1**. Plus tard vers les années 2000, des dimères utilisant une liaison carbone-métal ont été synthétisés. Par insertion d'ions platine(II) dans une liaison C-Br, des monomères complexés aux positions *meso* ont été obtenus par D. P. Arnold *et al.*⁶⁰ La coordination d'une entité 4,4'-bipyridine permet alors de former des assemblages multiporphyriniques comme le dimère **I-29** (**Fig. 27**).⁶⁶

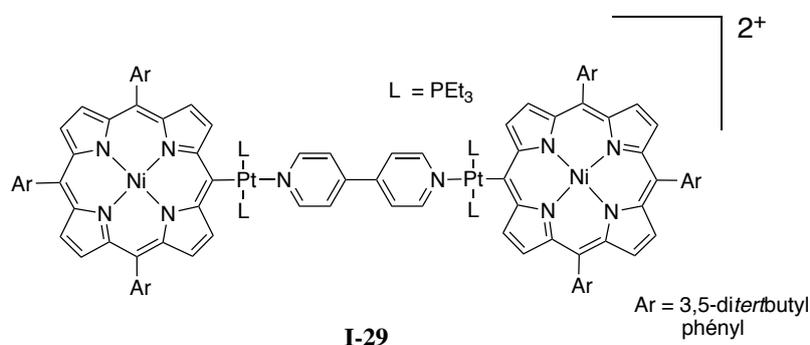


Figure 27. Dimère de porphyrines reliées par un groupement 4,4'-bipyridine.

IV.3.b) Dimères présentant des interactions électroniques plus importantes

Assez récemment, les groupes de C.-Y. Yeh et A. Osuka ont relié les porphyrines autour d'un ion platine(II) soit *via* un groupement acétylène soit directement aux positions *meso* (**Fig. 28**).^{67,68} Ces composés ont été obtenus soit par échange de ligand avec l'acétynyl-porphyrine déprotonée pour **I-30** soit par transmétallation de *meso*-boronatorporphyrines avec un sel de platine(II) pour **I-31**.

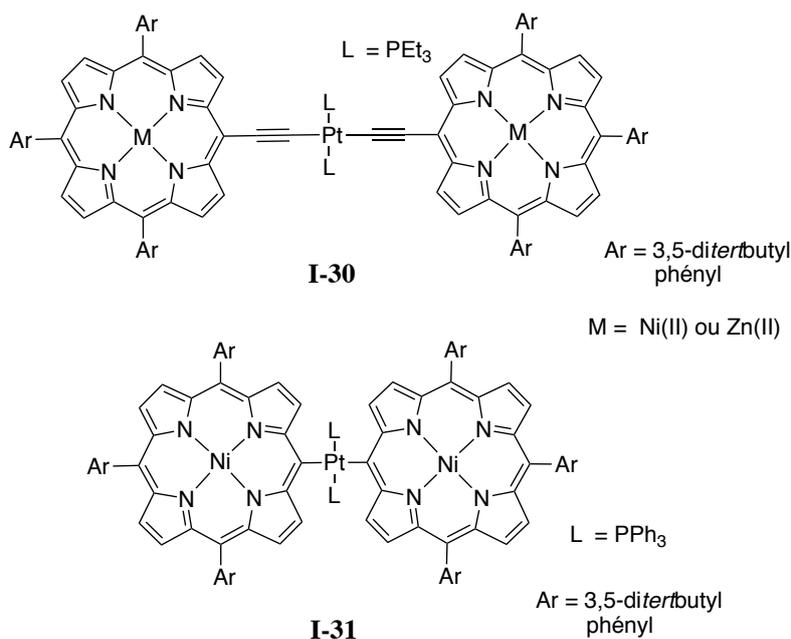


Figure 28. Porphyrines reliées par un ion platine(II).

Par comparaison avec le dimère **I-29**, des interactions électroniques non-négligeables sont alors observées entre les porphyrines des composés **I-30** et **I-31**. Les auteurs ont montré que le recouvrement des orbitales des porphyrines avec les orbitales d_{xz} du métal permet de coupler les porphyrines lorsqu'elles adoptent ces arrangements. On observe notamment une séparation des potentiels de premières oxydations de 130 et 170 mV respectivement pour **I-30(Ni)** et **I-31**.

Les groupes de B. M. Hoffmann et A. G. M. Barrett ont décrit dès 1997 un dimère de thiolatoporphyrine **I-32** utilisant du nickel(II) comme pont, pour lequel ils ont observé des interactions électroniques et magnétiques importantes entre les deux macrocycles (**Fig. 29**). L'origine de la communication entre les sous-unités était alors attribuée à la délocalisation des orbitales π des chromophores sur le métal central.⁶⁹

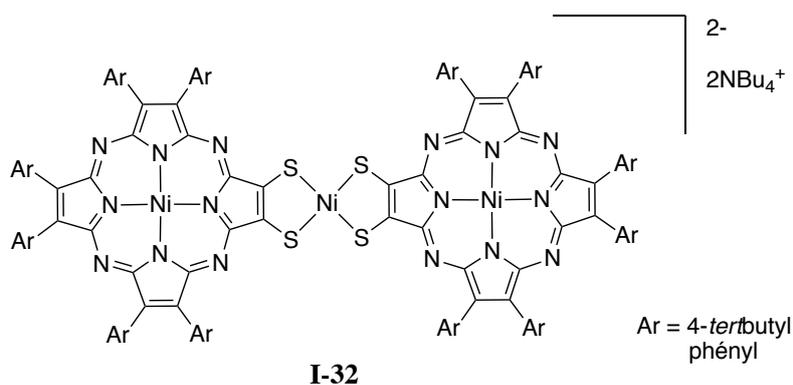


Figure 29. Dimère de porphyrine présentant des interactions électroniques.

IV.3.c) Autres exemples

D'autres composés développés par les groupes de S. Richeter^{70,71} et Y. Matano⁷² sont également intéressants (**Fig. 30 et 31**). Dans les assemblages **I-33_1a** et **I-33_1b** de S. Richeter *et al.*, bien que les groupements imidazole sont directement reliés à la porphyrine et que celles-ci soient coplanaires, il n'y a quasiment aucune communication entre les sous-unités.⁷⁰ Il en est de même quand le complexe est formé autour d'un ion or(III) (**I-33_2**).⁷¹

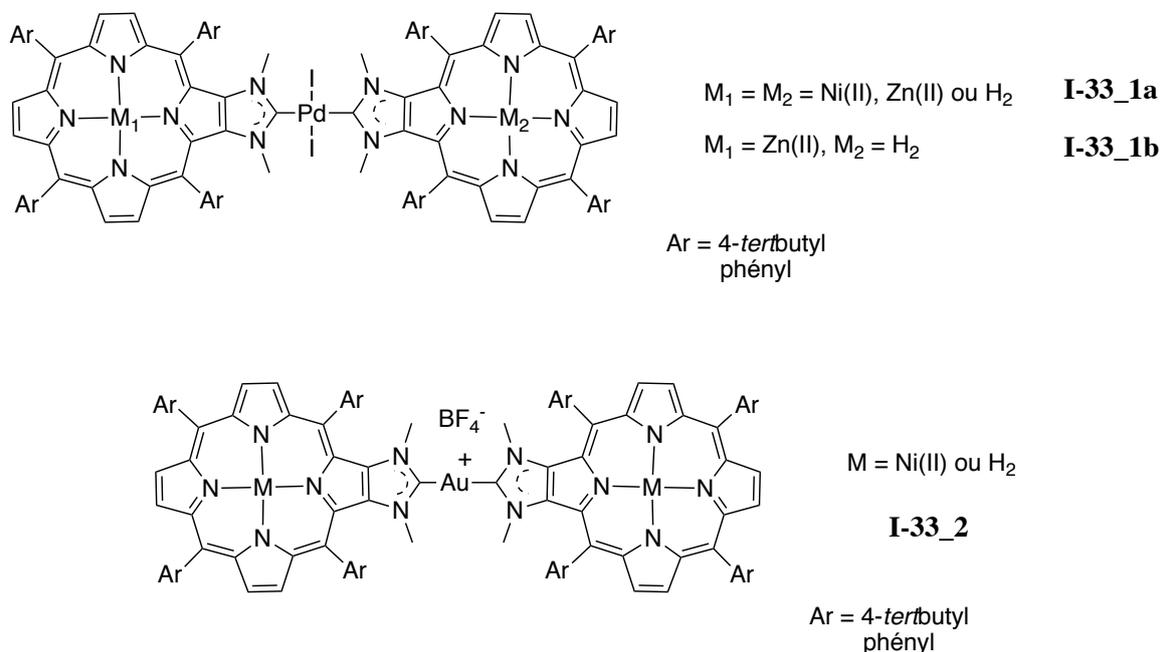


Figure 30. Dimères de porphyrines-imidazolium synthétisé par S. Richeter et son groupe.

Dans le cas des dimères **I-34**, l'influence du métal sur l'intensité des interactions électroniques a pu être quantifiée.⁷² La communication électronique se faisant à travers les orbitales du métal, le passage du palladium(II) au platine(II) a pour effet d'accroître le couplage entre les

porphyrines. Bien que celui-ci soit faible, on relève un éclatement des premières vagues d'oxydation de 40 mV pour le dimère de palladium(II) et de 60 mV pour le dimère de platine(II).

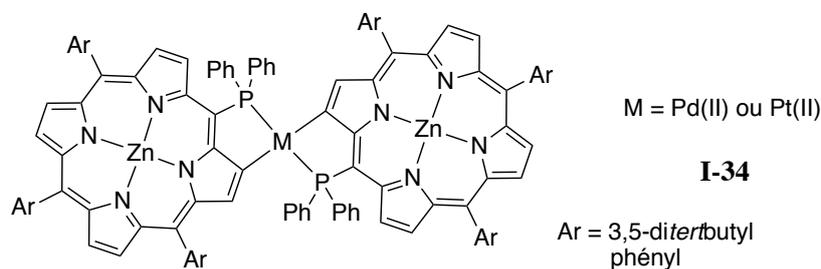


Figure 31. Dimères de porphyrine reliées par un ion métallique développés par Y. Matano *et al.*

IV.3.d) Origine des interactions

On constate que, même si des interactions électroniques équivalentes à celles de certains dimères conjugués peuvent être observées, le mode de communication utilise d'autres « voies » que celles utilisées dans les systèmes conjugués. Des molécules développées par le groupe de A. Osuka illustrent très bien la façon dont les métaux peuvent perturber les propriétés électroniques des porphyrines. Un ion métallique peut être introduit dans les bisporphyrines préorganisées **I-35_1** et **I-36_1** pour former **I-35_2** et **I-36_2** (**Fig. 32**).^{73,74} Les propriétés électroniques des assemblages complexés sont alors radicalement différentes de leurs précurseurs.

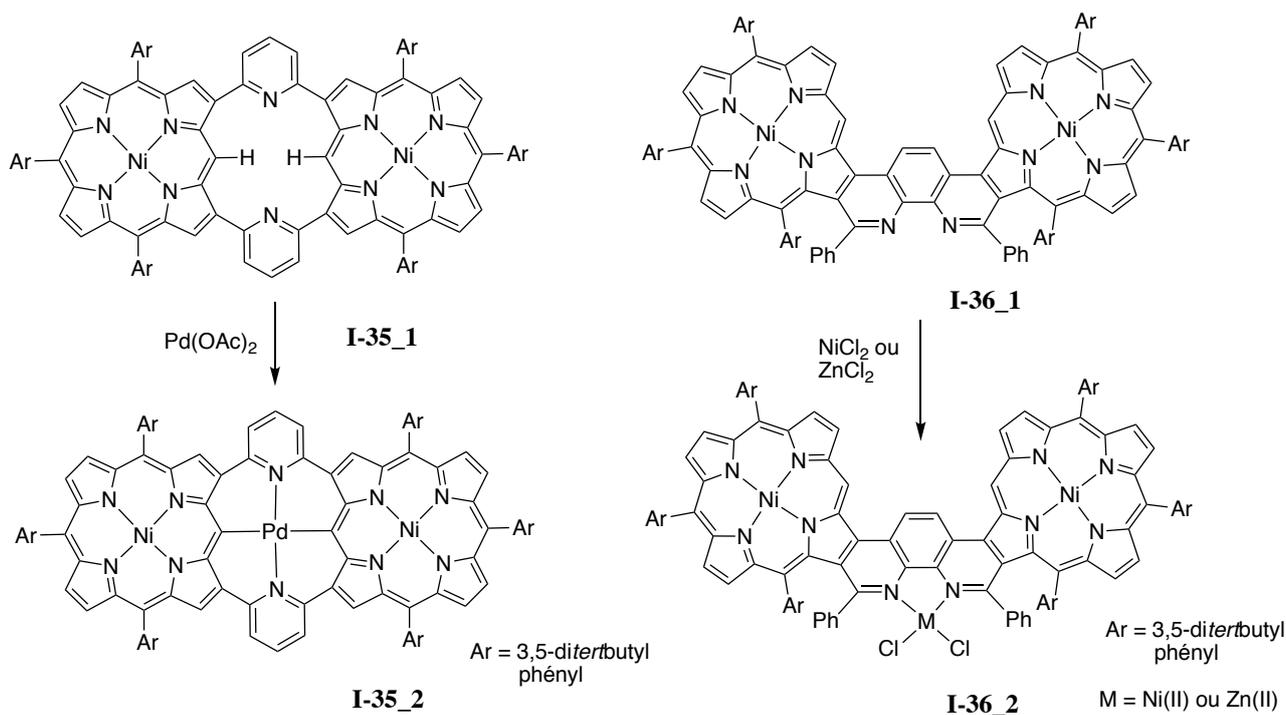


Figure 32. Dimères de porphyrines conjugués incluant des liaisons de coordination.

Bien que les groupements pyridyles soient forcés à être dans le plan des porphyrines dans **I-35_2** comparativement à dans **I-35_1**, ce qui accroît la délocalisation des électrons dans la molécule, des effets d'interactions électroniques supplémentaires sont observés. Le spectre d'absorption électronique est beaucoup plus étalé et fortement déplacé vers le rouge et le gap électrochimique est beaucoup plus faible (baisse du potentiel de 1^{ère} oxydation et augmentation du potentiel de 1^{ère} réduction). Une diminution du gap HOMO-LUMO est également constatée lors du passage de **I-36_1** à **I-36_2** puisque le maximum d'absorption passe de 593 nm à 621 (M = Ni(II)) ou 622 nm (M = Zn(II)).

Les orbitales du métal et les orbitales du système π des porphyrines étant directement en contact, celles-ci peuvent interagir. Comme pour **I-30**, **I-31** ou **I-34**, de tout nouveaux systèmes moléculaires sont alors générés.

V. Oligomères de porphyrines

Afin d'appréhender les mécanismes rencontrés dans les structures biologiques tels que les LH, un intérêt particulier a été accordé au développement d'assemblages étendus de porphyrines et à l'étude de leurs propriétés.^{29,75}

Lorsque l'on s'intéresse aux assemblages comportant plus de deux unités, des propriétés très intéressantes apparaissent. Bien que celles-ci dépendent principalement des principes énoncés plus tôt, les effets d'interaction interchromophoriques prennent beaucoup plus d'ampleur avec l'augmentation de la taille des molécules.

V.1. Premiers édifices

Parmi les premiers travaux ayant initié la synthèse d'oligomères étendus, on trouve ceux du groupe de J. S. Lindsey. Vers le milieu des années 1990, les porphyrines étaient connectées par des liaisons du type diphényl-éthynyle par couplages de Sonogashira successifs (**I-37a** et **I-37b**, **Fig. 33**).

La capacité de ces assemblages à transporter la charge lors du transfert d'électron entre un donneur et un accepteur greffés aux deux extrémités de la molécule était étudiée.⁷⁶⁻⁷⁸ On peut également citer les systèmes synthétisés par F. Diederich et coll. qui font intervenir une jonction 1,2-diéthynyléthène.⁷⁹

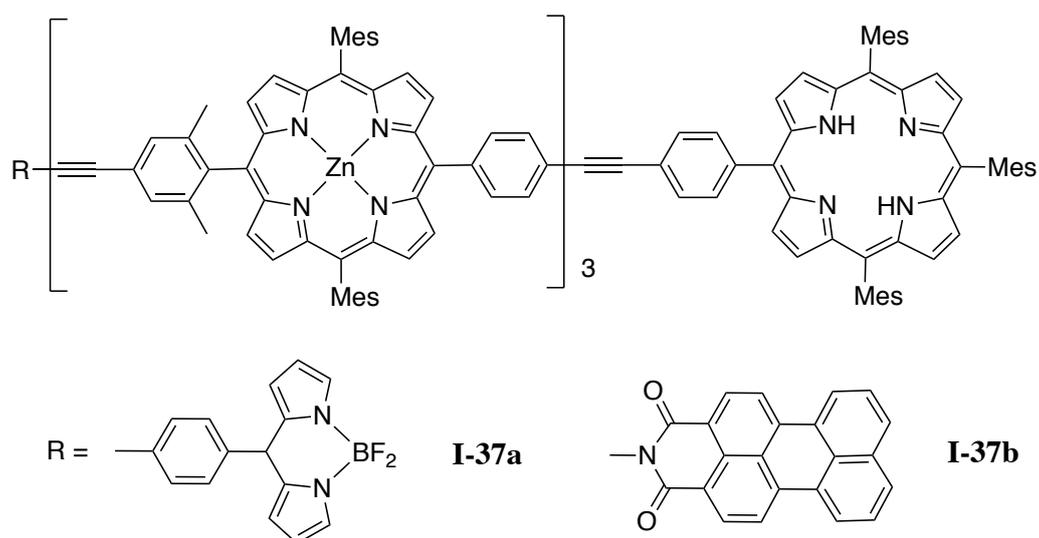


Figure 33. Systèmes donneur-accepteur développés par J. S. Lindsey et son équipe.

Dans l'idée de synthétiser des fils électriques moléculaires, B. Jiang *et al.* ont eux développés des polymères d'unités comportant des porphyrines et des groupements diéthynyl-phényle (molécule **I-38a** et **I-38b**, **Fig. 34**).⁸⁰ En raison des faibles interactions existant entre les sous-unités, ces molécules sont d'un intérêt limité. Il s'avère important de développer des assemblages possédant entre les sous-unités des interactions plus fortes.

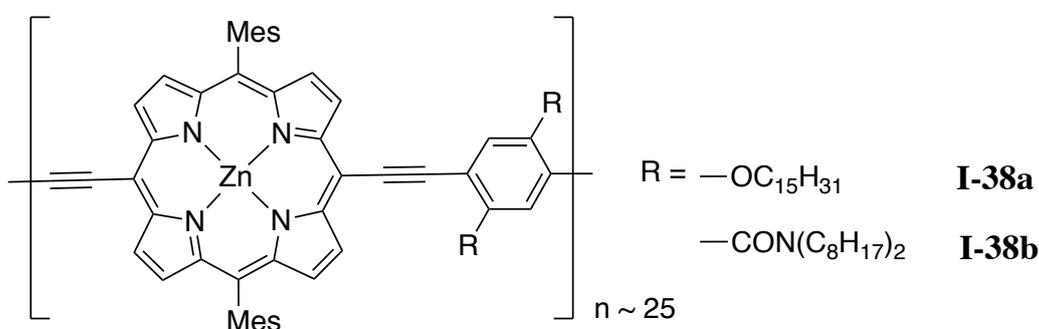


Figure 34. Oligomères de porphyrines reliées par un pont de type diéthynyl-phényle.

V.2. Oligomères conjugués et leurs propriétés

Les différences de propriétés entre les oligoporphyrines peu et/ou très conjugués ont été illustrées grâce aux synthèses développées par A. Osuka et son équipe. Par couplage oxydatif des oligomères directement reliés en *meso* **I-39**, des « rubans » de porphyrines, β , *meso*, β triplement fusionnées **I-40** ont été obtenus (**Fig. 35**).⁸¹

Ces systèmes ont été très étudiés depuis leur première apparition en 2001.^{29,82,83} Des corrélations très intéressantes ont pu être établies entre la taille des assemblages et les maxima d'absorption, le band gap et l'éclatement des premières vagues d'oxydation en électrochimie.

Quand les porphyrines sont reliées par des liaisons simples, des déplacements bathochromes faibles sont observés dans les spectres électroniques alors que dans les assemblages triplement fusionnés, ceux-ci sont beaucoup plus importants. Dans le cas du dodécamère, on observe un maximum d'absorption situé vers 900 nm pour la « deuxième » bande de Soret et vers 2500 nm pour la dernière bande Q.

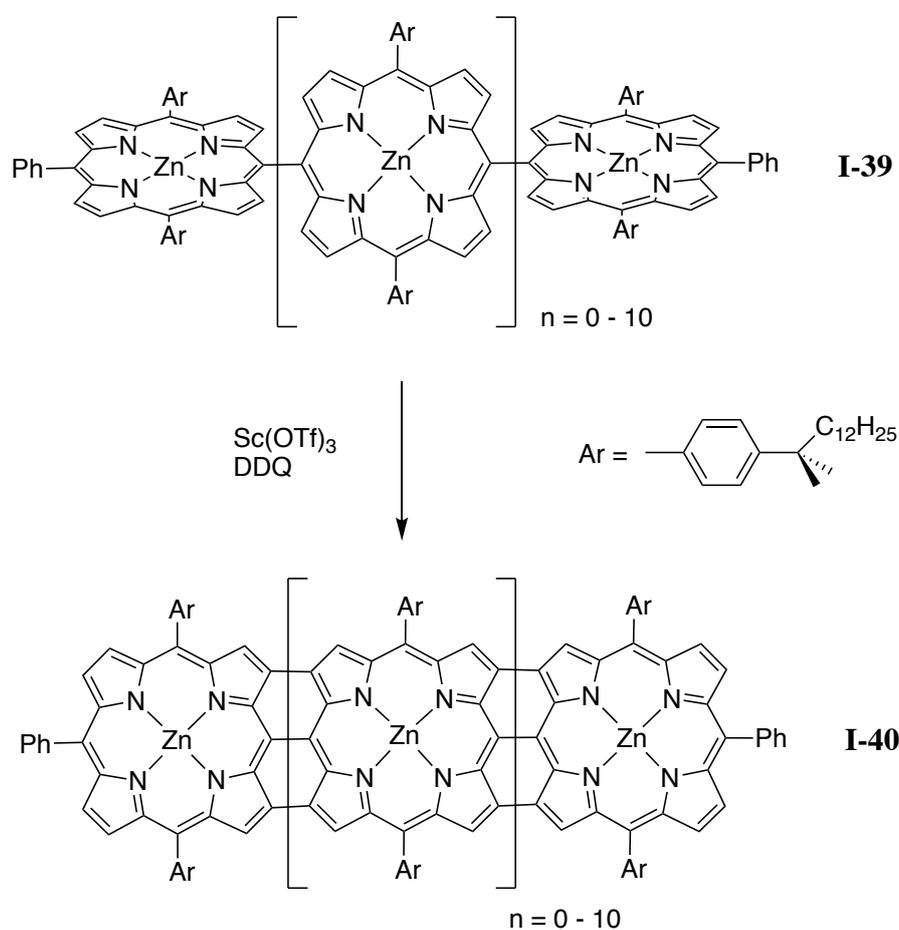


Figure 35. Oligomères de porphyrines triplement liées.

Dans ces systèmes, on peut facilement comparer la longueur efficace de conjugaison (ECL pour Effective Conjugated Length en anglais) qui définit le nombre d'unités à partir duquel aucune variation des propriétés n'est observée. Semblant se limiter à quelques unités dans le cas de l'assemblage **I-39**, celui-ci n'est toujours pas atteint dans le cas de **I-40** ($n=10$).

Les systèmes construits à partir de porphyrines reliées par des ponts butadiyne ont eux aussi suscité beaucoup d'intérêt. Parmi les assemblages les plus remarquables on trouve ceux développés par le groupe de H. L. Anderson.

Des oligomères circulaires comportant plusieurs dizaines de sous-unités ont pu être obtenus par couplage oxydatif avec de la benzoquinone en présence de palladium(II) et de cuivre(I) d'oligomères linéaires **I-41_1**, arrangés autour de templates en forme d'étoile (méthode du Vernier) (**Fig. 36**).⁸⁴ L'assemblage **I-41_2** est alors formé de façon très précise. Bien que les effets de conjugaison ne soient pas aussi prononcés que dans le cas des systèmes du groupe de A. Osuka, ces structures miment maintenant parfaitement les structures cycliques trouvées dans la Nature.

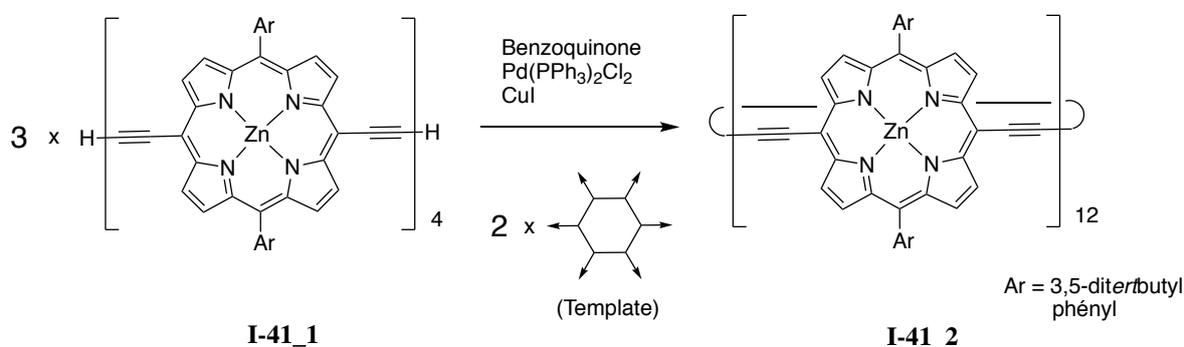


Figure 36. Formation d'anneaux de porphyrines de taille contrôlée.

L'étude de la migration d'énergie entre les molécules devient alors très enrichissante. Par comparaison avec des porphyrines reliées par des groupements phényle dans des plus petits assemblages, la migration est déjà beaucoup plus favorisée^{85,86} : le couplage excitonique électronique est beaucoup plus important. L'énergie d'excitation est équilibrée en environ 200 fs dans le cas de **I-41_2**, ce qui constitue une vitesse du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les systèmes naturels.

En résumé :

Les assemblages multiporphyriniques ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. L'étude de leurs propriétés électroniques a notamment permis de mettre en évidence la façon dont les systèmes photosynthétiques naturels fonctionnent. Au fil des années, des systèmes très conjugués ont été développés, dans lesquels les porphyrines communiquent très fortement entre elles.

Les molécules apparues ces dernières années ont également contribué à comprendre de quelle manière les porphyrines pouvaient interagir. La disposition spatiale des molécules entre elles et le type de jonction utilisé se sont révélés être des facteurs déterminants. Avec l'aide des outils d'analyse plus récents, comme les calculs théoriques, des corrélations très fortes ont pu être établies entre structure et propriétés des molécules.

Les systèmes faisant intervenir des liaisons de coordination ont cependant encore été peu exploités. Bien que ces systèmes présentent de nombreux avantages comme leur synthèse plus aisée, la façon dont les chromophores interagissent dans ces systèmes est encore assez mal connue.

CHAPITRE I : Synthèse de nouveaux homodimères, dyades et monomères complexés M-(acac)

I. Molécules étudiées.....	38
II. Synthèse et étude d'homodimères.....	41
II.1. Synthèse de nouveaux homodimères au platine(II).....	41
II.2. Synthèse des monomères de départ et de nouveaux dimères au palladium(II).....	44
II.3. Propriétés physicochimiques.....	47
II.4. Etude du dimère cis.....	53
III. Synthèse de monomères complexés en périphérie -M(acac).....	56
III.1. Synthèse des complexes -Pd(acac).....	57
III.2. Synthèse des complexes -Pt(acac).....	59
III.3. Caractérisations physico-chimiques.....	63
IV. Synthèse et étude photophysique des dyades connectées par des ions platine(II).....	71
IV.1. Synthèse.....	71
IV.2. Caractérisations.....	72
IV.3. Etude des propriétés photophysiques.....	75
V. Conclusion.....	77

CHAPITRE I : Synthèse de nouveaux homodimères, dyades et monomères complexés -M(acac)

I. Molécules étudiées

Au laboratoire, des dimères de porphyrines reliées par liaison de coordination ont été synthétisés il y a une dizaine d'années (composés **3** et **4**, Fig. 37).^{87,88} Des interactions fortes entre les sous-unités ont alors pu être mises en évidence lorsque les porphyrines étaient reliées par un métal de transition cationique à géométrie plan carré.

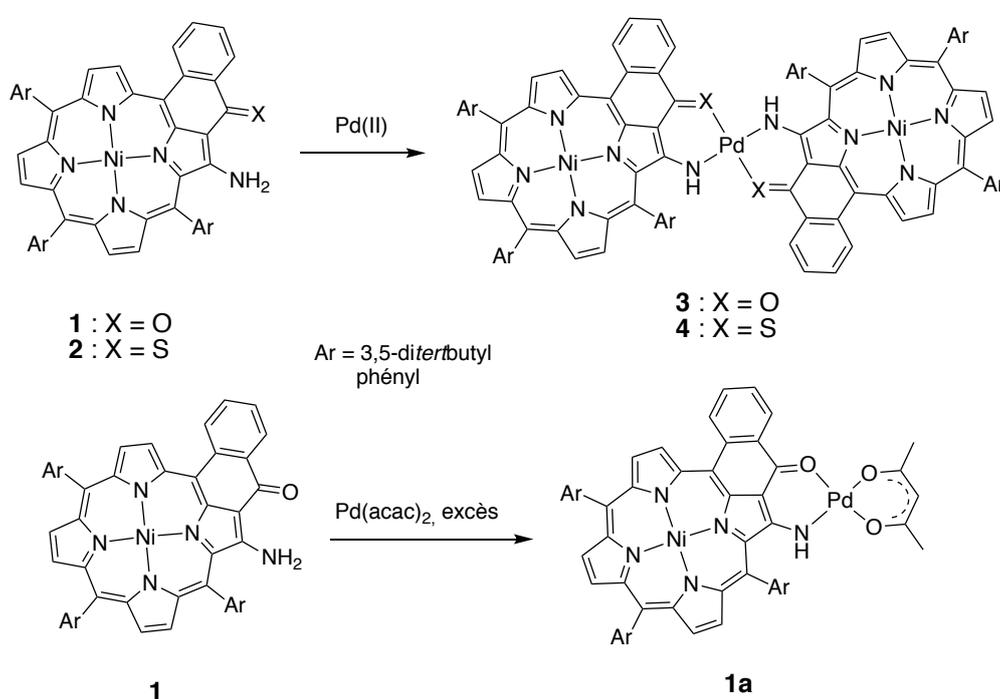


Figure 37. Porphyrines synthétisées au laboratoire.

Dans de nombreux exemples, le palladium(II) a été utilisé comme ion connecteur, car les complexes formés peuvent être purifiés par chromatographie, ce qui n'est généralement pas le cas des complexes d'ions connecteurs de la première ligne des métaux de transition. Des effets liés à l'augmentation de la délocalisation des électrons ont également été observés lorsque les porphyrines sont métallées en périphérie par un groupement -Pd(acac) (**1a**).

Le spectre d'absorption de ces dimères montre un déplacement bathochrome des bandes de plus faibles énergies et un éclatement de la bande de Soret par rapport au monomère libre. Un éclatement des deux premières vagues d'oxydation est également observé en électrochimie (Tab.

2). La structure électronique particulière de ces molécules semblait donc leur permettre de communiquer à travers le métal central.

Tableau 2. Propriétés électroniques des énamino cétones synthétisées au laboratoire.

Composé	λ_{\max} (ϵ)	$E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$	$E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}}$
Monomère 1	649 nm (18600 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	1.86 V	/
Monomère -Pd(acac) 1a	686 nm (25200 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Non décrit	/
Dimère 3	696 nm (47100 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	1.77 V	160 mV

Plus récemment, une dyade comportant une porphyrine de zinc(II) et une porphyrine base libre connectée par un ion palladium(II) **7c** a été synthétisée (**Fig. 38**).

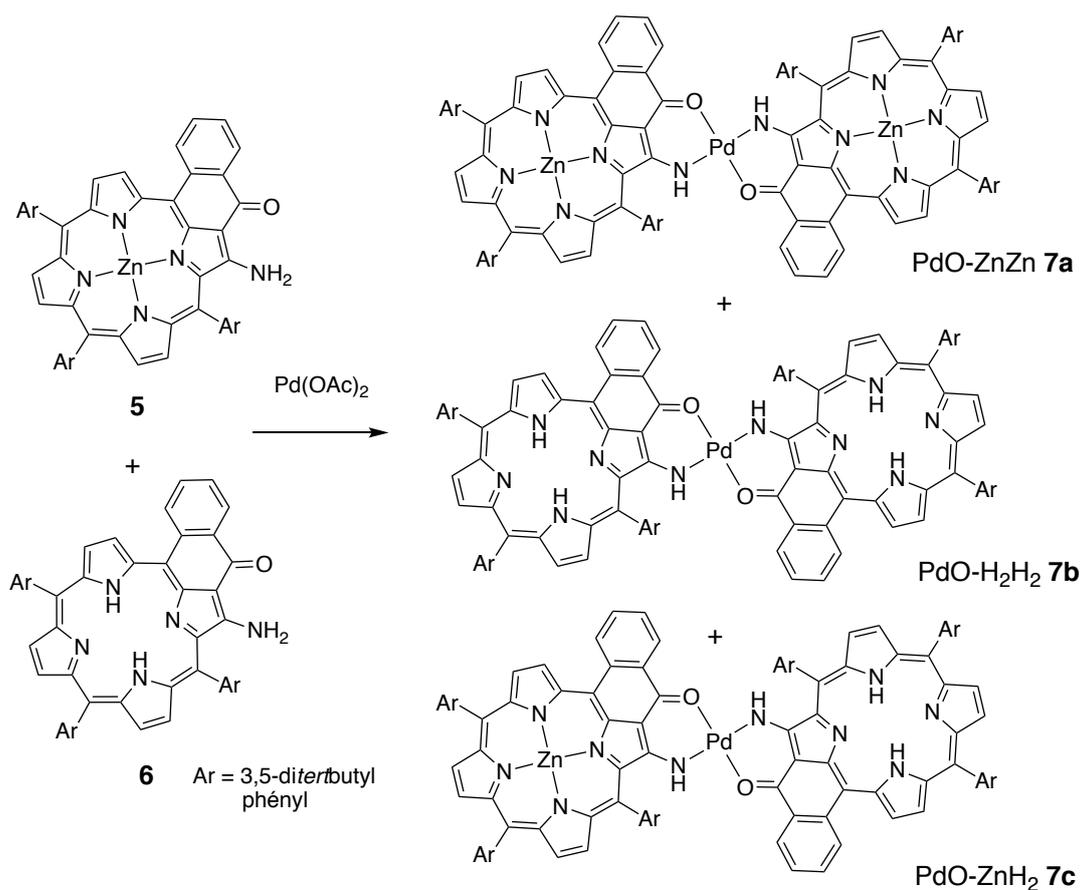


Figure 38. Synthèse d'une dyade porphyrine de zinc(II)-porphyrine base libre connectée par du palladium(II).

L'étude du temps de vie de fluorescence de la porphyrine de zinc(II) dans la dyade par rapport à celui observé dans le homodimère PdO-ZnZn **7a** a permis de déduire qu'un transfert d'énergie d'une durée de 660 femtosecondes (fs) avait lieu entre la porphyrine de zinc(II) et la porphyrine base libre ($k_{ET}^{-1} = 1/((1/\tau)-(1/\tau^0))$) (**Tab. 3**).⁸⁹

Tableau 3. Temps de vie de fluorescence des différentes porphyrines dans les homodimères et la dyade reliés par du palladium(II).

Composé	PdO-ZnZn 7a	PdO-H ₂ H ₂ 7b	PtO-ZnH ₂ 7c
$\tau_f(\text{Zn})$	42,2 ± 0,1 ps	/	646 ± 2 fs
$\tau_f(\text{H}_2)$		59,7 ± 0,1 ps	57,4 ± 0,1 ps

Cette valeur figure parmi les plus petites observées pour de tels systèmes. A titre de comparaison, les dyades **8** et **9** reliées par un groupement phényle et directement par les positions *meso* synthétisées par le groupe de A. Osuka présentent des temps de transfert d'énergie de 3,0 picosecondes (ps) et 550 femtosecondes (fs) respectivement (**Fig. 39**).⁹⁰

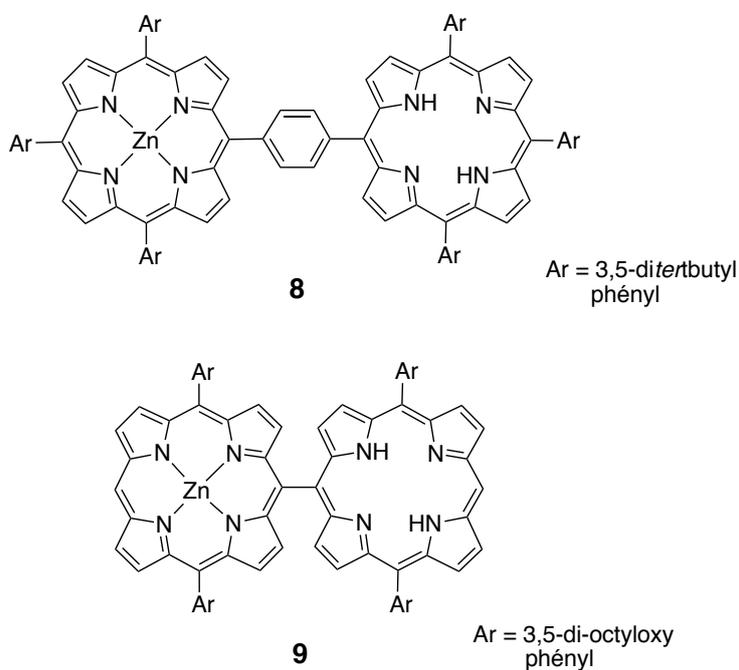


Figure 39. Exemples de dyades de porphyrines.

L'étude photochimique a été complétée par des calculs DFT (Pr Pierre Harvey, Sherbrooke (Canada)) qui ont montré que la densité électronique des porphyrines était, dans l'état fondamental,

partagée à travers les orbitales d_{xz} du métal central des dimères et des dyades (**Fig. 40**). Comme cela a été vu avec les exemples vus en introduction, ce recouvrement permettrait donc d'expliquer les propriétés particulières observées pour ce type de molécules.

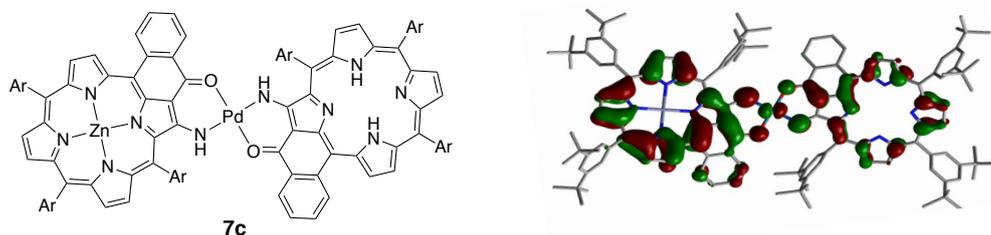


Figure 40. Orbitales moléculaires de la dyade **7c** calculées par DFT.

Afin de compléter les travaux qui ont été faits sur ces systèmes, la synthèse de nouveaux homo- et hétéro-dimères de porphyrines complexés par des ions platine(II) a été envisagée.

II. Synthèse et étude d'homodimères

II.1. Synthèse de nouveaux homodimères au platine(II)

Les homodimères de porphyrines ont pu être obtenus par réaction des énamino(thio)cétoporphyrines de nickel(II) ou de zinc(II) avec un demi-équivalent de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ à reflux dans le 1,2-dichlorobenzène (**Fig. 41**).

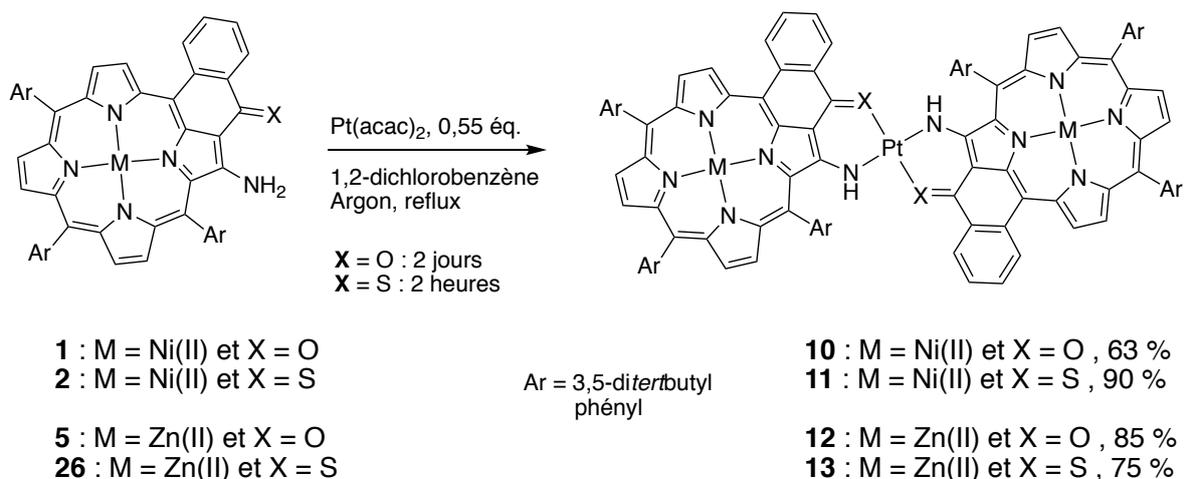


Figure 41. Synthèse des nouveaux homodimères connectés par du platine(II).

Les dimères de palladium(II) avaient été synthétisés précédemment par réaction des deux monomères avec de l'acétate de palladium(II) dans le toluène à 80 °C. Etant donné l'inertie des ions platine(II), l'utilisation d'un solvant ayant un point d'ébullition très haut a été indispensable pour que la réaction ait lieu.

La réaction prend deux jours dans le cas des porphyrines comportant des groupements chélatants énamino-cétone alors qu'elle ne prend que quelques heures dans le cas des porphyrines comportant des groupements énaminothio-cétone. Cette différence de réactivité est très certainement due au caractère mou de l'ion platine(II) et du ligand soufré. Dans un premier temps, les synthèses ont été effectuées avec des porphyrines comportant des groupements 3,5-*di-tert*butylphényle en position *meso*, car les dimères sont relativement solubles dans ce cas.

Les dimères formés autour du platine(II) ont été obtenus avec des rendements allant de 63% (M = Ni(II), X = O) à 90% (M = Ni(II), X = S). L'obtention de ces composés a été confirmée par les techniques spectroscopiques usuelles et notamment en spectroscopie de masse par MALDI avec la présence d'un profil correspondant uniquement à la distribution isotopique de ces produits (**Fig. 42 et 43**).

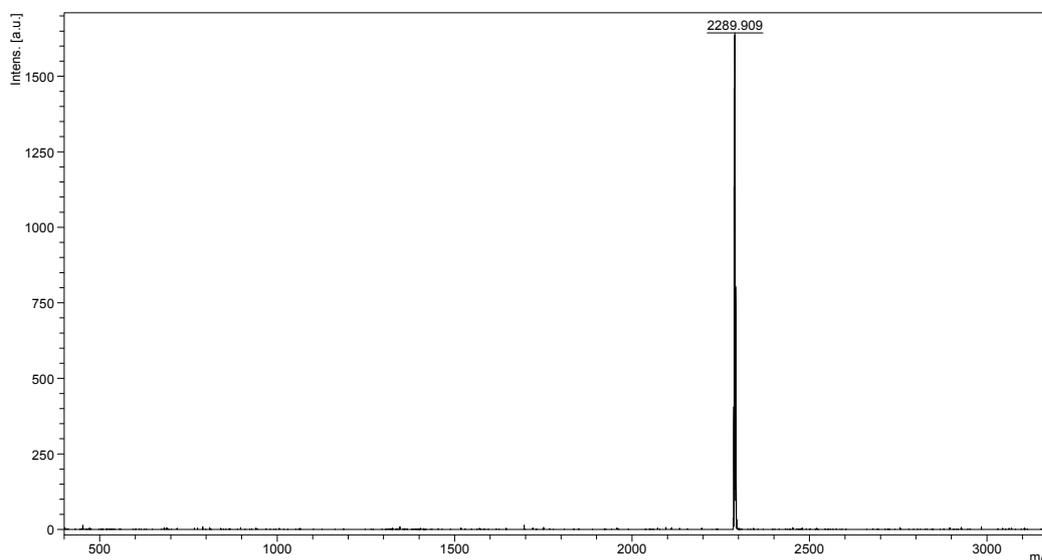


Figure 42. Spectre de masse observé en MALDI pour le dimère **10**.

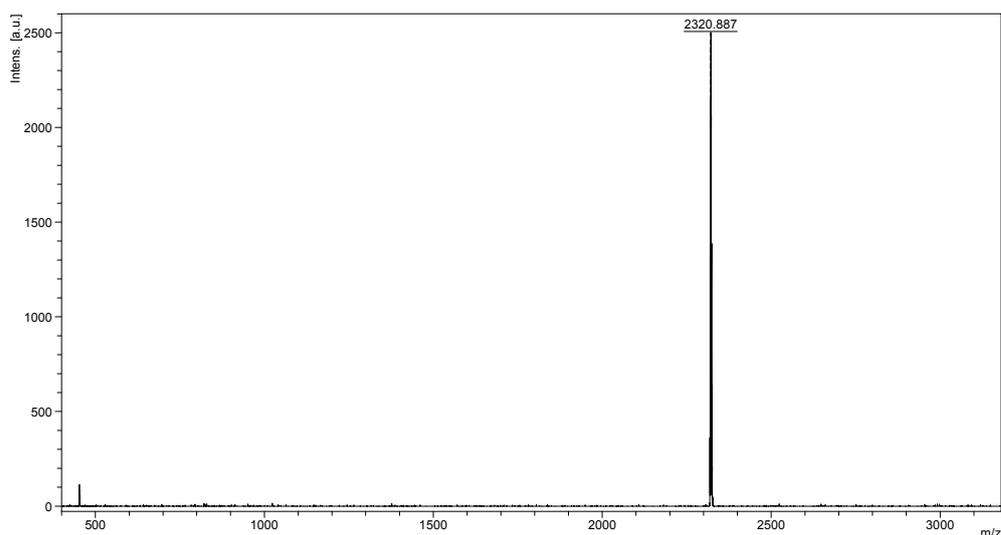


Figure 43. Spectre de masse observé en MALDI pour le dimère **11**.

Les complexes d'énamino(thio)cétones adoptent généralement une coordination plan carré et la configuration *trans* autour de l'ion métallique central.^{87,91} Cette conformation a encore une fois pu être mise en évidence pour les complexes de platine(II) par spectroscopie RMN ROESY (**Fig. 44**). Une proximité spatiale est observée entre les signaux des protons du groupement phényle cyclisé et les groupements *tert*butyle, de la porphyrine opposée.

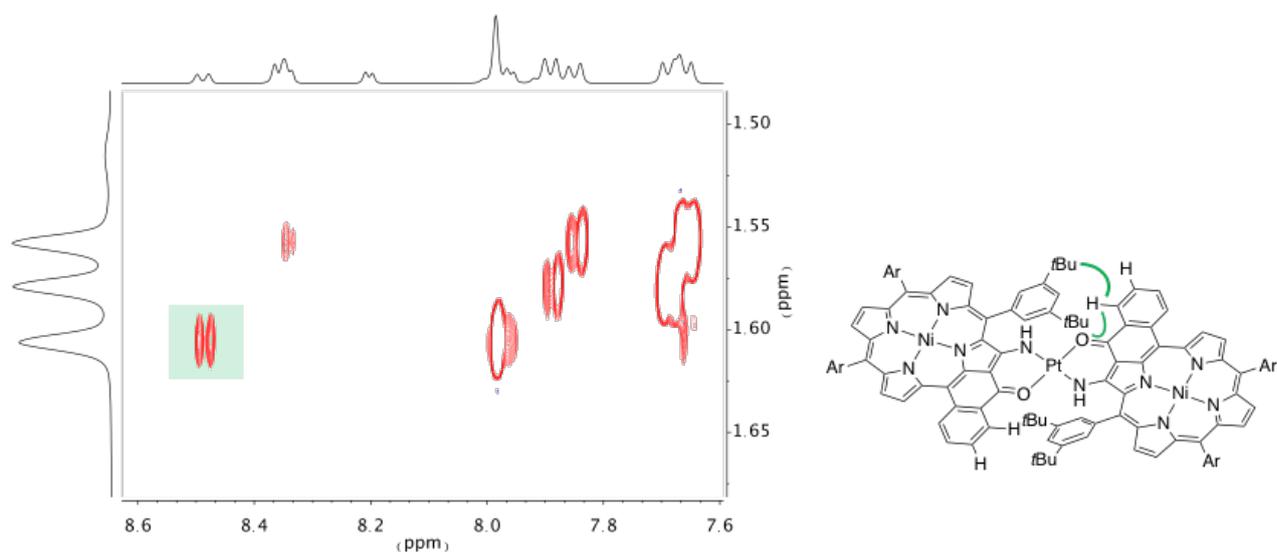


Figure 44. Spectre ROESY du dimère **10**. Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupement phényle cyclisé et ceux du groupement *tert*butyle de l'autre porphyrine.

Les porphyrines ayant des substituants *meso* 3,5-*di**tert*butylphényle passent dans certains cas les électrodes lors des mesures électrochimiques, en particulier les électrodes métalliques (Pt ou

Au). Pour obtenir des valeurs de potentiels rédox fiables,⁹² des dimères de porphyrines de nickel(II) ont ensuite été synthétisés avec des groupements *meso* 4-*tert*butylphényle et 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle (**Fig. 45**).

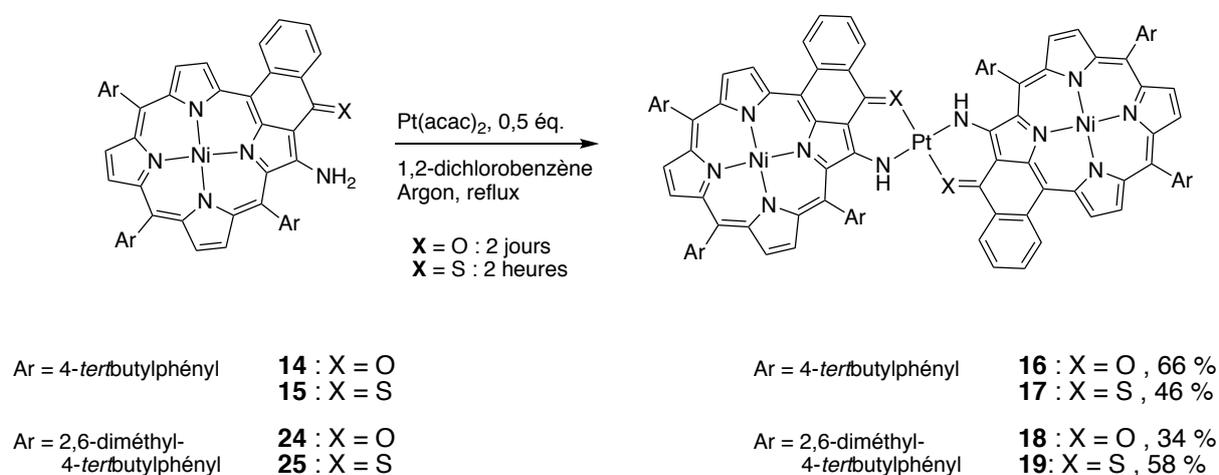


Figure 45. Synthèse des dimères comportant des groupements 4-*tert*butylphényle et 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle.

II.2. Synthèse des monomères de départ et de nouveaux dimères au palladium(II)

II.2.a) Synthèse des monomères

Les énamino(thio)cétoporphyrines comportant les groupements *meso* 4-*tert*butylphényle et 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle ont été préparées selon la même procédure que celle décrite auparavant (**Fig. 46**).^{87,88} L'énaminothiocétoporphyrine de zinc(II) **26** n'avait pas encore été décrite mais a facilement pu être obtenue par démétallation de la porphyrine de nickel(II) **2** puis remétallation avec de l'acétate de zinc. Celle-ci n'a pas pu être caractérisée complètement à cause de sa très faible (photo)stabilité.

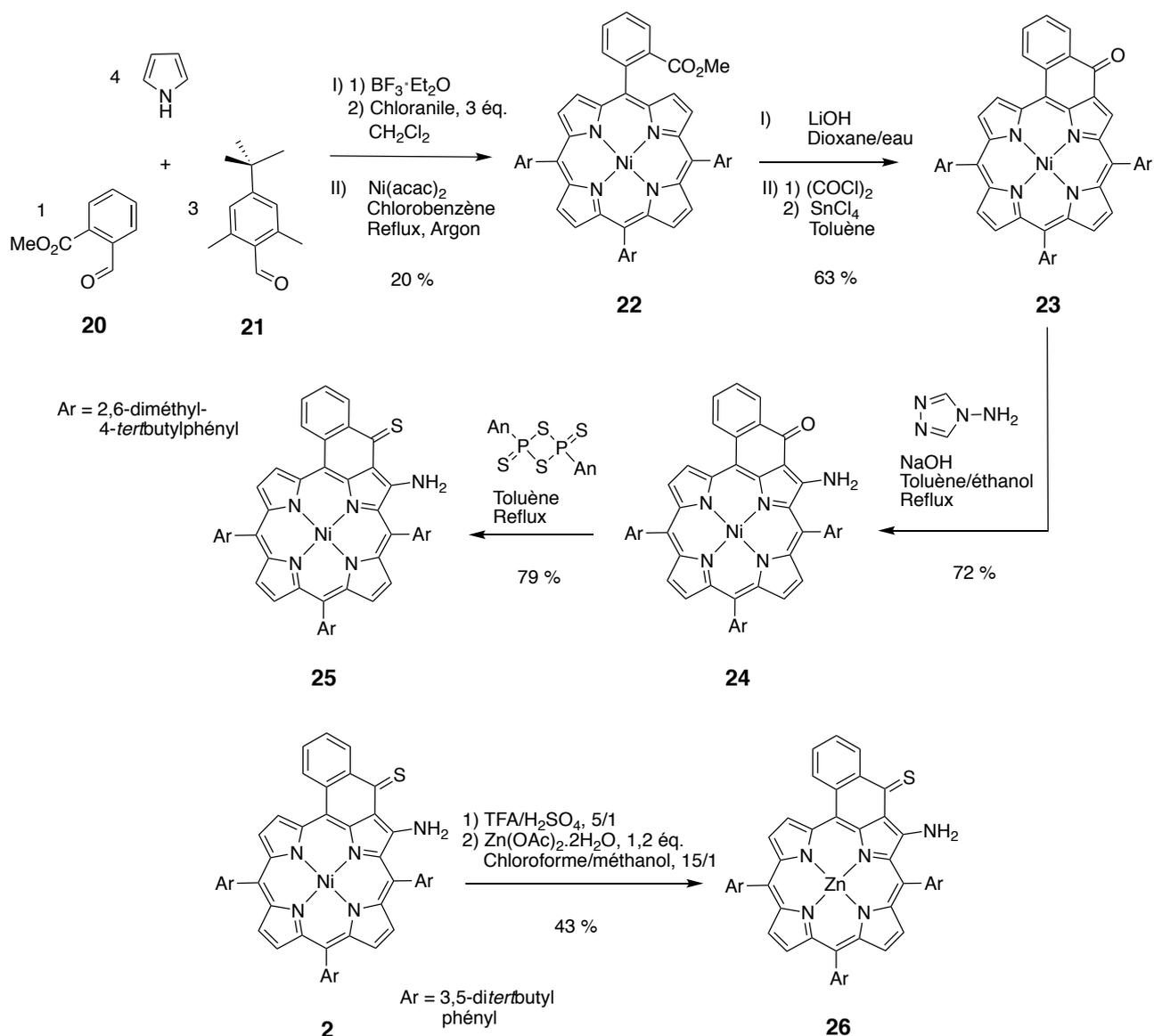


Figure 46. Voie de synthèse utilisée pour la synthèse des énamino(thio)cétones **24**, **25** et **26**.

II.2.b) Synthèse de dimères au palladium(II)

Afin de compléter les études qui avaient été faites sur les premières molécules, les dimères au palladium(II) ont également été synthétisés avec les porphyrines comportant les groupements adaptés aux études électrochimiques (**Fig. 47**). Les homodimères de porphyrines de nickel(II) ont été formés avec de bons rendements (66-95 %).

L'utilisation du groupement *meso* 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle pour les synthèses s'est avérée d'autant plus utile puisqu'il permet d'interpréter aisément les spectres RMN ^1H de ces molécules (présence de signaux singulets méthyle et *tert*butyle et d'un seul signal singulet pour les protons aromatique).

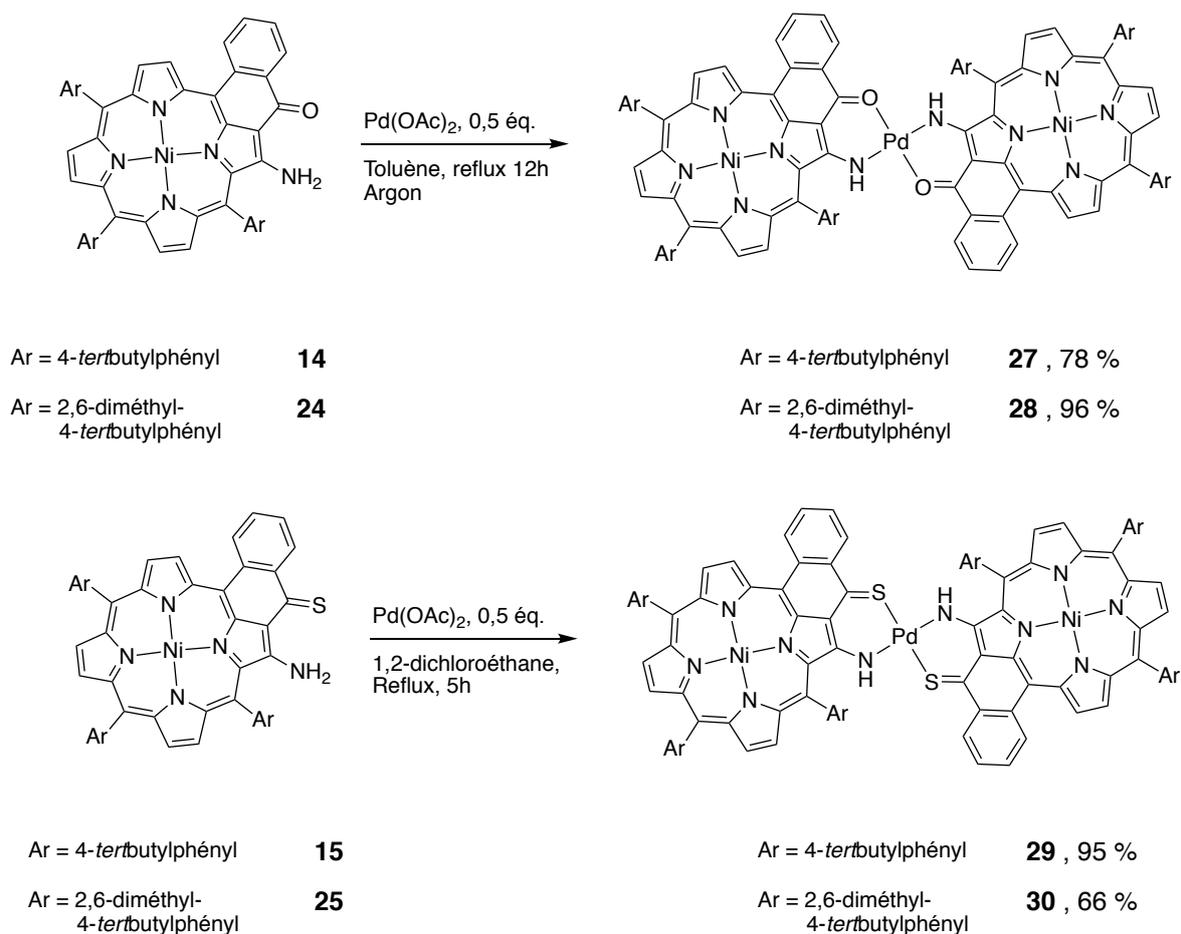


Figure 47. Synthèse des dimères au palladium(II) avec des groupements adaptés aux études électrochimiques.

Il est intéressant de voir que le déplacement chimique du groupement NH en spectroscopie RMN ^1H est fortement déblindé lors du passage des dimères au palladium(II) (7,79 et 8,59 ppm pour **28** et **30**) aux dimères platine(II) (8,86 et 9,35 ppm pour **18** et **19**) (**Fig. 48**). On pourra aussi remarquer que les déplacements chimiques des protons pyrroliques varient peu dans les quatre exemples présentés alors que les signaux des protons adjacents aux groupements (thio)carbonyle sont fortement déblindés dans le cas des dimères d'énaminothiocétone ($\text{Pd}(\text{N-S})_2$ **30** et $\text{Pt}(\text{N-S})_2$ **19**).

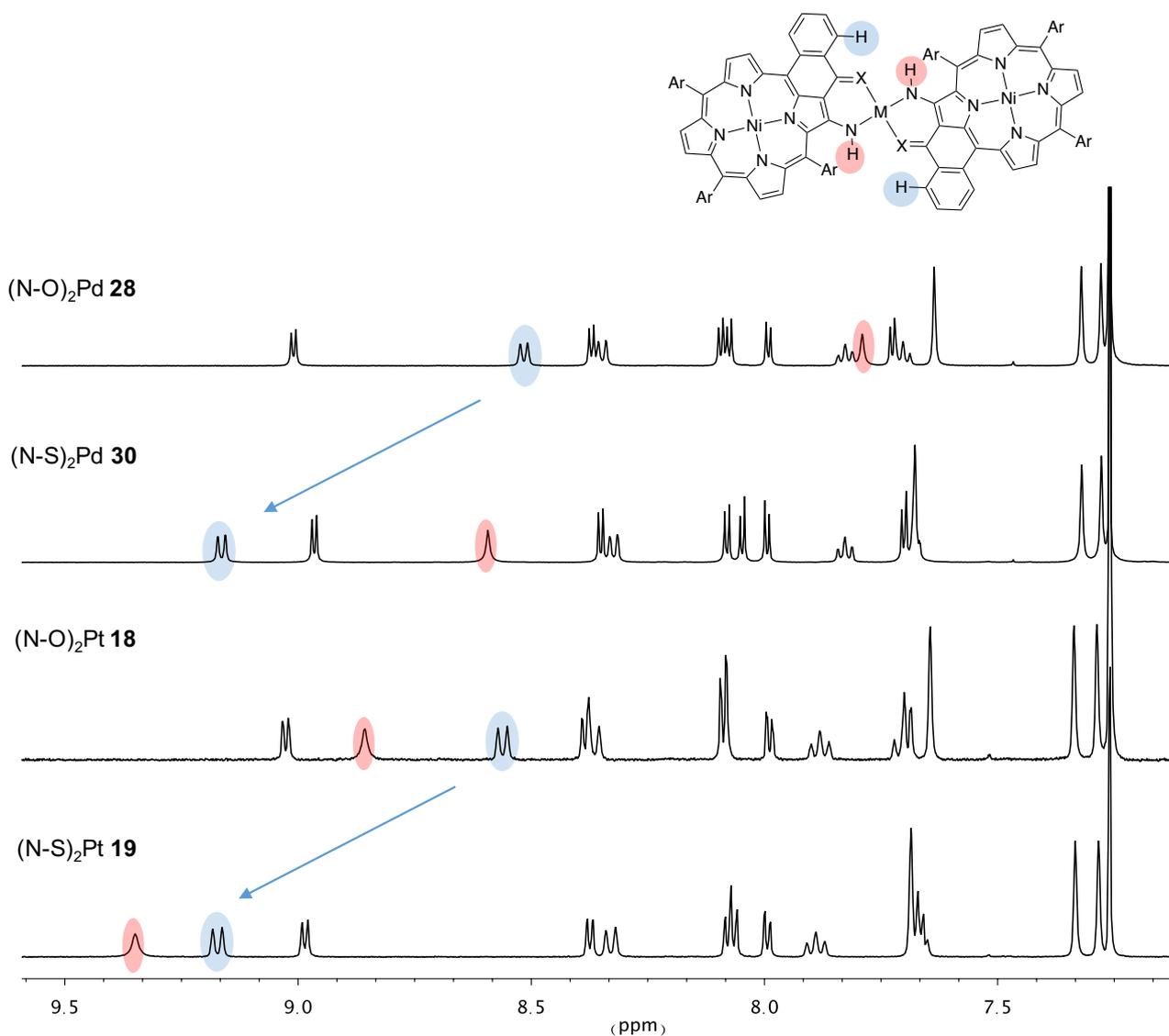


Figure 48. Comparaison des spectres ^1H des différents dimères portant les groupements 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle.

II.3. Propriétés physicochimiques

II.3.a) Spectroscopie UV-Visible

En général, les spectres électroniques des différents dimères sont caractérisés par un déplacement bathochrome des maxima d'absorption par rapport aux monomères et par la présence de « plusieurs » bandes de Soret. Ces effets sont nettement plus prononcés avec les ions platine(II) comme connecteurs. On pourra donc en déduire que les interactions entre les porphyrines sont plus importantes lorsque les deux sous-unités sont reliées par ce cation, plus gros. Par contre, les maxima d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction varient peu en fonction des substituants *meso* des porphyrines (Tab. 4 et 5, Fig. 49 et 50).

Tableau 4. Maxima d'absorption des dimères portant les groupements 4-*tert*butylphényle

Dimère	(N-O) ₂ Pd 27	(N-S) ₂ Pd 29	(N-O) ₂ Pt 16	(N-S) ₂ Pt 17
λ_{\max} (ϵ)	697 nm (63400 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	746 nm (21000 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	727 nm (61400 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	780 nm (9800 M ⁻¹ .cm ⁻¹)
Gap optique	1,78 eV	1,66 eV	1,70 eV	1,59 eV

Tableau 5. Maxima d'absorption des dimères portant les groupements 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle.

Dimère	(N-O) ₂ Pd 28	(N-S) ₂ Pd 30	(N-O) ₂ Pt 18	(N-S) ₂ Pt 19
λ_{\max} (ϵ)	697 nm (62700 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	733 nm (31500 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	725 nm (56700 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	794 nm (14700 M ⁻¹ .cm ⁻¹)
Gap optique	1,78 eV	1,69 eV	1,71 eV	1,56 eV

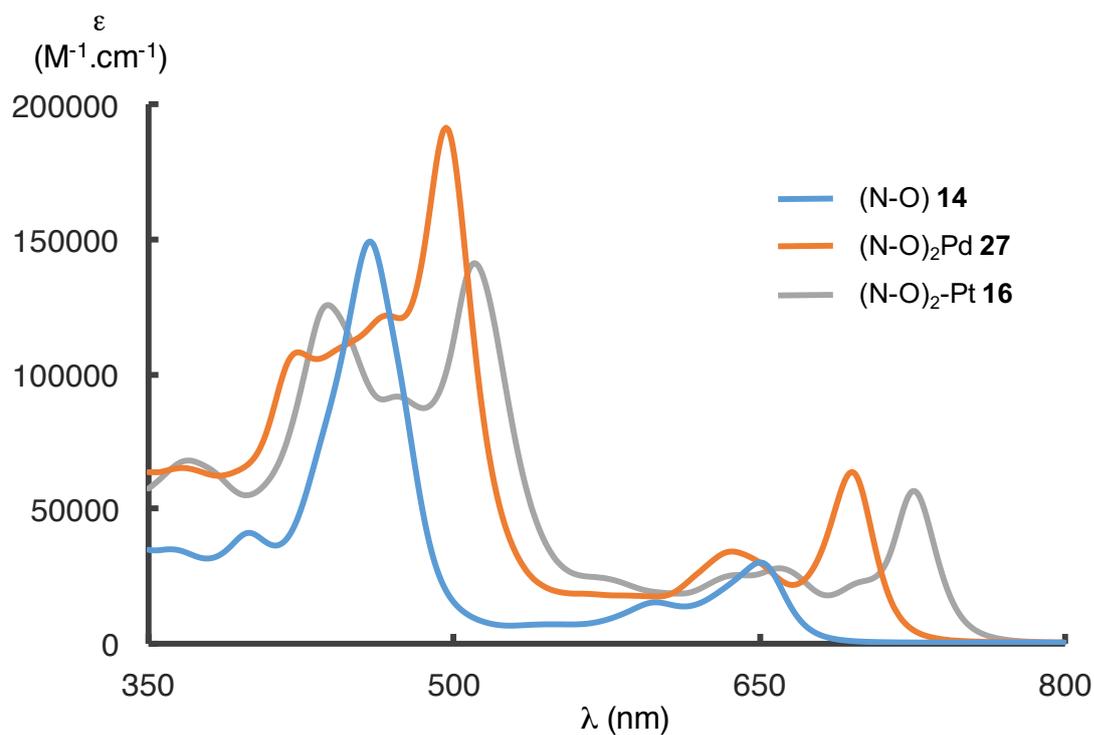


Figure 49. Comparaison des spectres d'absorption électronique de l'énaminocétone **14** et des dimères au palladium(II) $(N-O)_2Pd$ **27** et au platine(II) $(N-O)_2Pt$ **16**.

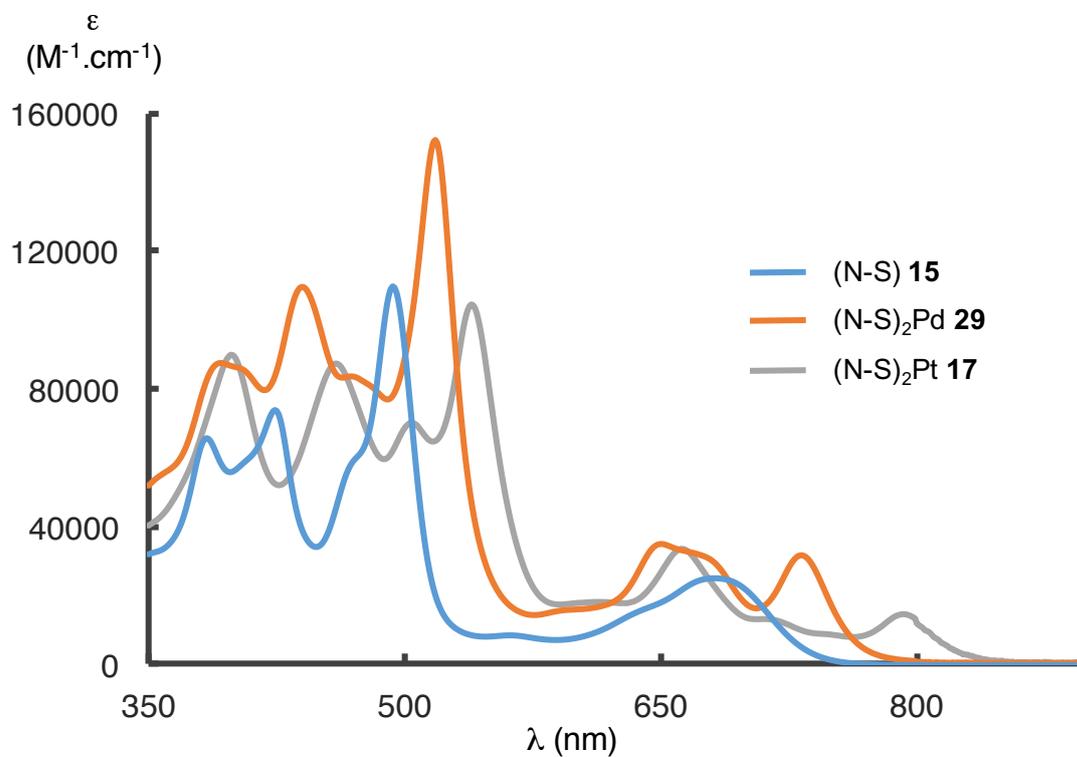


Figure 50. Comparaison des spectres d'absorption électronique de l'énaminothiocétone **15** et des dimères au palladium(II) $(N-S)_2Pd$ **29** et au platine(II) $(N-S)_2Pt$ **17**.

II.3.b) Electrochimie

En électrochimie, une diminution du band gap et une augmentation de l'éclatement des deux premières vagues d'oxydation sont observées en allant des dimères de palladium(II) aux dimères de platine(II) (**Tab. 6, 7, 8 et 9**). On mesure notamment une différence des deux premiers potentiels d'oxydation de ~285 et 260 mV dans le cas des dimères (N-S)₂Pt **17** et **19** respectivement.

Les gaps électrochimiques mesurés sont sensiblement équivalents aux gaps optiques déterminés par spectroscopie UV-Visible ($E = 1240/\lambda$).

Tableau 6. Potentiels mesurés pour les espèces portant le groupement 4-*tert*butylphényle exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc⁺. Le nombre d'électrons échangés est donné entre parenthèses.

Composé	E _{red4}	E _{red3}	E _{red2}	E _{red1}	E _{ox1}	E _{ox2}	E _{ox3}	E _{ox4}
Monomère (N-O) 14			-1,79 (1 e ⁻)	-1,45 (1 e ⁻)	0,44 (1 e ⁻)	0,79 (1 e ⁻)		
Dimère (N-O) ₂ Pd 27		-2,00 (1 e ⁻)	-1,89 (1 e ⁻)	-1,48 (2 e ⁻)	0,27 (1 e ⁻)	0,44 (1 e ⁻)	0,79 (2 e ⁻)	
Dimère (N-S) ₂ Pd 29	-1,91 (1 e ⁻)	-1,78 (1 e ⁻)	-1,42 (1 e ⁻)	-1,32 (1 e ⁻)	0,33 (1 e ⁻)	0,52 (1 e ⁻)	0,82 (2 e ⁻)	
Dimère (N-O) ₂ Pt 16		-1,98 (1 e ⁻)	-1,87 (1 e ⁻)	-1,46 (2 e ⁻)	0,24 (1 e ⁻)	0,46 (1 e ⁻)	0,81 (2 e ⁻)	
Dimère (N-S) ₂ Pt 17	-1,92 (1 e ⁻)	-1,78 (1 e ⁻)	-1,43 (1 e ⁻)	-1,33 (1 e ⁻)	0,27 (1 e ⁻)	0,54 (1 e ⁻)	0,88 (1 e ⁻)	1,04 (1 e ⁻)

Tableau 7. Différences de potentiels associées au dimères comportant les groupements 4-*tert*butylphényle.

Différence de potentiel	Dimère (N-O) ₂ Pd 27	Dimère (N-S) ₂ Pd 29	Dimère (N-O) ₂ Pt 16	Dimère (N-S) ₂ Pt 17
E _{ox1} - E _{red1}	1,75 V	1,65 V	1,70 V	1,60 V
E _{ox2} - E _{ox1}	170 mV	190 mV	220 mV	280-290 mV

Tableau 8. Potentiels mesurés pour les dimères comportant le groupement 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc⁺. Le nombre d'électrons échangés est donné entre parenthèses.

Composé	E _{red4}	E _{red3}	E _{red2}	E _{red1}	E _{ox1}	E _{ox2}	E _{ox3}	E _{ox4}
Dimère (N-O) ₂ Pd 28			-2,05 (2 e ⁻)	-1,48 (2 e ⁻)	0,30 (1 e ⁻)	0,43 (1 e ⁻)	0,85 (2 e ⁻)	
Dimère (N-S) ₂ Pd 30	-2,01 (1 e ⁻)	-1,90 (1 e ⁻)	-1,50 (1 e ⁻)	-1,37 (1 e ⁻)	0,29 (1 e ⁻)	0,48 (1 e ⁻)	0,82 (1 e ⁻)	0,92 (1 e ⁻)
Dimère (N-O) ₂ Pt 18	-2,08 (1 e ⁻)	-1,96 (1 e ⁻)	-1,53 (1 e ⁻)	-1,48 (1 e ⁻)	0,25 (1 e ⁻)	0,45 (1 e ⁻)	0,85 (2 e ⁻)	
Dimère (N-S) ₂ Pt 19	-2,02 (1 e ⁻)	-1,86 (1 e ⁻)	-1,48 (1 e ⁻)	-1,36 (1 e ⁻)	0,24 (1 e ⁻)	0,51 (1 e ⁻)	0,84 (1 e ⁻)	0,96 (1 e ⁻)

Tableau 9. Différences de potentiels associés aux dimères comportant le groupement 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle.

Différence de potentiel	Dimère (N-O) ₂ Pd 28	Dimère (N-S) ₂ Pd 30	Dimère (N-O) ₂ Pt 18	Dimère (N-S) ₂ Pt 19
E _{ox1} - E _{red1}	1,78 V	1,66 V	1,73 V	1,60 V
E _{ox2} - E _{ox1}	130 mV	190 mV	200 mV	260 mV

Le choix des groupements solubilisant 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle a été judicieux puisque les cyclovoltammogrammes obtenus pour ces composés sont maintenant très bien résolus (**Fig. 51**). Des études spectroélectrochimiques ont alors pu être faites, par exemple dans le cas du dimère (N-O)₂Pd **28** (**Fig. 52**).

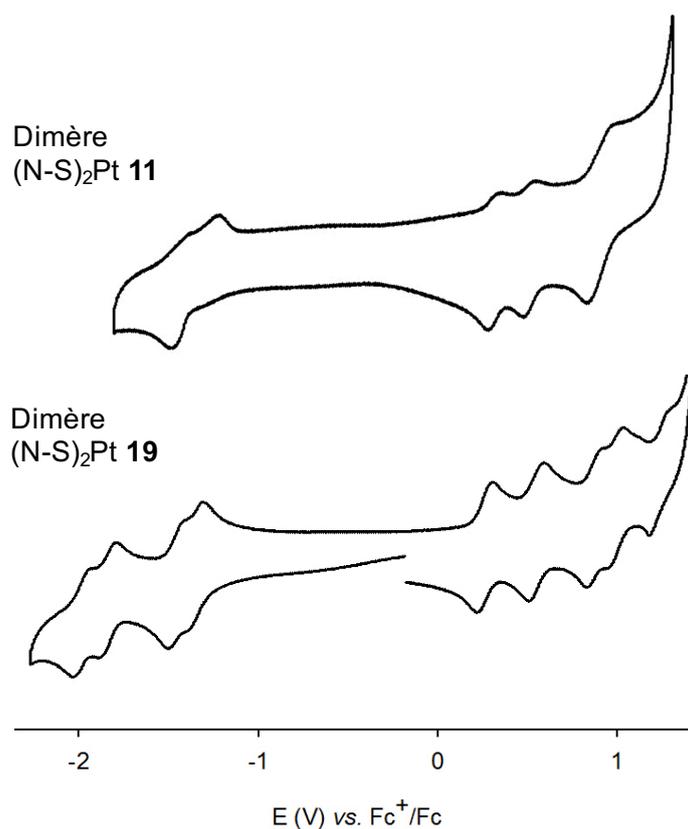


Figure 51. Comparaison des cyclovoltammogrammes obtenus pour les dimères $(N-S)_2Pt$ comportant les groupements substituants 3,5-ditertbutylphényle **11** (en haut) ou 2,6-diméthyl-4-tertbutylphényle **19** (en bas).

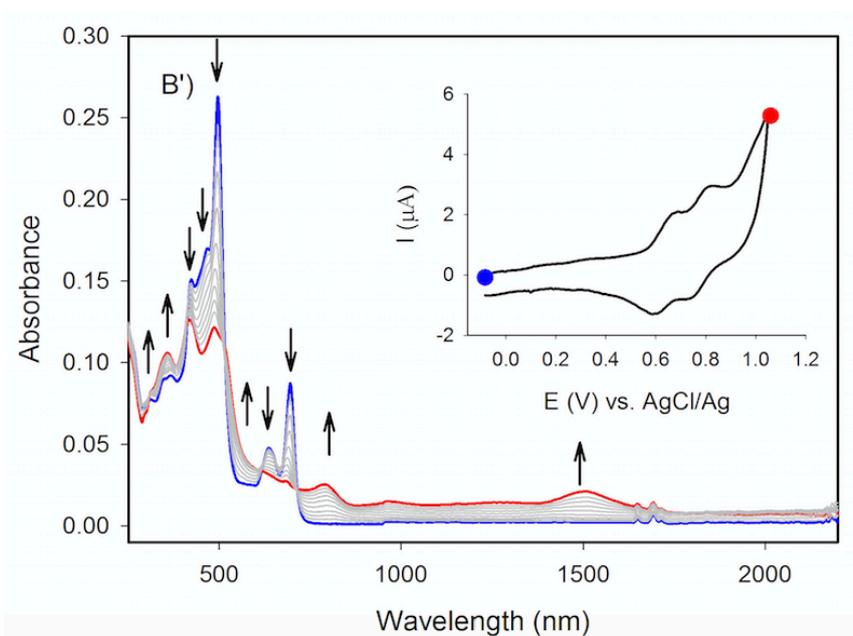


Figure 52. Variation du spectre d'absorption obtenu avec la première oxydation du dimère $(N-O)_2Pd$ **28**.

Le comportement en électrochimie de ces espèces peut être en partie interprété grâce à la configuration des orbitales moléculaires calculées par DFT (**Fig. 53**). Dans l'orbitale HOMO des dimères, on voit que la densité électronique est partagée à travers le métal central. Cela permet donc aux porphyrines d'interagir, d'où l'observation de deux processus monoélectroniques dans le cas des deux premières oxydations.

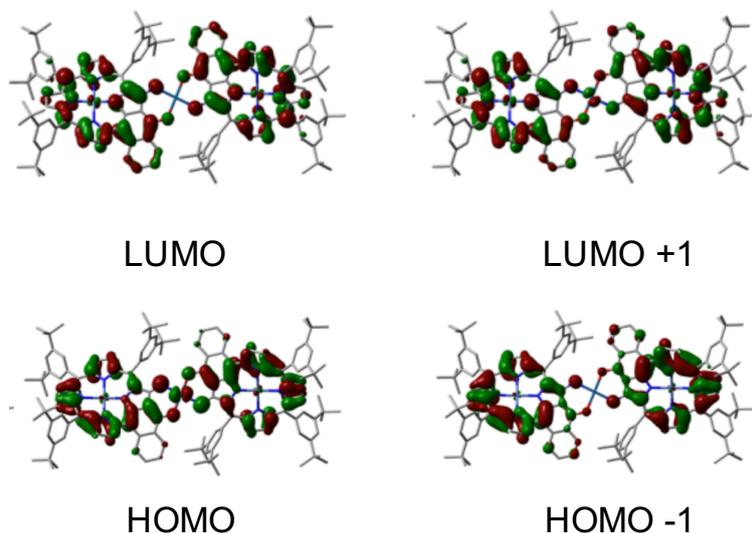


Figure 53. Orbitales moléculaires calculées par DFT pour le dimère au platine(II) **18**.

Dans l'orbitale LUMO, on voit que la densité électronique est centrée sur les porphyrines. Pour les deux premières vagues de réduction, des processus diélectroniques tendent à être observés, ce qui suggère que les interactions entre les sous-unités sont faibles. L'absence de recouvrement orbitalaire central dans cette dernière situation justifierait alors ce comportement.

II.4. Etude du dimère *cis*

Dans tous les cas présentés jusque-là, nous avons vu que le produit principal formé, et donc celui qui est récupéré, lors de la coordination autour du métal cationique des monomères était le dimère de conformation *trans*. Il a été intéressant de voir que dans le cas de la dimérisation de l'énaminothiocétone substituée par des groupements *meso* 4-*n*-butylphényle **31** par réaction avec du palladium(II), le complexe *cis* était formé en quantités non-négligeables (**Fig. 54**). La présence de groupements *meso* relativement peu encombrés (ici 4-*n*-butylphényle), de l'ion palladium(II) et du ligand soufré semblent donc favoriser l'appartition de ce dimère.

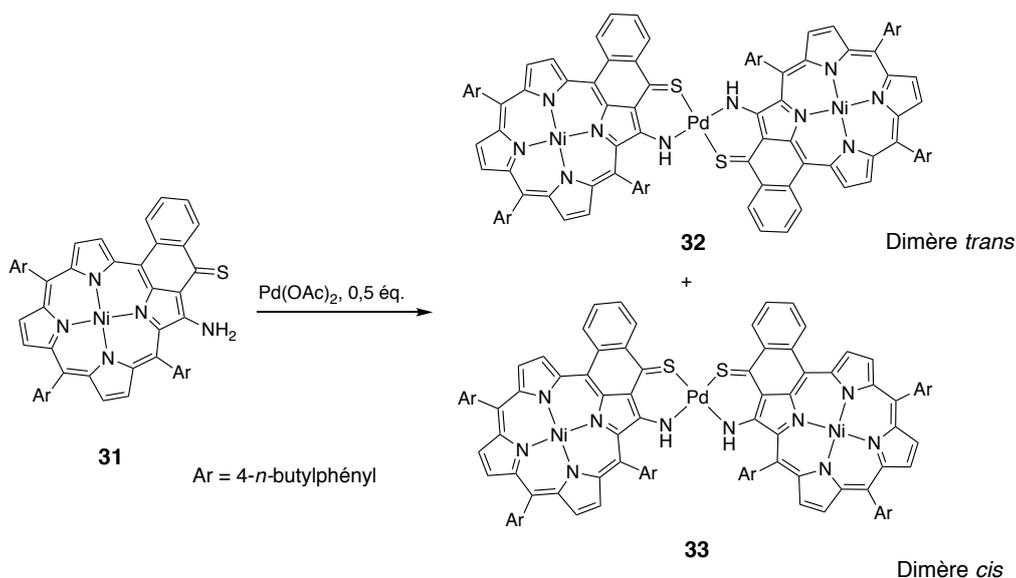


Figure 54. Formation du dim\u00e8re *cis* dans le cas de la r\u00e9action de la porphyrine **31** avec du palladium(II).

En solution, ce complexe s'isom\u00e9rise en complexe *trans* lorsqu'il est chauff\u00e9 ce qui montre qu'il n'est pas le compos\u00e9 le plus stable thermodynamiquement (**Fig. 55**). Cette observation avait d\u00e9j\u00e0 \u00e9t\u00e9 faite pour des compos\u00e9s similaires.^{93,94}

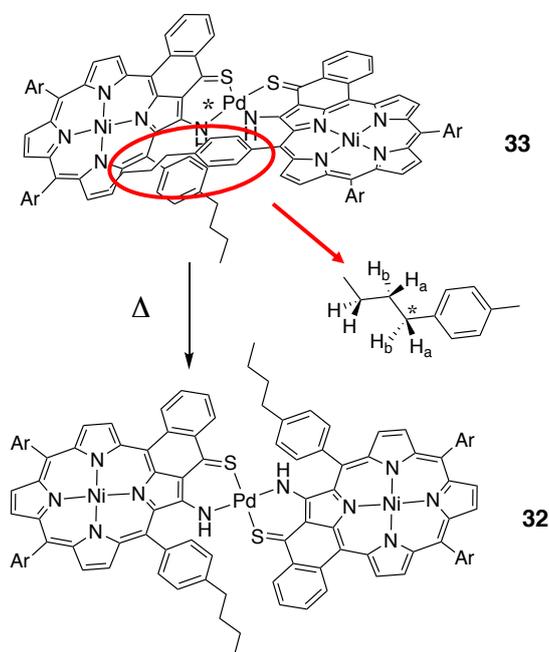


Figure 55. Isom\u00e9risation du complexe *cis* chiral **33** en dim\u00e8re *trans* **32**. Mise en \u00e9vidence de la chiralit\u00e9 port\u00e9e par les groupements 4-*n*-butylph\u00e9nyle se chevauchant dans le dim\u00e8re *cis*.

Une \u00e9tude par spectroscopie RMN ¹H dans le t\u00e9trachloro\u00e9thane deut\u00e9r\u00e9 a permis de montrer la transition entre les deux g\u00e9om\u00e9tries (**Fig. 56 et 57**).

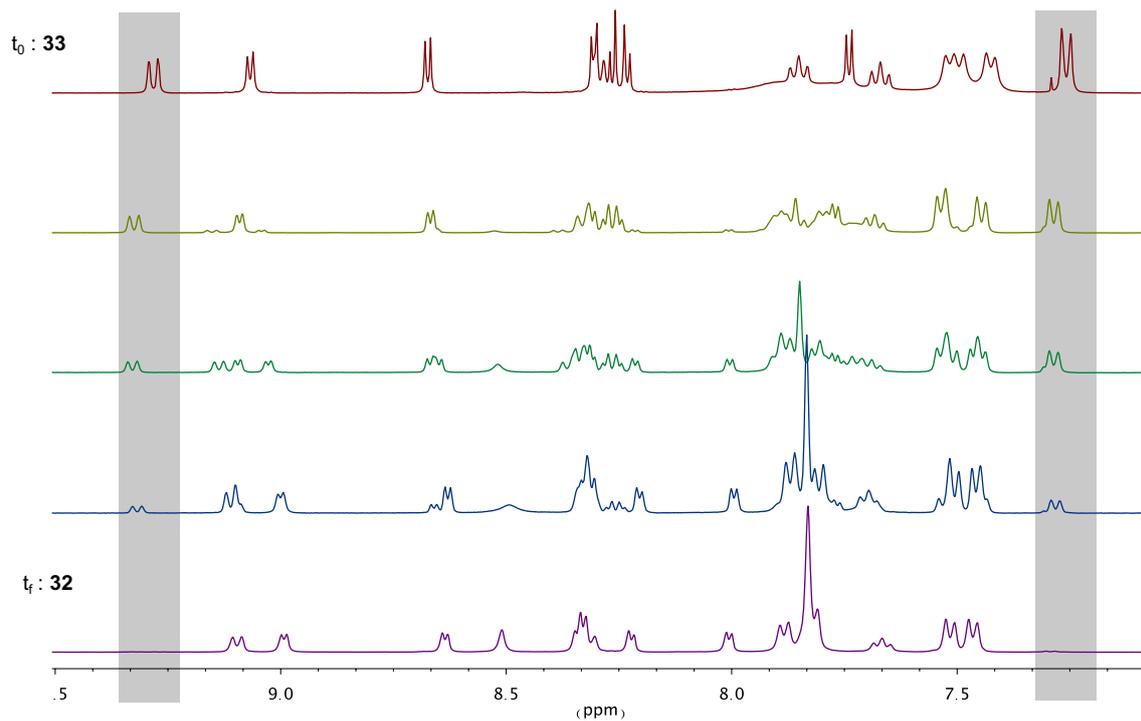


Figure 56. Suivi de l'isomérisation du dimère **33** par RMN ¹H. L'échantillon est progressivement chauffé jusqu'à 75 °C sur 2 heures. Zone aromatique.

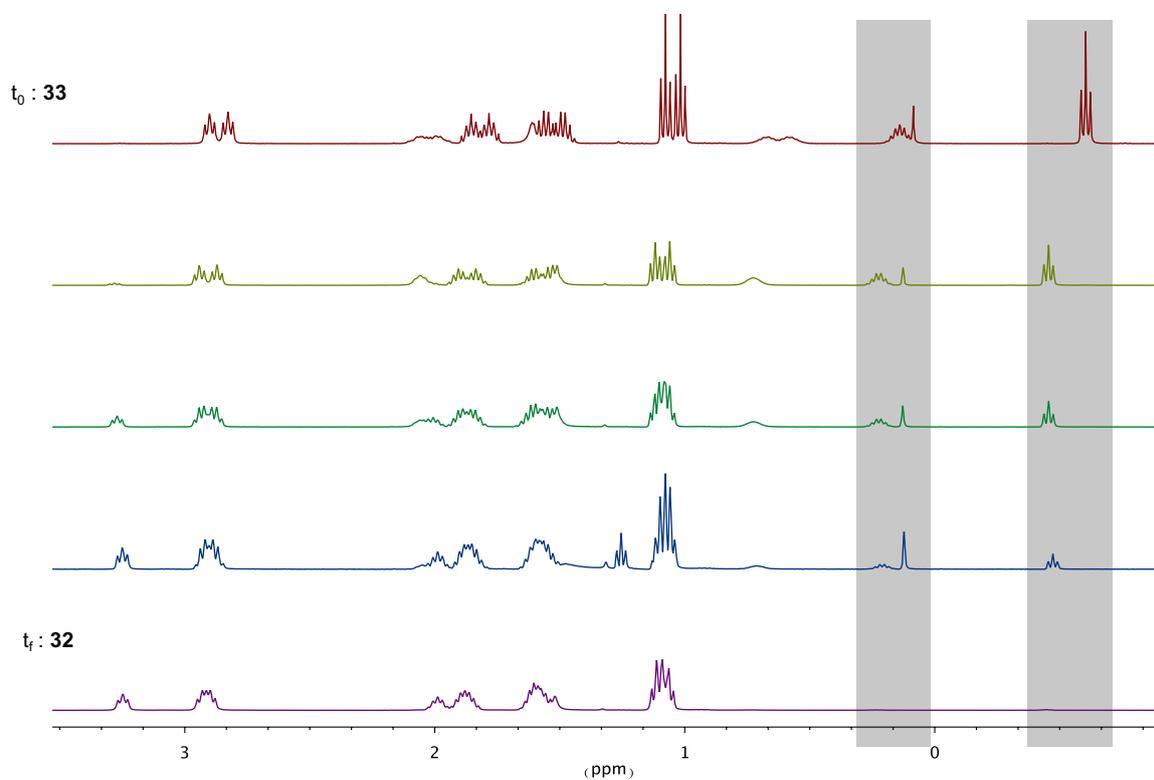


Figure 57. Suivi de l'isomérisation du dimère **33** par RMN ¹H. L'échantillon est progressivement chauffé jusqu'à 75 °C sur 2 heures. Zone aliphatique.

Une étude plus qualitative a aussi montré que le composé s'isomérisait plus rapidement dans le 1,2-dichloroéthane que dans le toluène. Cela laisse donc penser que c'est principalement la polarité du solvant qui régit cette transformation.

Le complexe *cis* se différencie entre autres par des signaux plus blindés par rapport au dimère *trans*. On note par exemple la présence de signaux aryles vers 7,2 ppm et des terminaisons de la chaîne butyle en dessous de 0 ppm. Ce complexe est de géométrie carré plan, mais en raison de la taille des substituants (4-*n*-butylphényle) à proximité des sites de coordination, ce dimère est chiral. Par conséquent, pour ces substituants (**Fig. 55**), les deux protons CH₂ sont diastéréotopiques et on observe des déplacements chimiques différents. Cela est mis en évidence dans le spectre COSY du dimère **33** puisqu'il permet de montrer les différents couplages qui existent (**Fig. 58**).

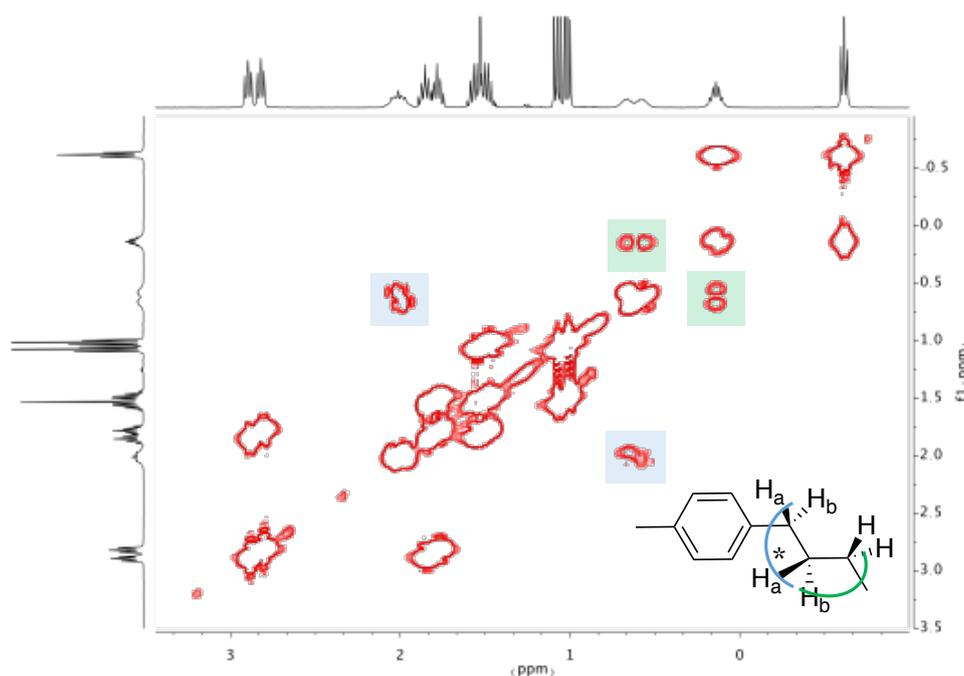


Figure 58. Spectre COSY du dimère **33**. Mise en évidence de la différenciation des signaux alkyle par la présence de plusieurs couplages.

III. Synthèse de monomères complexés en périphérie -M(acac).

Les porphyrines de nickel(II) métallées en périphérie avec du palladium(II) ou du platine(II) ont ensuite été préparées (groupement 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle en *meso*). A priori, ces espèces présentent à la fois les propriétés des monomères libres et celles des sous-unités contenues dans les dimères.

III.1. Synthèse des complexes –Pd(acac)

Pour rappel, des monomères d'énaminocétone complexés en périphérie par un groupement -Pd(acac) avaient déjà été synthétisés. Ceci ont pu être obtenus par réaction à chaud des porphyrines libres avec un excès de Pd(acac)₂.^{88,93}

L'emploi de porphyrines métallées en périphérie étant nécessaire pour pouvoir préparer des assemblages plus grands, (cf Chapitre II), une méthode permettant d'obtenir ces composés de façon plus efficace a été mise au point. La technique initialement utilisée est relativement onéreuse (réaction avec ~10 équivalents de sel de palladium) et dans ce cas, la formation de dimère, indésirable, est presque inévitable. A cette fin, une nouvelle voie employant le dimère de palladium [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ **34** a été exploitée (Fig. 59).⁹⁵

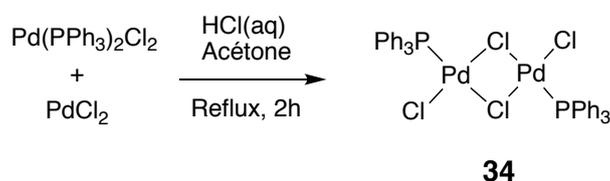


Figure 59. Préparation du dimère dinucléaire de palladium [Pd(PPh₃)₂Cl]₂.

La réaction avec ce composé permet de favoriser la formation d'un complexe hétéroleptique de palladium. Plusieurs groupes dont ceux de W. Beck et P. Braunstein l'ont employé sur des ligands similaires au groupement énamino-cétone (Fig. 60).^{96,97}

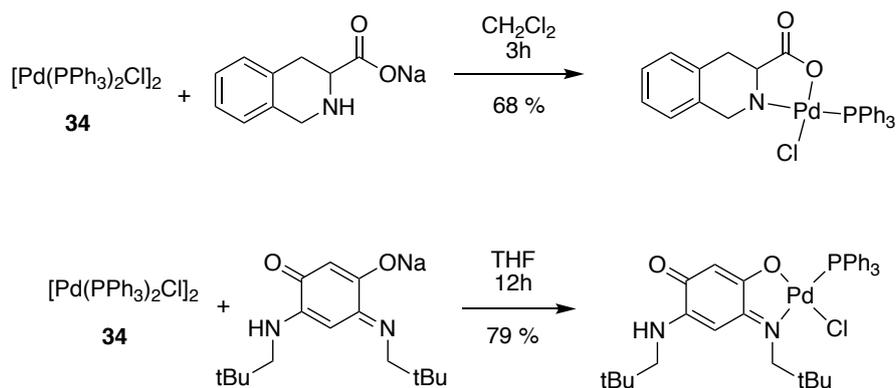


Figure 60. Exemples de complexation de ligand avec le dimère de palladium **34**.

Les composés formés peuvent alors être utilisés comme intermédiaire pour obtenir le complexe -Pd(acac).

Par réaction des monomères **24** et **25** avec un peu plus d'un demi-équivalent du complexe **34** en milieu basique, les composés métallés en périphérie avec un groupement $-\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ **35** et **36** ont pu être obtenus de façon quasi-quantitative (**Fig. 61**).

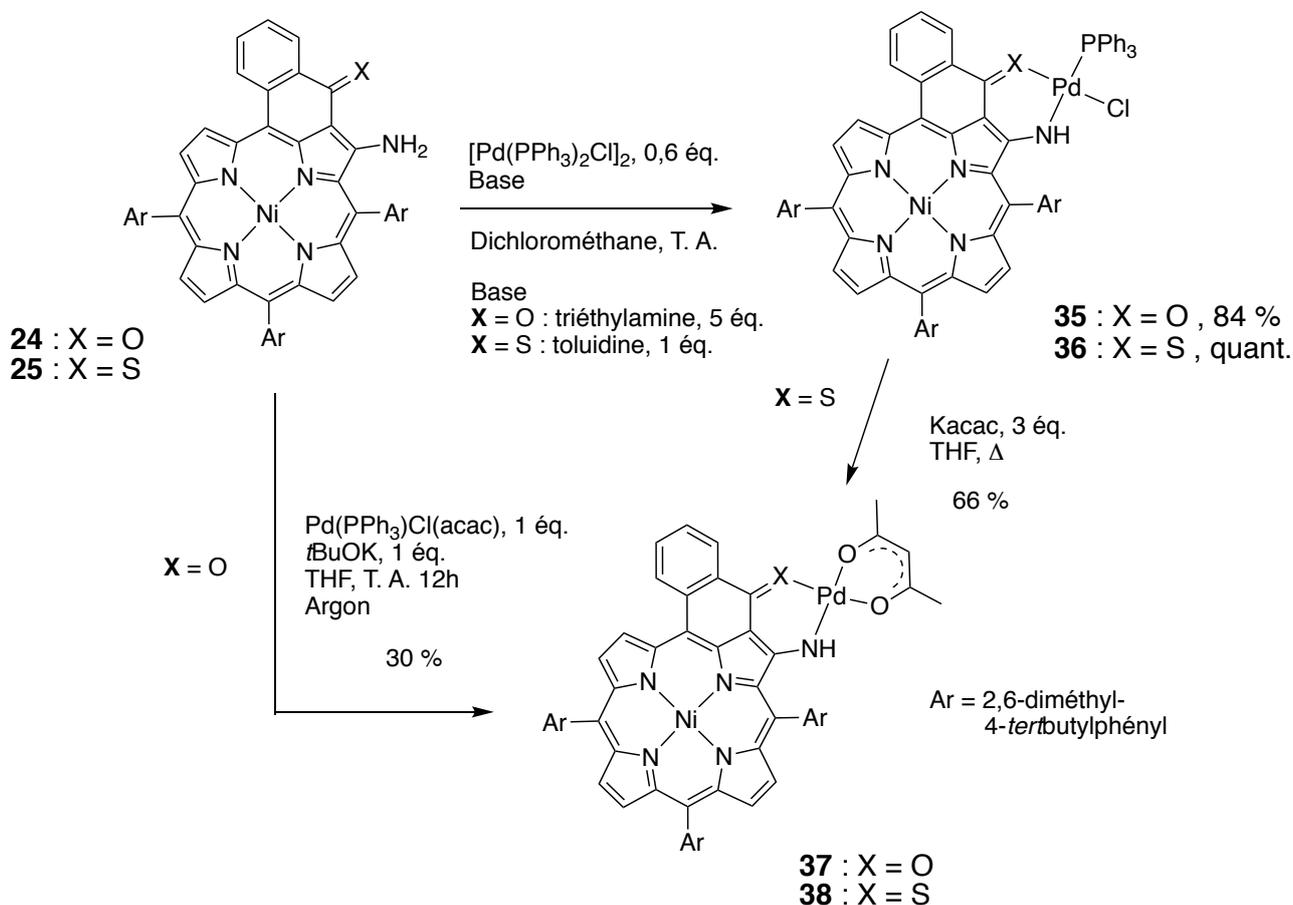


Figure 61. Métallation en périphérie des monomères **24** et **25** et transformation de l'énaminothiocétone complexée $-\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ **36** en porphyrine complexée $-\text{Pd}(\text{acac})$ **38**.

La formation de ces molécules se caractérise notamment par l'apparition d'un signal en RMN du ^{31}P aux alentours de 25 ppm et de signaux aromatiques supplémentaires liés au groupement triphénylphosphine. On peut aussi remarquer que les protons du phényle cyclisé adjacent au site de coordination sont plus blindés que dans le cas des autres complexes.

Un spectre NOESY assez résolu a pu être obtenu pour le complexe d'énaminocétoporphyrine **35** et celui-ci laisse apparaître que le groupement PPh_3 est en position *trans* par rapport à l'azote dans le complexe. Une proximité spatiale entre les protons du phényle cyclisé et les protons portés par le groupement triphénylphosphine est observée (**Fig. 62**). D'autres analyses faites sur ce type de complexe confirment cette déduction (cf Chapitre II).

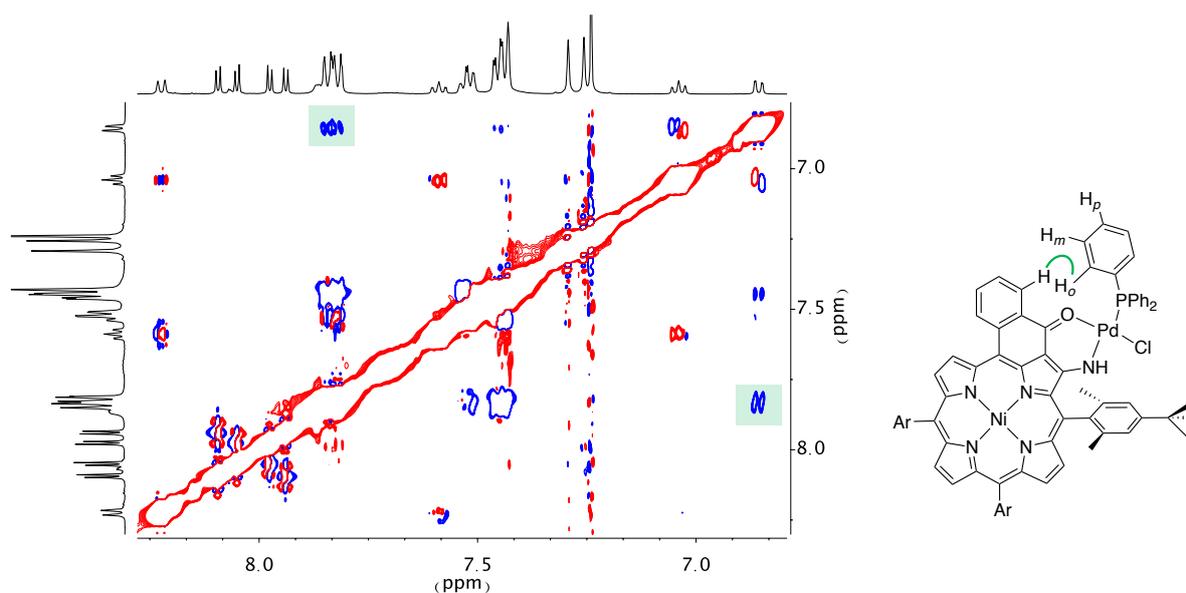


Figure 62. Spectre NOESY du monomère **35**. Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupement phényle cyclisé et ceux de la triphénylphosphine.

Il n'a pas été nécessaire de former un intermédiaire déprotoné pour cette réaction et les rendements ont été plus importants que ceux obtenus avec les exemples initialement présentés.

Le groupement acétylacétonate a ensuite introduit par réaction avec de l'acétylacétonate de potassium à chaud dans le tétrahydrofurane dans le cas de l'énaminothiocétone **36**. Le complexe -Pd(acac) **37** lui a été obtenu par complexation directe de l'énaminocétone **24** avec du Pd(PPh₃)Cl(acac) avec un rendement de 30 %. Cette dernière réaction a été accompagnée de la formation conjointe du dimère de porphyrines de nickel(II) **28** et du monomère comportant un groupement -Pd(PPh₃)Cl **35**.

III.2. Synthèse des complexes -Pt(acac)

De nouvelles méthodes ont dû être employées pour la synthèse de porphyrines métallés avec le groupement -Pt(acac).

Les monomères complexés par un groupement -Pt(PPh₃)Cl ont pu être préparés d'une façon similaire à celle utilisée dans le cas du palladium. Par contre, le ligand acétylacétonate n'a pas pu être introduit à partir de ces composés dans ce cas-ci (**Fig. 63**).

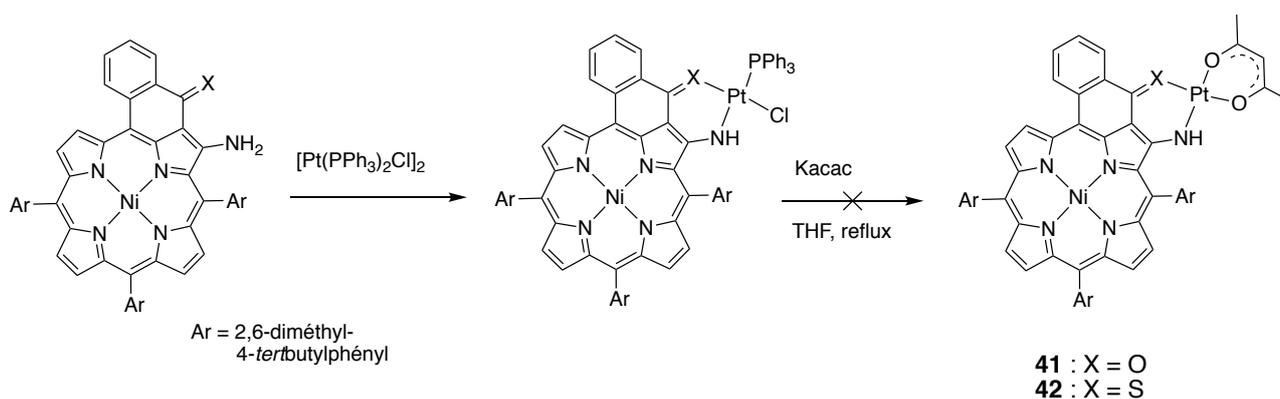


Figure 63. Tentative de formation des monomères complexés -Pt(acac) par l'intermédiaire de porphyrines complexées -Pt(PPh₃)Cl.

Dans la littérature, on trouve de nombreux exemples de synthèse de complexes hétéroleptiques de platine(II) comportant un ligand acétylacétonate. Ces composés ont des propriétés de luminescence très intéressantes.⁹⁸ Une des méthodes les plus employées consiste à faire réagir un complexe dinucléaire de platine(II) ponté par des ions chlorure avec le ligand acétylacétonate (**Fig. 64**).^{99,100} Les conditions nécessaires pour obtenir de telles espèces étant assez spécifiques aux composés employés avec cette méthode, cette voie a été délaissée rapidement car trop contraignante.

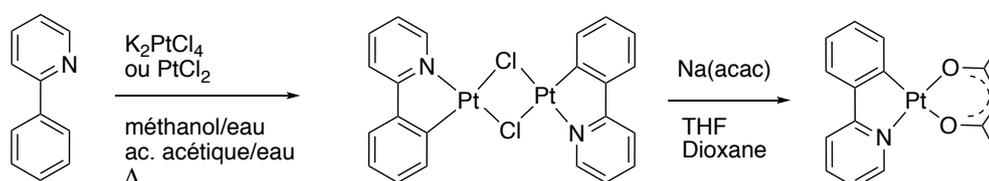


Figure 64. Voie de synthèse utilisée pour former les complexes -Pt(acac) présents dans la littérature (illustré ici avec un ligand phénylpyridine).

Un complexe -Pt(acac) a finalement pu être obtenu pour l'énaminothiocétone par échange de ligand depuis un complexe -Pt(DMSO)Cl, par réaction avec de l'acétylacétonate de potassium. Ce type de complexe a pu être formé pour l'énamino- et l'énaminothiocétone par réaction avec du KPt(DMSO)Cl₃ dans le THF en milieu basique (**Fig. 65**).¹⁰¹ Les signatures en RMN ¹H des complexes -Pt(DMSO)Cl formés pour ces porphyrines sont très similaires (**Fig. 66**). Le spectre NOESY met en évidence une proximité spatiale entre les groupements méthyles du DMSO et les signaux du phényle cyclisé (**Fig. 67**). Cela suggère que l'atome de soufre est en position *trans* par rapport à l'azote du groupement chélatant dans ces complexes.

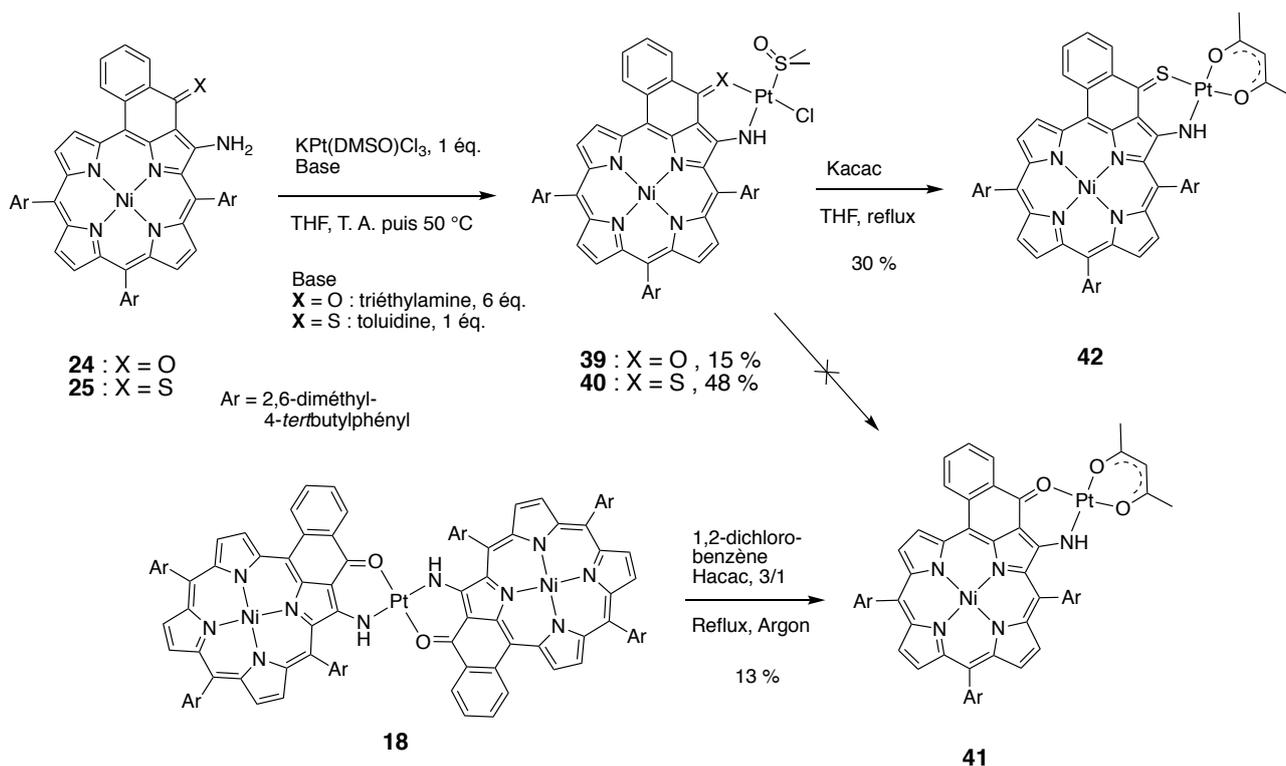


Figure 65. Synth\u00e8se des monom\u00e8res complex\u00e9s -Pt(acac).

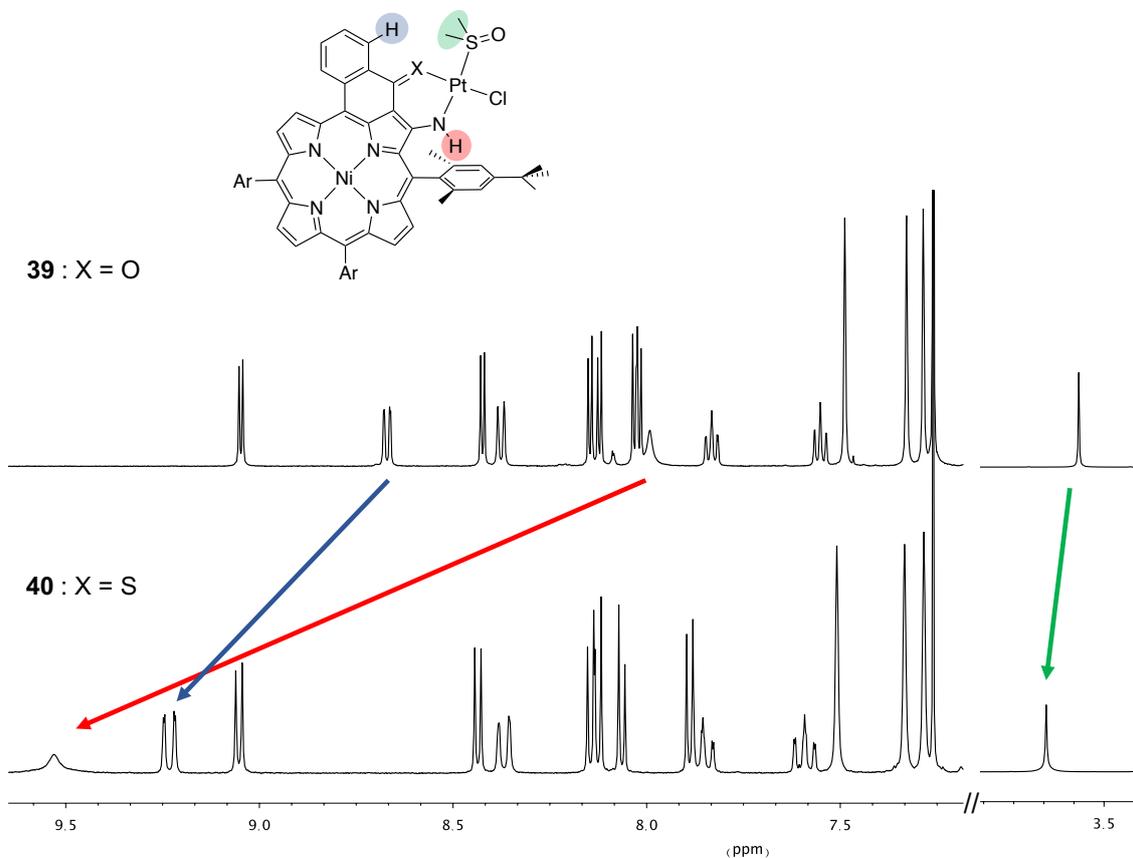


Figure 66. Comparaison des spectres ^1H des porphyrines **39** et **40**. D\u00e9placement du signal NH (en rouge) et d'un proton du groupement ph\u00e9nyle cyclis\u00e9 (en bleu) avec le complexe d'\u00e9naminothioc\u00e9tone

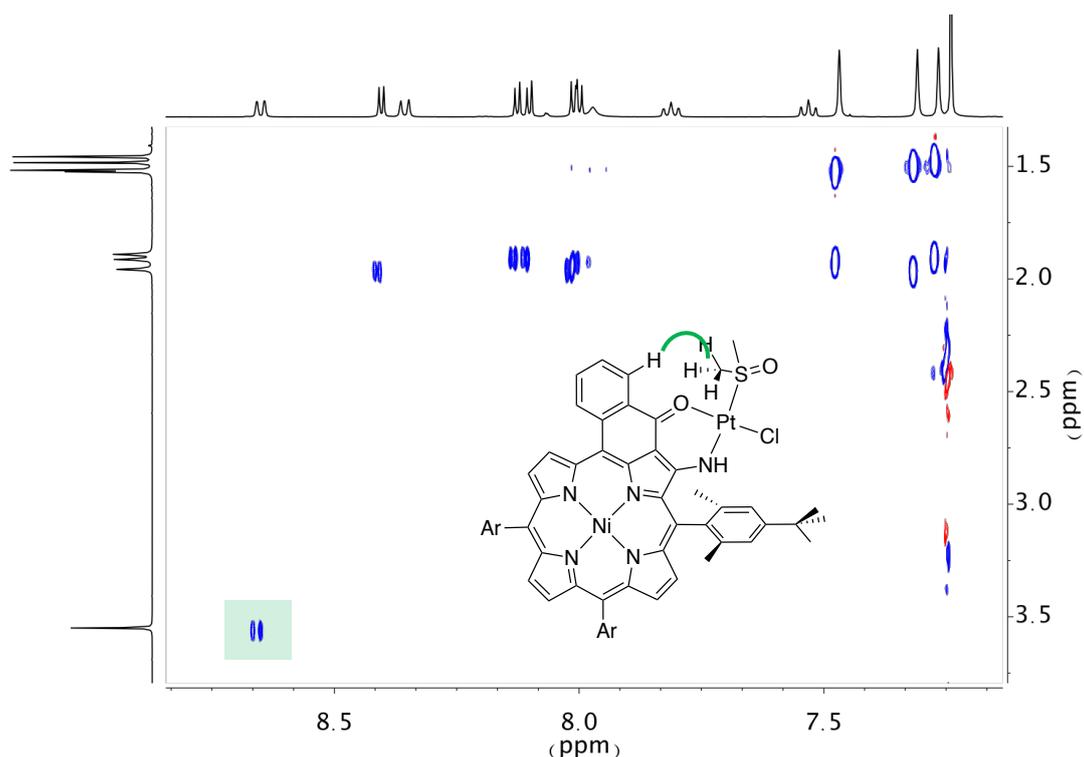


Figure 67. Spectre NOESY de la porphyrine **39**. Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupements phényle cyclisé et ceux du DMSO.

Le complexe -Pt(acac) n'a pas pu être formé pour l'énaminocétone par cette méthode. Il a été montré que la réaction du Pt(acac)(DMSO)Cl **43b** avec l'acétylacétonate de potassium donne lieu à la formation d'un complexe Pt(acac- κ -C³) **43c** (Fig. 68), et non du complexe bis-acac.^{101,102} Le faible effet *trans* généré par le groupement acétylacétonate dans le complexe initial ne permet pas de rendre la molécule de DMSO assez labile. Avec le groupement énamino-cétone, on peut imaginer la formation d'un complexe analogue.

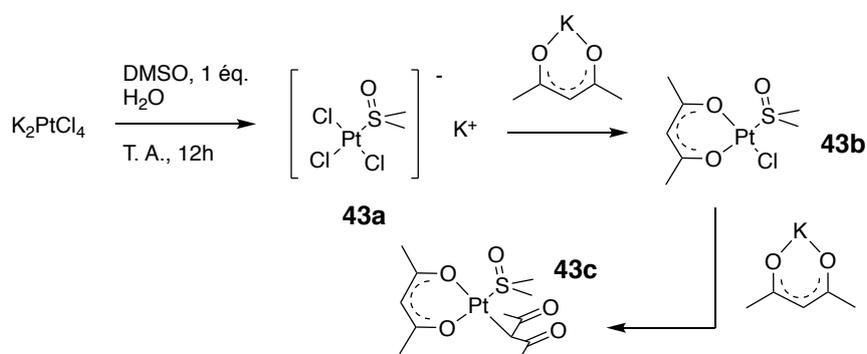


Figure 68. Réactivité des différents complexes de platine(II) utilisés.

Pour contourner ce problème, la réaction de la porphyrine avec du Pt(acac)(DMSO)Cl a également été essayée (**Fig. 69**). Le composé n'a pas été obtenu mais il a été intéressant de voir que dans ce cas-là, le complexe d'énaminocétone (N-O)-Pt(DMSO)Cl était obtenu à la fois sous forme *trans* (**39**) et sous forme *cis* (**44**). Le spectre RMN ^1H de l'isomère *cis* est alors légèrement différent que celui de l'isomère *trans*, alors que le spectre UV-visible et le spectre de masse restent les mêmes (*vide infra*).

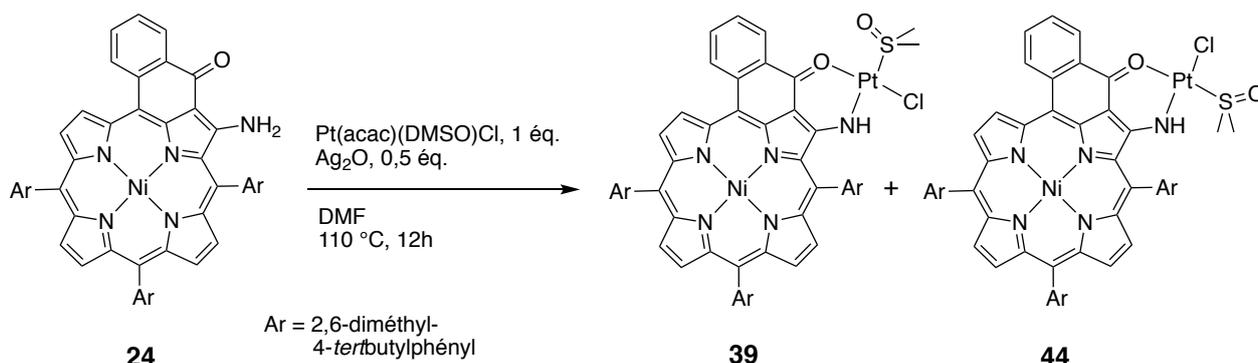


Figure 69. Formation de la porphyrine complexée -Pt(DMSO)Cl d'isomérisie *cis*.

Finalement, la porphyrine (N-O)-Pt(acac) **41** a pu être obtenue par agitation à reflux dans un mélange acétylacétone/1,2-dichlorobenzène du dimère de platine(II) **18** mais avec un très faible rendement.

III.3. Caractérisations physico-chimiques

III.3.a) Etude par spectroscopie RMN ^1H

La formation des monomères complexés par le groupement -M(acac) est caractérisée par l'apparition de deux signaux intégrant pour 3 protons aux alentours de 2 ppm et d'un signal intégrant pour un proton vers 5,5 ppm. Il est intéressant de voir que l'écart entre ces deux signaux CH_3 du ligand acétylacétone est plus grand dans le cas des composés oxygénés que pour les composés soufrés (**Fig. 70**, **71** et **Tab. 10**).

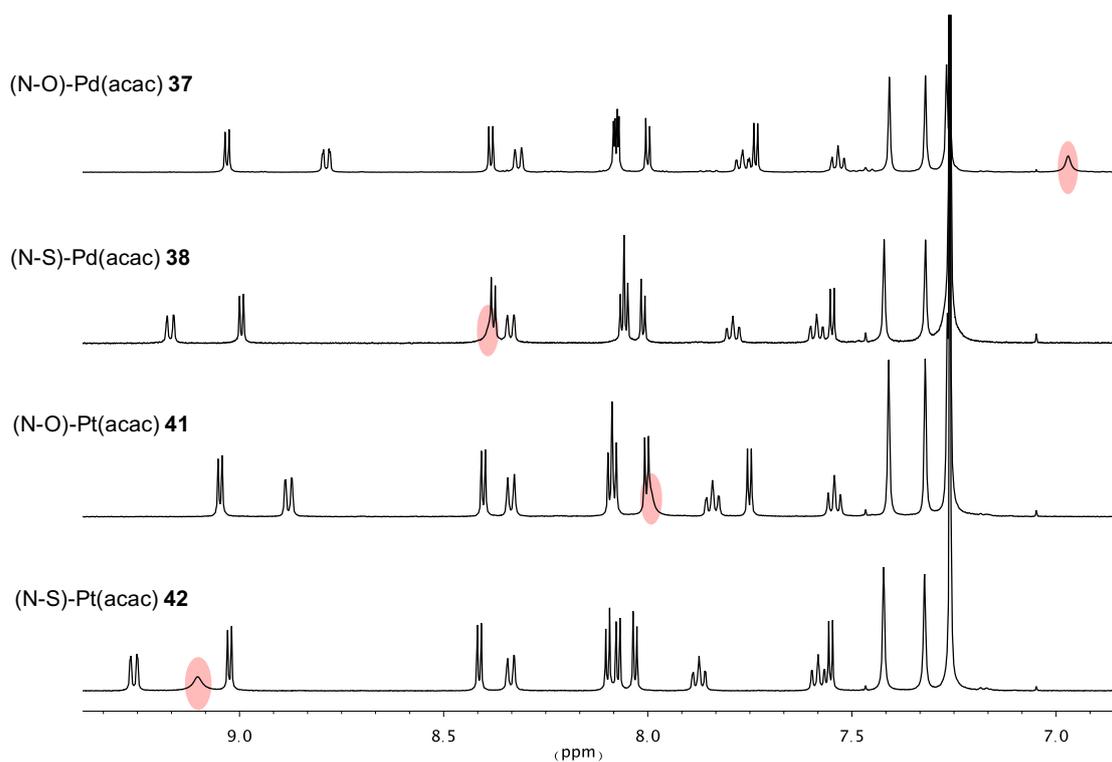


Figure 70. Comparaison des spectres RMN ^1H des porphyrines complexées en périphérie par un groupement $-\text{M}(\text{acac})$. Zone aromatique.

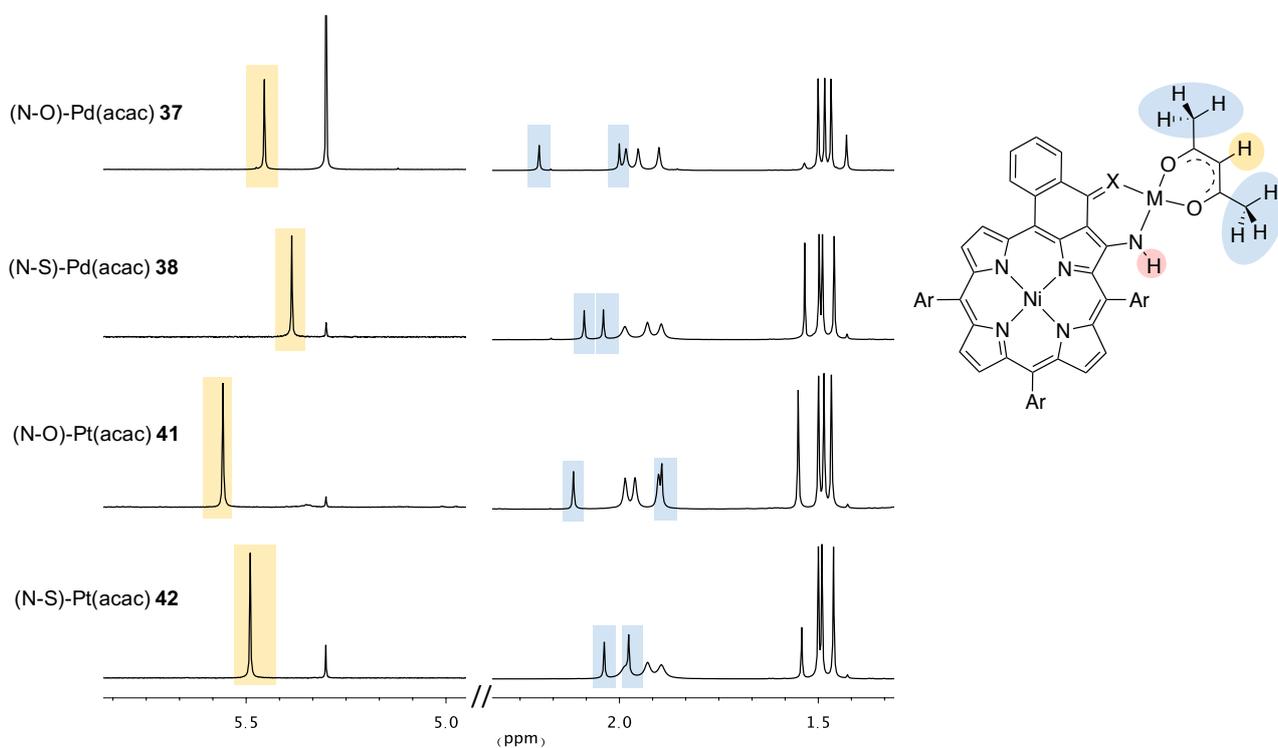


Figure 71. Comparaison des spectres RMN ^1H des porphyrines complexées en périphérie par un groupement $-\text{M}(\text{acac})$.

Tableau 10. Déplacement chimique en ppm des signaux NH et CH et CH₃ du groupement acétylacétonate dans les monomères complexés -M(acac).

Signal	NH	CH	CH ₃	$\Delta(\delta(\text{CH}_3))$
(N-O)-Pd(acac) 37	6,97	5,45	2,20 et 2,00	0,20
(N-S)-Pd(acac) 38	8,39	5,39	2,09 et 2,04	0,05
(N-O)-Pt(acac) 41	7,99	5,56	2,12 et 1,89	0,23
(N-S)-Pt(acac) 42	9,10	5,49	2,04 et 1,98	0,06

Le déplacement chimique des signaux liés aux groupements NH est systématiquement plus faible que dans les dimères pour chaque type de complexe (métal-chalcogène), les effets de champs générés par le groupement acétylacétonate étant beaucoup moins important que ceux des porphyrines. Il est cependant intéressant de noter que le signal obtenu pour l'énaminothiocétone complexée avec du palladium(II) ((N-S)-Pd(acac) **38**) est maintenant plus haut que celui de l'énaminocétone lorsqu'elle est complexée par du platine(II) ((N-O)-Pt(acac) **41**), ce qui n'était pas le cas dans les dimères.

III.3.b) Spectroscopie électronique

Une des observations majeures tirée de l'analyse des spectres d'absorption électronique des porphyrines métallées en périphérie fût de voir que les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction des différents complexes n'étaient pas très différents entre les porphyrines de même type (énaminocétone ou énaminothiocétone) (**Tab. 11 et 12, Fig. 72 et 73**).

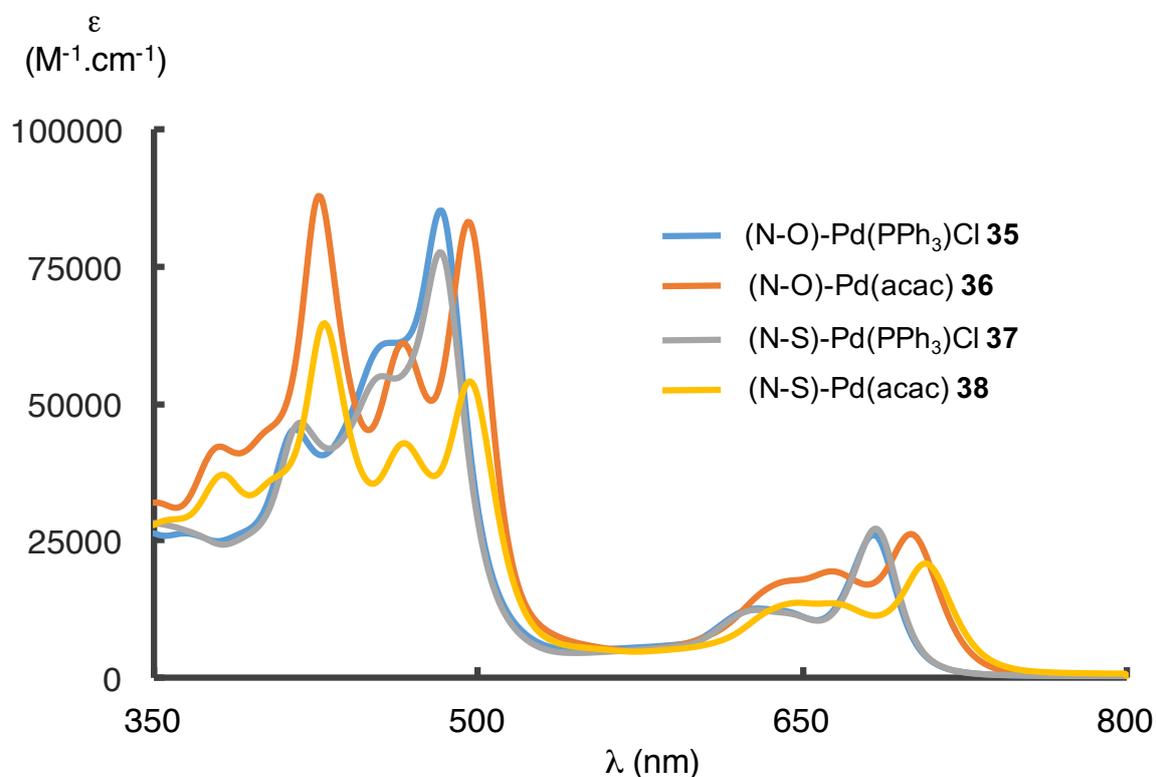
Cette tendance n'est cependant plus trop suivie pour les porphyrines complexées -Pt(DMSO)Cl **39, 44 et 40** puisque par comparaison avec les unités complexées -Pt(acac), les bandes Q sont déplacées vers le bleu d'environ 10 nm dans le cas des énaminocétone et de 12 nm dans le cas des énaminothiocétone. A titre de comparaison, des différences de seulement quelques nanomètres sont observées entre les porphyrines complexées au palladium(II) (1 nm entre et (N-O)-Pd(PPh₃)Cl **35** et (N-O)-Pd(acac) **37** et 3 nm entre (N-S)-Pd(PPh₃)Cl **36** et (N-S)-Pd(acac) **38**).

Tableau 11. Maxima d'absorption des porphyrines complexées en périphérie avec du palladium(II).

Composé	35 (N-O)- Pd(PPh ₃)Cl	37 (N-O)-Pd(acac)	36 (N-S)- Pd(PPh ₃)Cl	38 (N-S)-Pd(acac)
λ_{\max} en nm (ϵ en M ⁻¹ .cm ⁻¹)	683 (26000)	684 (27100)	704 (24700)	707 (20800)

Tableau 12. Maxima d'absorption des porphyrines complexées en périphérie avec du platine(II).

Composé	39 (N-O)- Pt(DMSO)Cl (<i>trans</i>)	44 (N-O)- Pt(DMSO)Cl (<i>cis</i>)	41 (N-O)- Pt(acac)	40 (N-S)- Pt(DMSO)Cl	42 (N-S)- Pt(acac)
λ_{\max} en nm (ϵ en M ⁻¹ .cm ⁻¹)	682 (22700)	681 (19300)	691 (31300)	700 (17300)	712 (23400)

**Figure 72.** Comparaison des spectres d'absorption électronique des porphyrines complexées en périphérie avec du palladium(II) **35**, **36**, **37** et **38**.

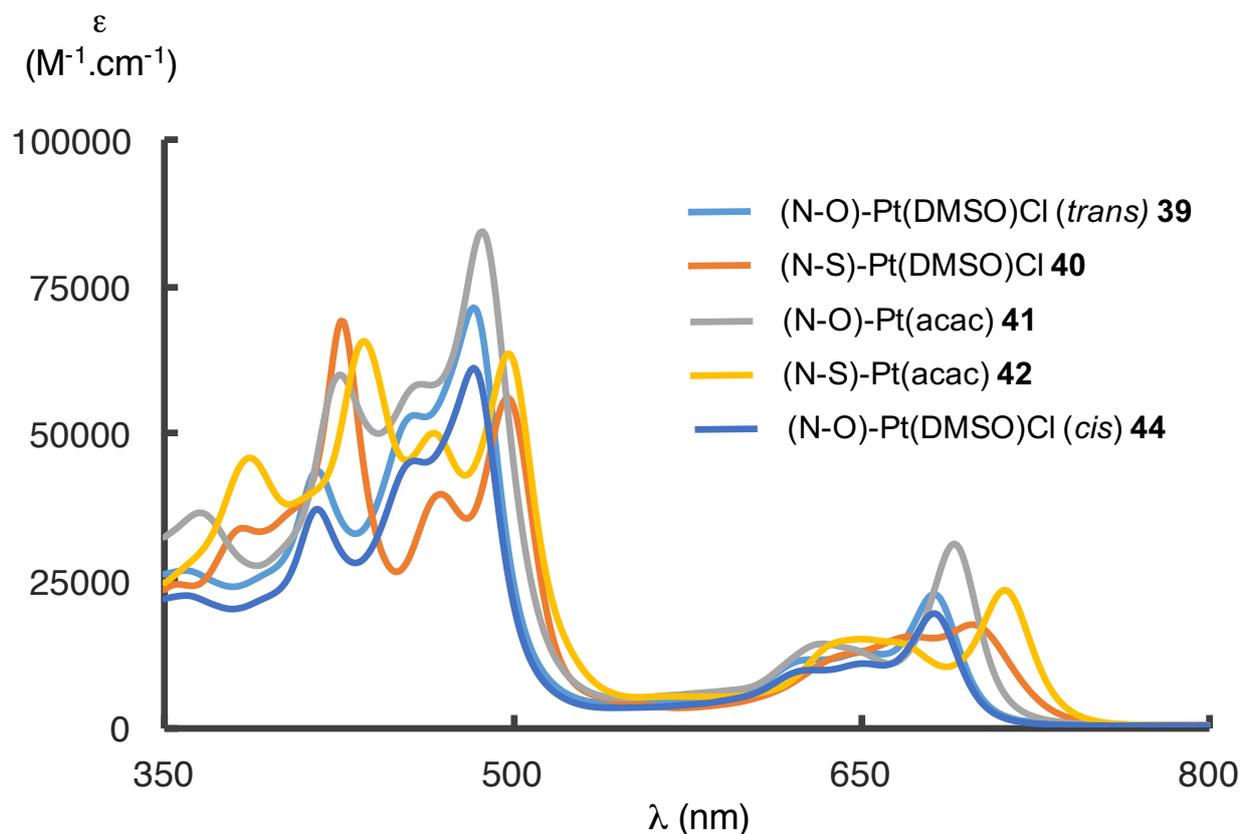


Figure 73. Comparaison des spectre d'absorption électronique des porphyrines complexées en périphérie avec du platine(II) **39**, **40**, **41**, **42** et **44**.

Comme cela avait déjà été observé précédemment, on voit que le système π des porphyrines est tout de même plus délocalisé que celui des monomères non-complexés.⁸⁸ Cela se traduit par un déplacement bathochrome des maxima d'absorption pour les monomères métallés en périphérie. On trouve pour les complexes d'énaminocétone un maximum d'absorption à environ 680 nm (651 nm pour le monomère libre **24**) et de 710 nm dans le cas des énaminothiocétone (692 nm pour le monomère libre **25**). Les coefficients d'extinction molaires ne sont cependant pas très modifiés par rapport aux monomères libres.

Il a alors été intéressant de voir que les effets d'augmentations de la délocalisation électronique sont beaucoup moins importants lors du passage des complexes de palladium(II) aux complexes de platine(II), par rapport à ceux mis en évidence dans les dimères. Alors que les maxima d'absorption des porphyrines étaient fortement déplacés vers le rouge lorsque l'ion palladium(II) central était remplacé par du platine(II), il n'en est pas de même dans le cas des monomères puisque des variations d'une dizaine de nanomètres seulement sont relevées entre les complexes de palladium(II) ou de platine(II) pour une même sous-unité (**Fig. 74**).

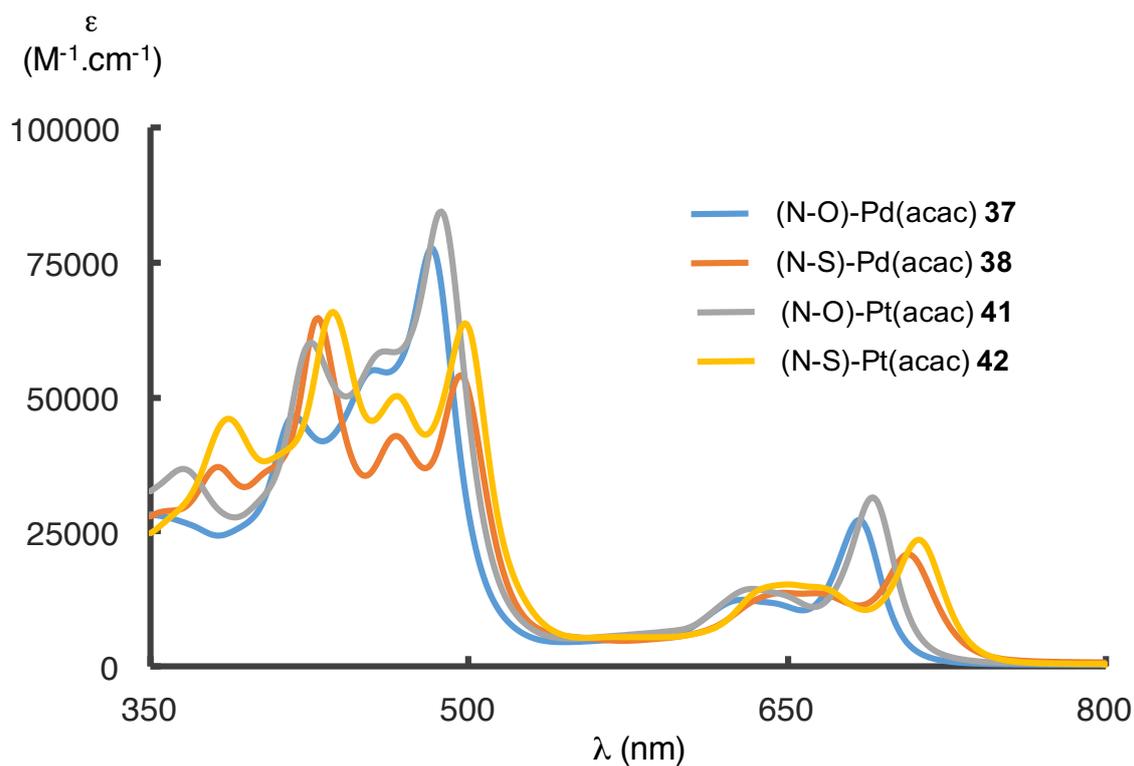


Figure 74. Comparaison des spectres électroniques des porphyrines complexées -M(acac) en périphérie, **37**, **38**, **41** et **42**.

Un constat similaire peut être fait en comparant les maxima d'absorption des porphyrines métallées directement en position *meso* développés par les groupes de D. P. Arnold ou A. Osuka (composés **45a-b** et **46a-b**, **Fig. 75**)¹⁰³⁻¹⁰⁵ avec ceux du dimère **I-31**⁶⁸ vu en introduction. Pour un même monomère de porphyrine, le spectre d'absorption électronique est quasiment identique pour n'importe quel métal complexé (**Tab. 13**).

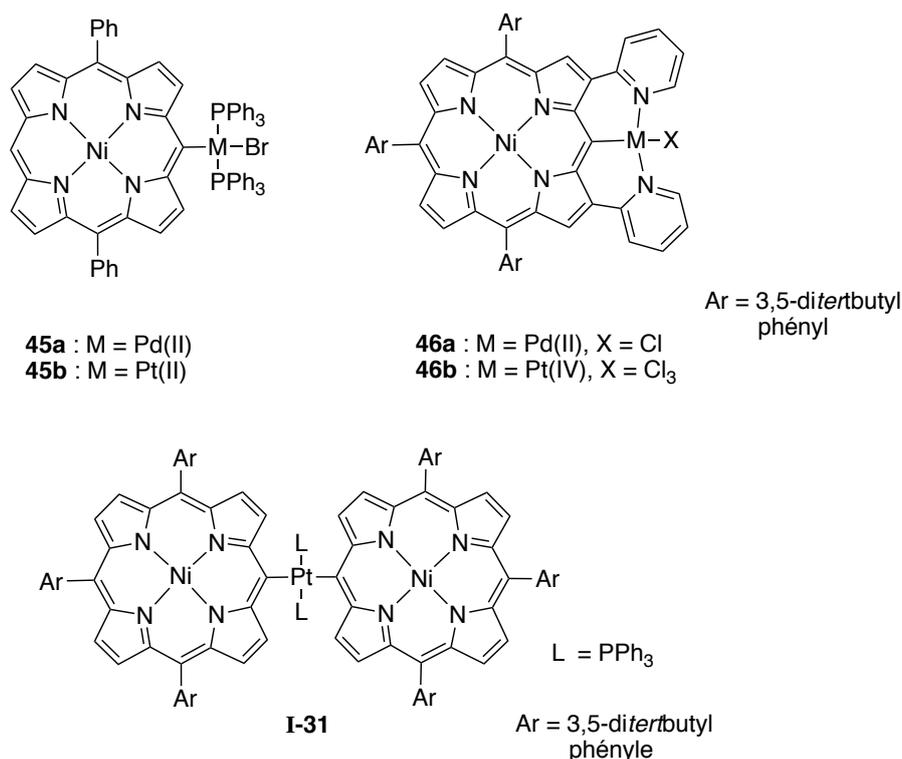


Figure 75. Porphyrines métallées en périphérie synthétisées par les groupes de D. P. Arnold et A. Osuka.

Tableau 13. Maxima d'absorption des bandes de Soret et des bandes Q des porphyrines **45a-b** et **46a-b**.

Composé	45a	45b	46a	46b	I-31
λ_{\max} (nm)	414, 553	415, 555	468, 608	467, 615	446, 591

Lorsqu'une deuxième porphyrine est ajoutée sur le métal de périphérie, le système π des porphyrines est très perturbé. Comme on le voit, les maxima d'absorption du dimère de porphyrines directement reliées aux positions *meso* à travers un ion platine(II) sont alors déplacées vers l'infrarouge par rapport aux porphyrines **45a** et **b**.

III.3.c) Electrochimie

En électrochimie, deux vagues d'oxydation et de réduction monoélectroniques successives sont obtenues pour les différents monomères. Cela est un comportement classique des porphyrines simples. Les différences de potentiels entre E_{ox1} et E_{red1} (gap électrochimique) suivent très justement l'énergie de transition de plus basse énergie relevée en spectroscopie électronique (gap optique) (**Tab. 14**).

Tableau 14. Potentiels électrochimiques mesurés pour les porphyrines complexées en périphérie - M(acac) exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc⁺ et band gap déterminé d'après les spectres d'absorption.

Composé	E _{red2}	E _{red1}	E _{ox1}	E _{ox2}	E _{ox1} -E _{red1}	Gap optique
(N-O)- Pd(acac) 37	-1,88 (1 e ⁻)	-1,48 (1 e ⁻)	0,34 (1 e ⁻)	0,78 (1 e ⁻)	1,82	1,81 eV
(N-S)- Pd(acac) 38	-1,76 (1 e ⁻)	-1,34 (1 e ⁻)	0,41 (1 e ⁻)	0,80 (1 e ⁻)	1,75	1,75 eV
(N-O)- Pt(acac) 41	-1,86 (1 e ⁻)	-1,41 (1 e ⁻)	0,37 (1 e ⁻)	0,79 (1 e ⁻)	1,78	1,79 eV
(N-S)- Pt(acac) 42	-1,52 (1 e ⁻)	-1,39 (1 e ⁻)	0,37 (1 e ⁻)	0,79 (1 e ⁻)	1,76	1,74 eV

On peut voir que les potentiels d'oxydation des monomères sont proches de ceux trouvés pour les dimères (**Fig. 76**). Les premiers potentiels d'oxydation des monomères sont situés entre les deux potentiels d'oxydation des dimères.

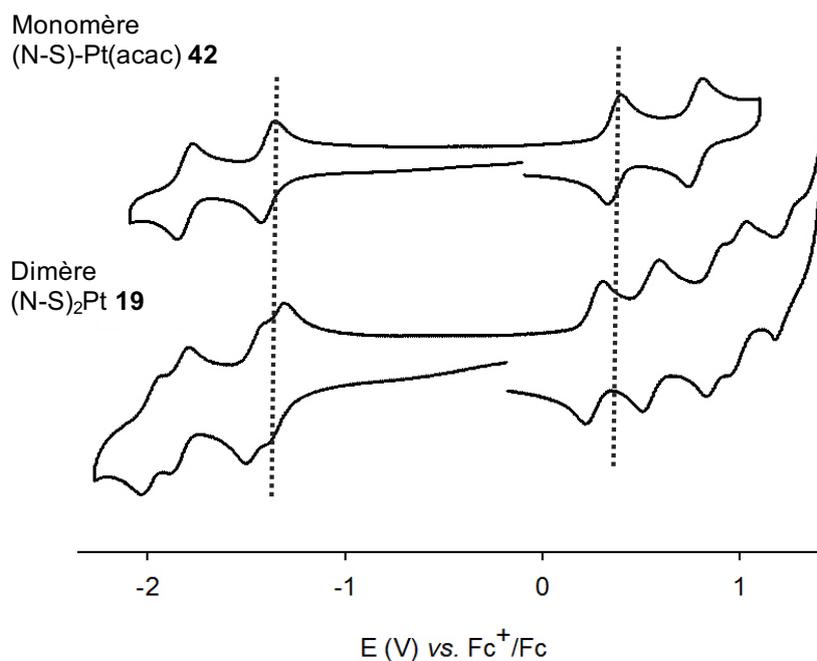


Figure 76. Comparaison des courbes obtenues en voltampérométrie cyclique pour le monomère (N-S)-Pt(acac) **42** et le dimère (N-S)₂Pt **19**.

Cette observation peut s'interpréter par une augmentation de la densité électronique dans la HOMO des molécules à cause du partage orbitaire avec le métal. Cela se traduit par une plus grande facilité à oxyder ces molécules par rapport au monomère libre. Le potentiel de réduction en revanche ne varie pas beaucoup entre les différentes espèces.

Les mesures faites en spectroélectrochimie laissent apparaître que les espèces oxydées ont un spectre électronique très similaire à ceux obtenus pour les dimères (**Fig. 77**).

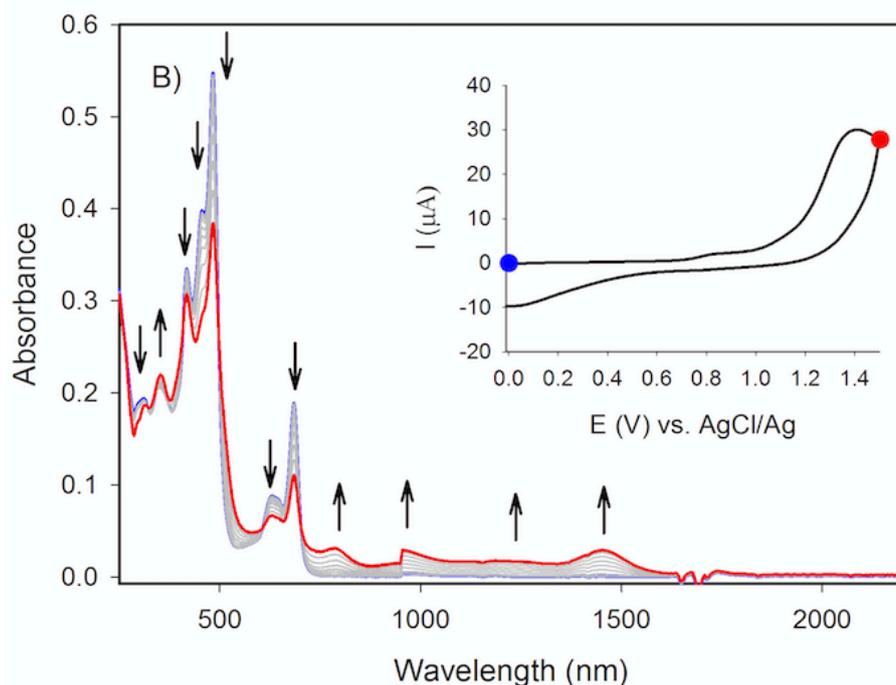


Figure 77. Variation du spectre d'absorption avec la première oxydation du monomère (N-O)-Pd(acac) **37**.

IV. Synthèse et étude photophysique des dyades connectées par des ions platine(II)

IV.1. Synthèse

Initialement, la dyade PdO-ZnH₂ **7c** a été obtenue par condensation statistique d'un équivalent de porphyrine de zinc(II) et de porphyrine base libre avec du palladium(II) (**Fig. 38**).⁸⁹ Cette stratégie n'a pas pu être utilisée dans le cas des dyades connectées par du platine(II), car dans les conditions réactionnelles utilisées pour introduire cet ion connecteur, les porphyrines base libre sont métallées par le platine(II).

Dans un premier temps, les homodimères de porphyrines de zinc(II) ont été préparés avec les énamino(thio)cétones comportant les groupements *meso* 3,5-ditertbutylphényle (voir partie II.1). Après traitement en milieu acide de ces molécules, on obtient des homodimères de porphyrines base libre. Une re-métallation partielle et statistique avec de l'acétate de zinc(II) permet ensuite d'obtenir, après purification par chromatographie, les dyades **48** et **50** comportant une porphyrine de zinc(II) connectée à une porphyrine base libre par du platine(II) (**Fig. 78**).

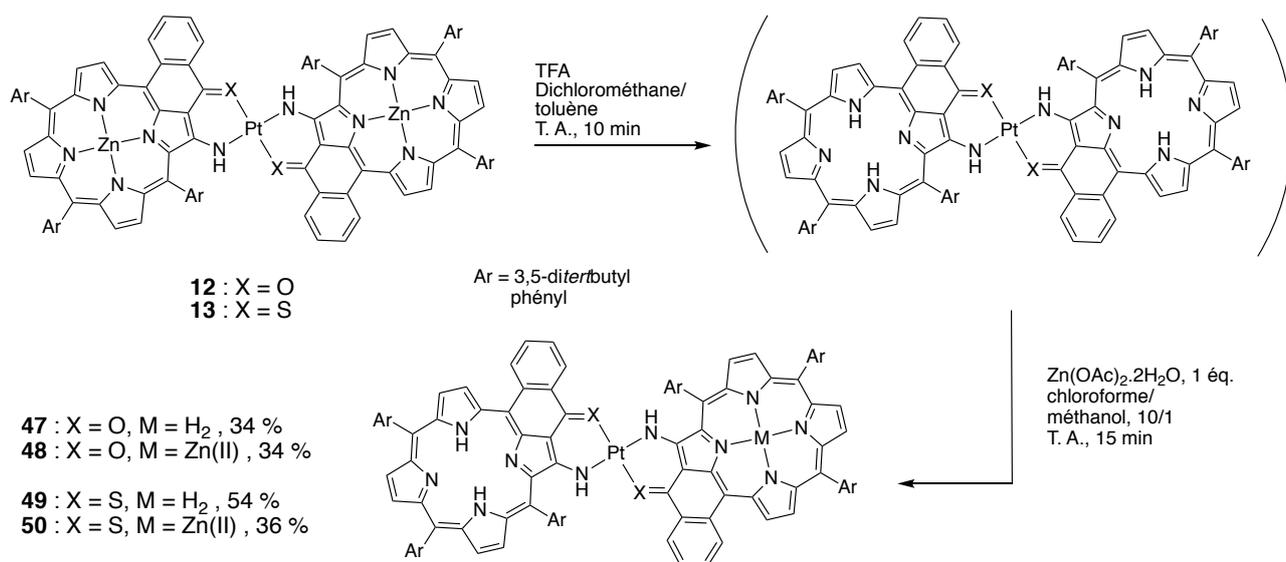


Figure 78. Synthèse des dyades **48** et **50**.

IV.2. Caractérisations

Les nouveaux homodimères et dyades **47**, **48**, **49** et **50** ont été caractérisés par spectroscopie de masse MALDI. En RMN 1H il est intéressant de voir que le spectre des dyades se superpose quasi parfaitement avec ceux des homodimères de porphyrine de zinc(II) et de porphyrines base libre combinés (**Fig. 79** et **80**).

On retrouve les signaux des protons NH à 9,19 et 9,30 ppm pour la dyade PtO-ZnH₂ **48** et à 9,20 et 9,30 ppm pour les homodimères de porphyrine de zinc(II) **13** et de porphyrines base libre **47** respectivement. Le même cas de figure est relevé pour la dyade PtS-ZnH₂ **50** avec des signaux NH à 9,74 et 9,82 ppm. Ces observations peuvent être faites pour quasiment tous les autres signaux des molécules.

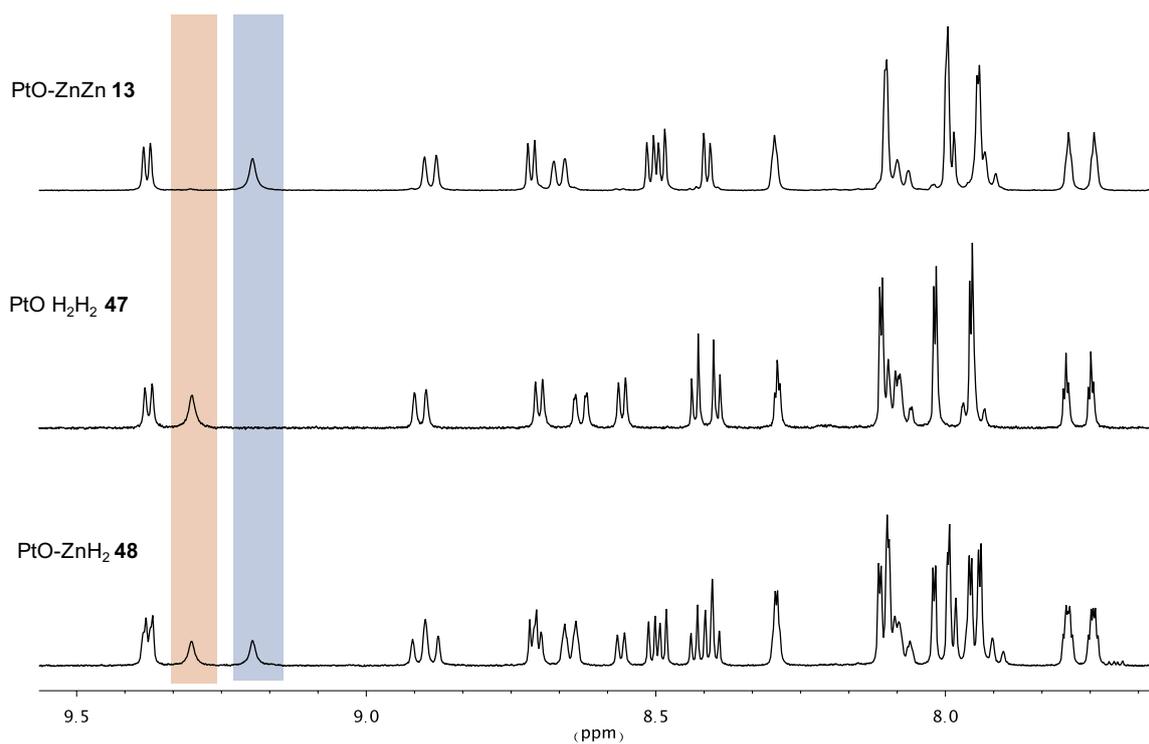


Figure 79. Comparaison des spectres RMN ^1H des homodimères d'énaminocétone **13** et **47** avec la dyade **48**.

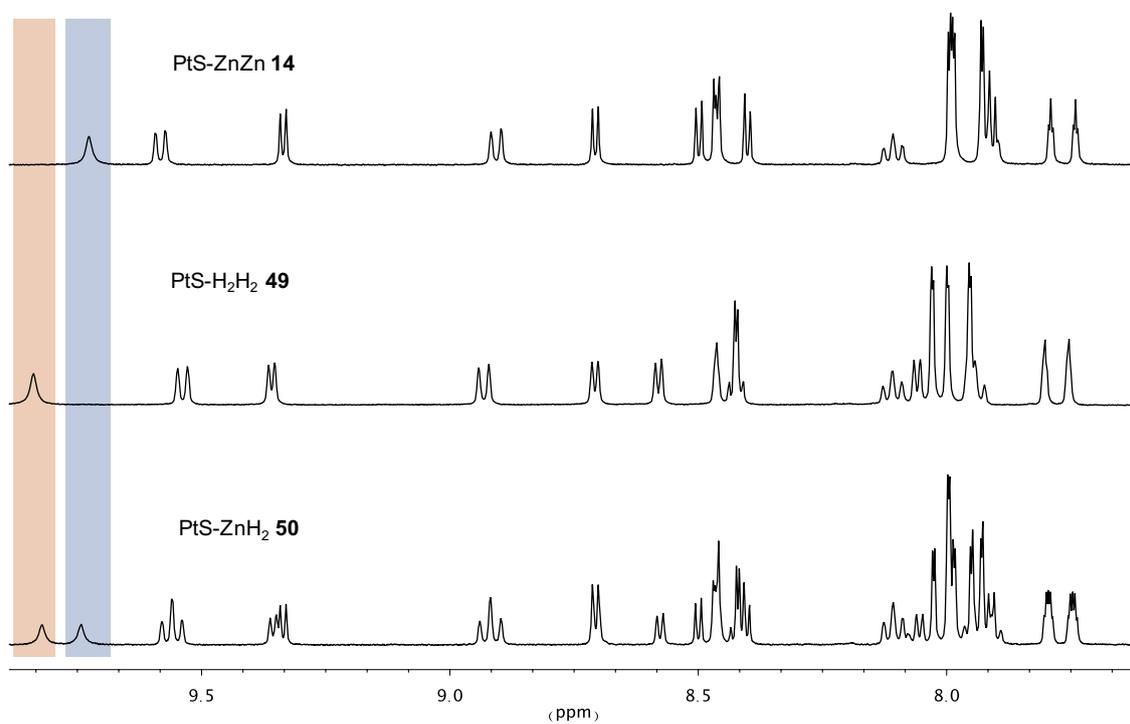


Figure 80. Comparaison des spectres RMN ^1H des homodimères d'énaminothiocétone **14** et **49** avec la dyade **50**.

Les propriétés électroniques des dyades sont très sensiblement équivalentes à celles des homodimères vus en **II** (**Tab. 15** et **16**). Une comparaison similaire à celle faite en RMN peut être menée en spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption de la dyade est presque totalement superposable au spectre résultant de la combinaison des spectres des deux homodimères associés (**Fig. 81** et **82**). Le cas des porphyrines soufrées est le plus représentatif.

Tableau 15. Maxima d'absorption des homodimères **13** et **47** et de la dyade **48**.

Composé	PtO-ZnZn 13	PtO-H ₂ H ₂ 47	PtO-ZnH ₂ 48
λ_{\max} (ϵ)	730 nm (50200 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	752 nm (46800 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	746 nm (46500 M ⁻¹ .cm ⁻¹)

Tableau 16. Maxima d'absorption des homodimères **14** et **49** et de la dyade **50**.

Composé	PtS-ZnZn 14	PtS-H ₂ H ₂ 49	PtS-ZnH ₂ 50
λ_{\max} (ϵ)	794 nm (24600 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	793 nm (15400 M ⁻¹ .cm ⁻¹)	793 nm (15800 M ⁻¹ .cm ⁻¹)

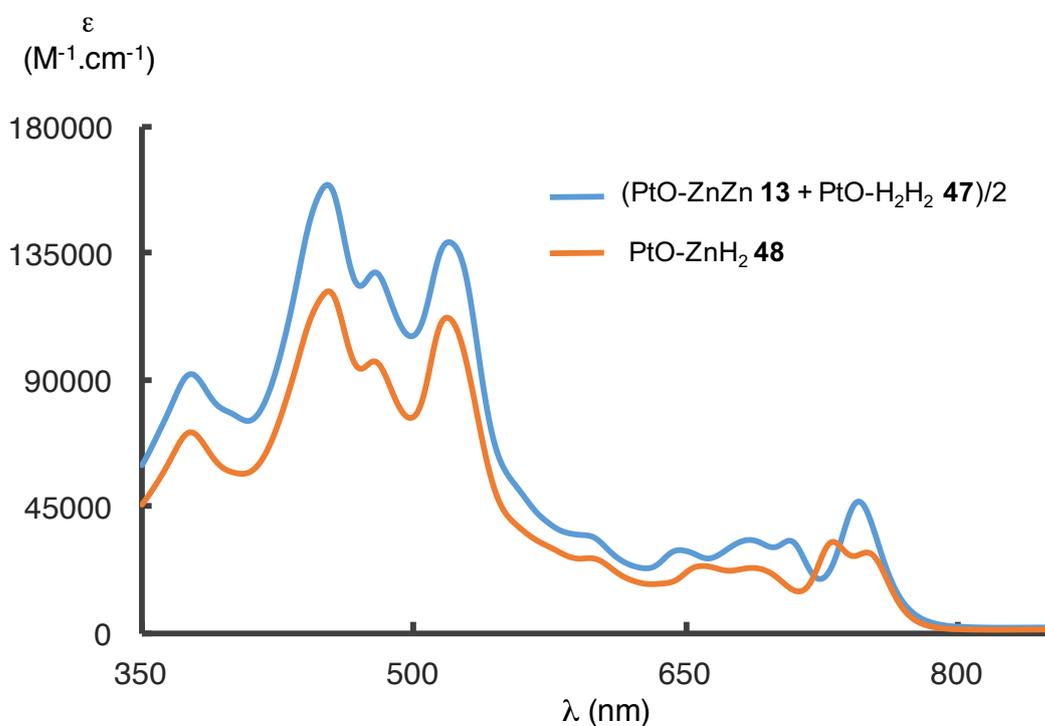


Figure 81. Comparaison de la combinaison des spectres d'absorption électronique des homodimères **13** et **47** avec le spectre de la dyade **48**.

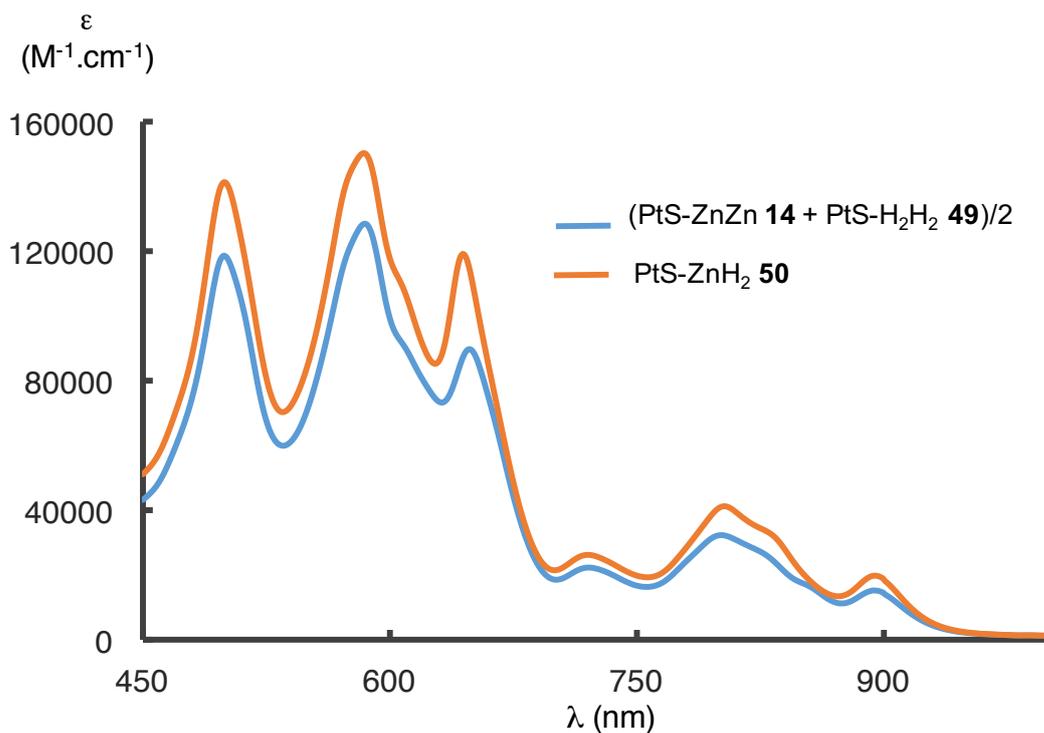


Figure 82. Comparaison de la combinaison des spectres d'absorption électronique des homodimères **14** et **49** avec le spectre de la dyade **50**.

IV.3. Etude des propriétés photophysiques

Les mêmes études photophysiques que celles faites précédemment pour les dimères et les dyades reliées par du palladium(II) ont été répétées pour les composés reliés par du platine(II).

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés pour les dyades et les homodimères dans le 2-MeTHF à température ambiante et à 77 K. Une bande de fluorescence d'une énergie légèrement inférieure à celle de la dernière bande Q des porphyrines et une bande de phosphorescence déplacées d'environ 150-200 nm sont observées pour les différents homodimères.

Les temps de vie de fluorescence de l'ordre de la picoseconde (ps) ont dû être déterminés par spectroscopie d'absorption transitoire ultra-rapide (**Tab. 17**), la méthode de mesure directe la plus rapide ayant une limite de détection située entre 10 et 14 ps (caméra Streak). Les rendements quantiques associés à ces bandes d'émission sont très faibles. Les temps de vie de phosphorescence de l'ordre de la centaine de nanosecondes ont été obtenus grâce à une instrumentation plus conventionnelle mais ne seront pas discutés ici.

Tableau 17. Temps de vie de fluorescence des différentes porphyrines dans les homodimères et les dyades liés par du platine(II).

Composé	PtO-ZnZn 13	PtO-H ₂ H ₂ 47	PtO-ZnH ₂ 48	PtS-ZnZn 14	PtS-H ₂ H ₂ 49	PtS-ZnH ₂ 50
$\tau_f(\text{Zn})$	0,8 ± 0,2 ps	/	105 ± 5 fs	0,18 ps	/	< 49 fs
$\tau_f(\text{H}_2)$	/	2,1 ± 0,4 ps	2,1 ± 0,4 ps	/	0,59 ps	Non acquis

Un transfert d'énergie entre la porphyrine de zinc(II) et la porphyrine base libre est déduit puisque le temps de vie de fluorescence de la porphyrine de zinc(II) est fortement diminué dans la dyade par rapport au temps de vie mesuré pour les homodimères de porphyrines de zinc(II). Cela se traduit également par une baisse d'intensité du signal de fluorescence de la porphyrine de zinc(II) dans la dyade par rapport à celle observée pour les homodimères.

Par comparaison avec les résultats déjà obtenus pour les dyades connectées par du palladium(II), le transfert d'énergie des porphyrines de zinc(II) vers les porphyrines base libre est nettement plus rapide dans les dyades comportant du platine(II) comme ion connecteur. Pour la dyade PtO-ZnH₂ **48**, le temps du transfert d'énergie est proche de celui mesuré pour les systèmes naturels⁸ et est estimé à environ 100 fs (**Tab. 18**). Pour la dyade PtS-ZnH₂ **50**, le temps de transfert est trop rapide pour pouvoir être mesuré (< 49 fs : impulsion laser).

Tableau 18. Comparaison des taux de transfert d'énergie ($k_{ET} = (1/\tau) - (1/\tau^0)$) avec le taux de participation des orbitales d du métal dans l'orbitale HOMO des dyades.

Dyade	PdO-ZnH ₂ 7c	PtO-ZnH ₂ 48	PtS-ZnH ₂ 50
% d _{xz} M(II)	4,6	11,2	13,5
$k_{ET}(\text{s}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$>15 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

On voit que la vitesse de transfert d'énergie et donc les interactions entre les porphyrines s'accroissent avec l'augmentation de la contribution des orbitales d_{xz} du métal dans la densité électronique (DFT) (**Tab. 18** et **Fig. 83**). La contribution du mécanisme de Dexter, qui fait intervenir les orbitales moléculaires, dans le transfert d'énergie entre les deux porphyrines serait alors plus importante.

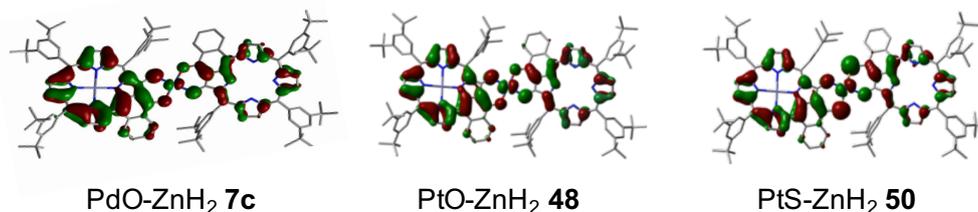


Figure 83. Orbitales HOMO des différentes dyades calculées par DFT. Augmentation croissante de la densité électronique autour du complexe avec l'augmentation de la taille des atomes.

La diminution du temps de vie de fluorescence avec l'augmentation de la taille des constituants des différents assemblages peut être corrélée avec l'augmentation du taux de croisement intersystème. En effet, l'effet d'atome lourd favorise la génération d'état triplet. Cela se traduit alors également par une baisse du rendement de transfert d'énergie en passant de la dyade PdO-ZnH₂ **7c**, à la dyade PtO-ZnH₂ **48** à la dyade PtS-ZnH₂ **50**.

Ces résultats ont fait l'objet de publications dans *Chemistry : A European Journal* et *Inorganic Chemistry*, où apparaissent également les travaux fait sur les homodimères de platine(II) vus plus haut (cf Publications et communications).

V. Conclusion

Les études physico-chimiques faites sur les nouveaux composés connectés par des ions platine(II) ont permis de mettre en évidence un accroissement de l'intensité des interactions électroniques entre les porphyrines par rapport à celles observées dans les assemblages au palladium(II). Ces interactions ont pu être caractérisées par spectroscopie d'absorption électronique et électrochimie dans le cas des homodimères de porphyrines de nickel(II) et par mesure du transfert d'énergie entre une porphyrine de zinc(II) et une porphyrine base libre dans le cas des dyades.

Plus les orbitales du métal sont grandes, plus le recouvrement orbitalaire avec le système π des porphyrines est important et plus les interactions sont fortes dans le systèmes multi-porphyriniques. Des interactions plus fortes ont également été observées pour les assemblages comportant des porphyrines souffrées. On peut donc associer l'accroissement de la communication entre les sous-unités au caractère mou des atomes impliqués dans la liaison de coordination (soufre et platine) par rapport aux atomes plus durs (oxygène et palladium). Nous avons cependant vu que les propriétés électroniques des monomères n'étaient pas très modifiées en fonction du complexe porté par les sous-unités.

CHAPITRE II : Synthèse d'oligomères en solution

I. Stratégies de synthèse	80
II. Synthèse des porphyrines de départ	82
II.1. Synthèse et caractérisation des porphyrines difonctionnalisées	82
II.2. Synthèse de la porphyrine de palladium(II) monofonctionnalisée et du dimère au palladium(II)	87
III. Formation d'assemblages contenant des unités difonctionnalisées.....	88
III.1. Synthèse d'un dimère monofonctionnalisé	88
III.2. Synthèse de dimères et de trimères homo- et hétérométalliques	90
III.3. Synthèse de tétramères	91
III.4. Caractérisations structurales	93
III.5. Formation d'autres composés	99
IV. Caractérisations physico-chimiques.....	102
IV.1. Spectroscopie UV-visible	102
IV.2. Photophysique.....	108
IV.3. Electrochimie	115
V. Conclusion	119

CHAPITRE II : Synthèse d'oligomères en solution

I. Stratégies de synthèse

A la suite des travaux ayant conduit à la formation des monoénaminocétones et de leurs dimères, des porphyrines comportant deux sites de coordination externes ont été préparées au laboratoire.^{106,107} Par complexation avec un métal cationique, la synthèse d'édifices comportant plus que deux unités porphyriniques peut alors être envisagée (**Fig. 84**).^{108,109}

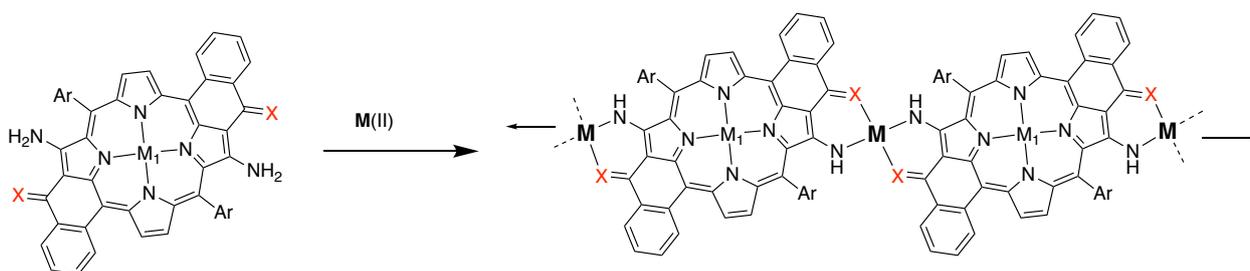


Figure 84. Synthèse d'oligomères de porphyrines par complexation d'une unité difonctionnalisée.

La principale difficulté rencontrée dans la préparation de ce type de composés est le contrôle de leur taille. Pour cela, il convient de judicieusement utiliser le site de coordination externe, celui-ci étant soit libre, soit métallé.

Ainsi, une méthode itérative de synthèse peut être envisagée. Une porphyrine monochélatée **A** mise en réaction avec une porphyrine difonctionnalisée libre **B** permet sélectivement d'obtenir un dimère **C** ayant encore un site libre et à un dimère **D** (**Fig. 85**). Le dimère **C** peut, après complexation externe, servir à poursuivre la synthèse vers des oligomères plus étendus.

Si l'on veut mieux contrôler la formation des intermédiaires, les sites de coordination de **B** doivent être différents. Cela a notamment été réalisé en thionant l'un des deux sites chélatant externes, par réaction statistique de la bis-énaminocétone avec le réactif de Lawesson.¹⁰⁷ La réaction de complexation pourra alors préférentiellement se faire entre les groupements soufrés et un ion métallique mou (**Fig. 86**).

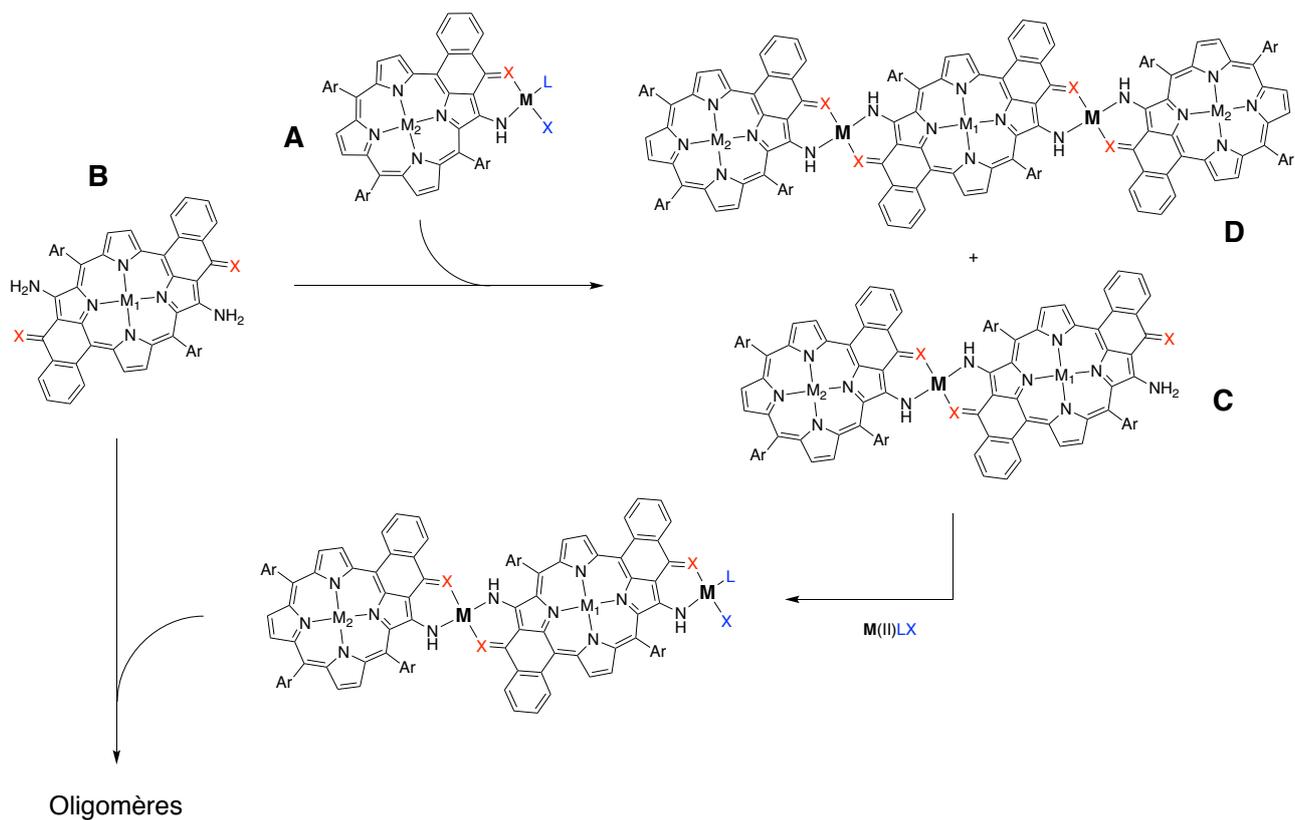


Figure 85. Stratégie itérative pour la formation d'oligomères.

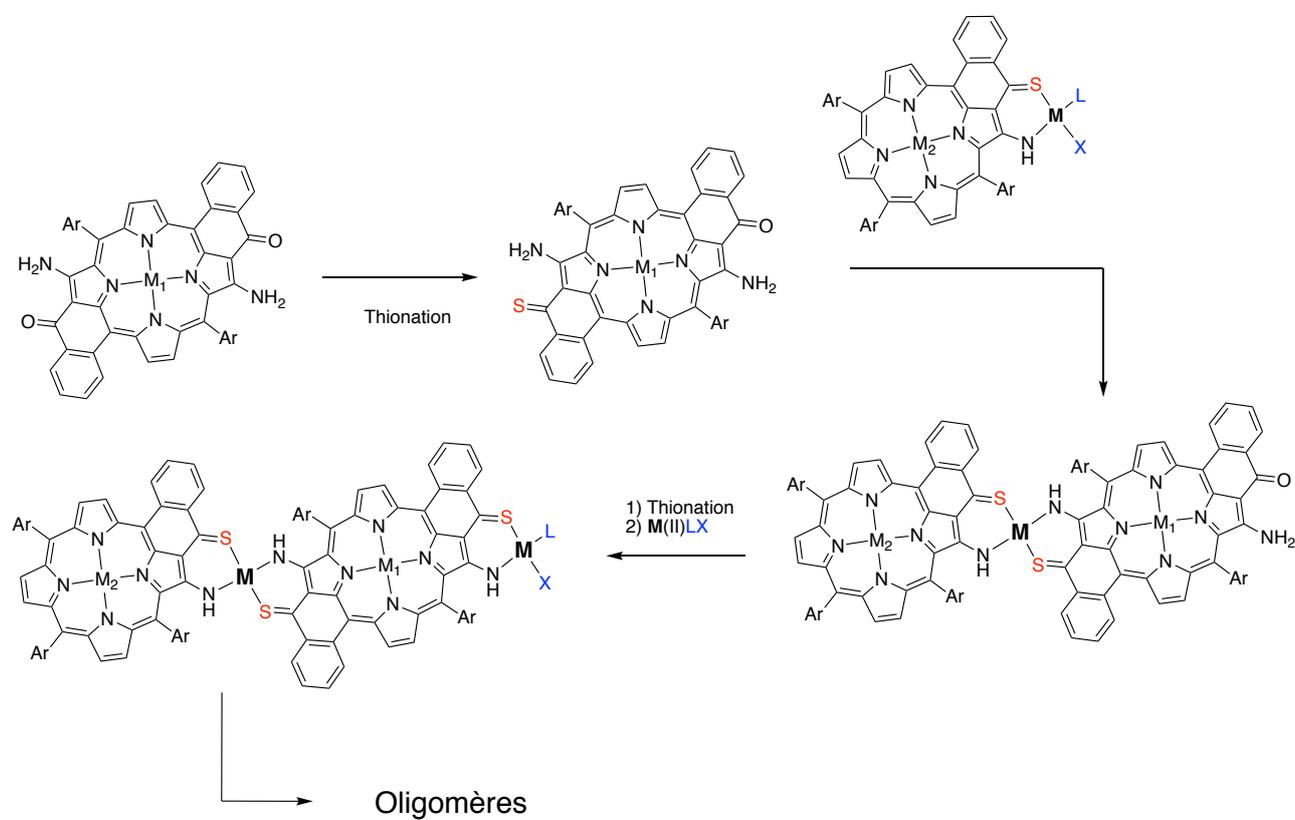


Figure 86. Formation d'oligomères grâce à la différenciation de la réactivité des sites de coordination.

Plusieurs contraintes se présentent :

- La formation de liaison de coordination étant réversible, des échanges de ligands peuvent avoir lieu durant la synthèse itérative, et donner lieu à la formation d'oligomères de taille non contrôlée.
- En contrôlant sélectivement la formation des oligomères par la différenciation de la fonction des groupements coordinants, seuls des oligomères d'énaminothiocétones peuvent être obtenus.
- Toutes ces stratégies requièrent de former des intermédiaires réactionnels qui sont obtenus par des méthodes statistiques.

A ce jour, uniquement des porphyrines de nickel(II) ont servi de briques de construction pour ces oligomères. Les assemblages formés à partir de ces molécules sont alors suffisamment stables pour pouvoir être étudiés, en spectroscopie UV-visible ou en électrochimie par exemple. En incorporant des porphyrines complexées au palladium(II), des propriétés photophysique peuvent être envisagées.

II. Synthèse des porphyrines de départ

II.1. Synthèse et caractérisation des porphyrines difonctionnalisées

Les monomères difonctionnalisés ont été préparés à partir de porphyrines 5,15-disubstituées de la même façon que celle utilisée pour les monoénaminocétones. Les porphyrines 5,15-disubstituées sont obtenues par condensation entre le 2-carboxymethylbenzaldéhyde **20** et un 5-aryl-dipyrrromethane.¹¹⁰⁻¹¹² Les groupements aryles sont choisis de façon à la fois de maximiser la solubilité et à réduire les phénomènes d'adsorption sur les électrodes. Les porphyrines ont alors pu être métallées avec du nickel(II) ou du palladium(II) (**Fig. 87**).

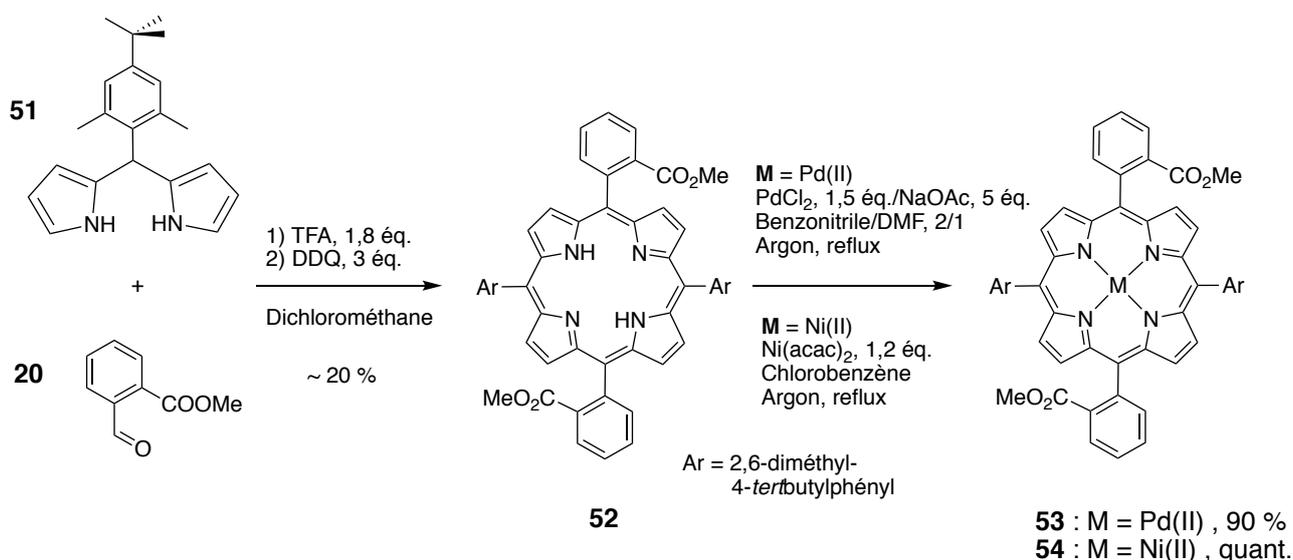


Figure 87. Synthèse des porphyrines disubstituées complexées au nickel(II) ou au palladium(II).^{113,114}

Les deux fonctions esters peuvent ensuite être hydrolysées et transformées en chlorures d'acides en utilisant les conditions typiquement employées pour ces réactions. La cyclisation intramoléculaire conduit dans ce cas à deux composés comportant chacun deux fonctions cétone (**Fig. 88**):

- Une porphyrine centro-symétrique **55**.
- Une porphyrine présentant un plan de symétrie **56**.

Ces deux porphyrines sont facilement différenciées par spectroscopie RMN ¹H, car les deux groupements aryles *meso* sont équivalents (porphyrine centro-symétrique **55**) ou différents (porphyrine **56**) (**Fig. 89**).

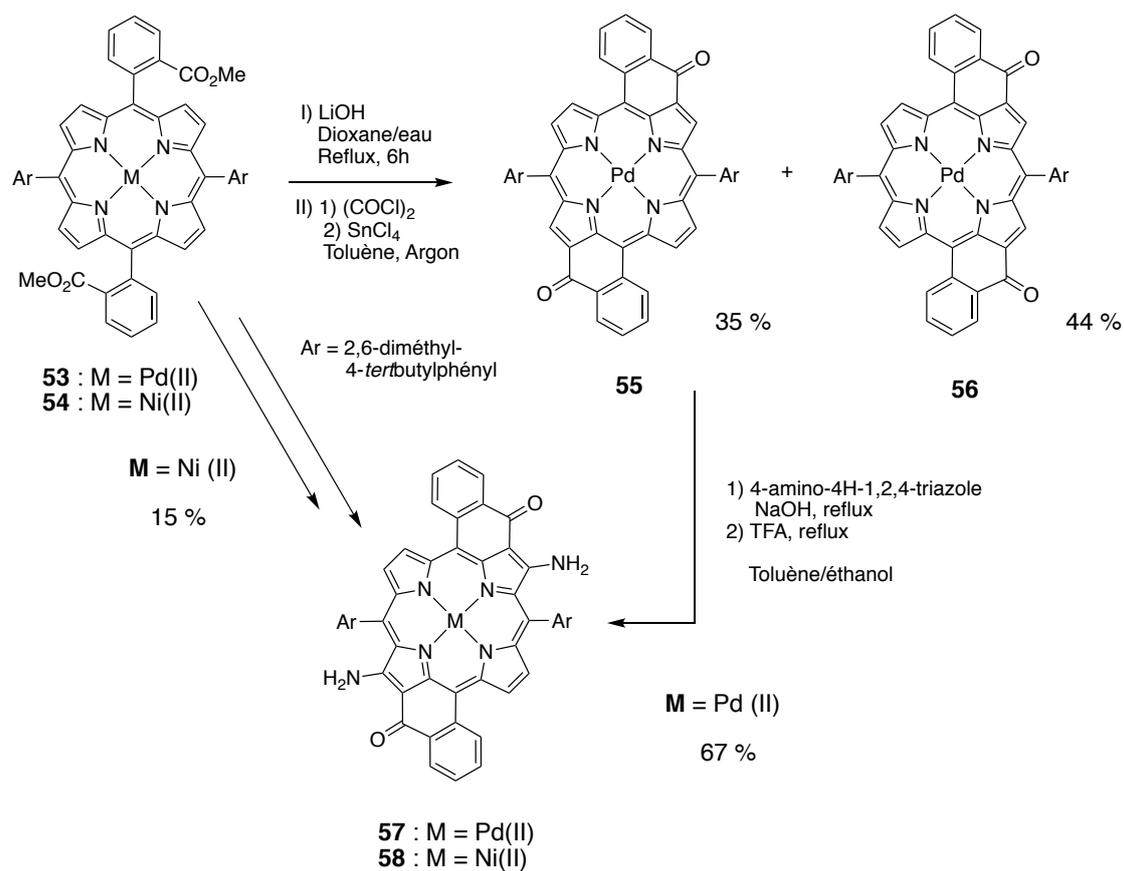


Figure 88. Synthèse des bis-énaminocétones.

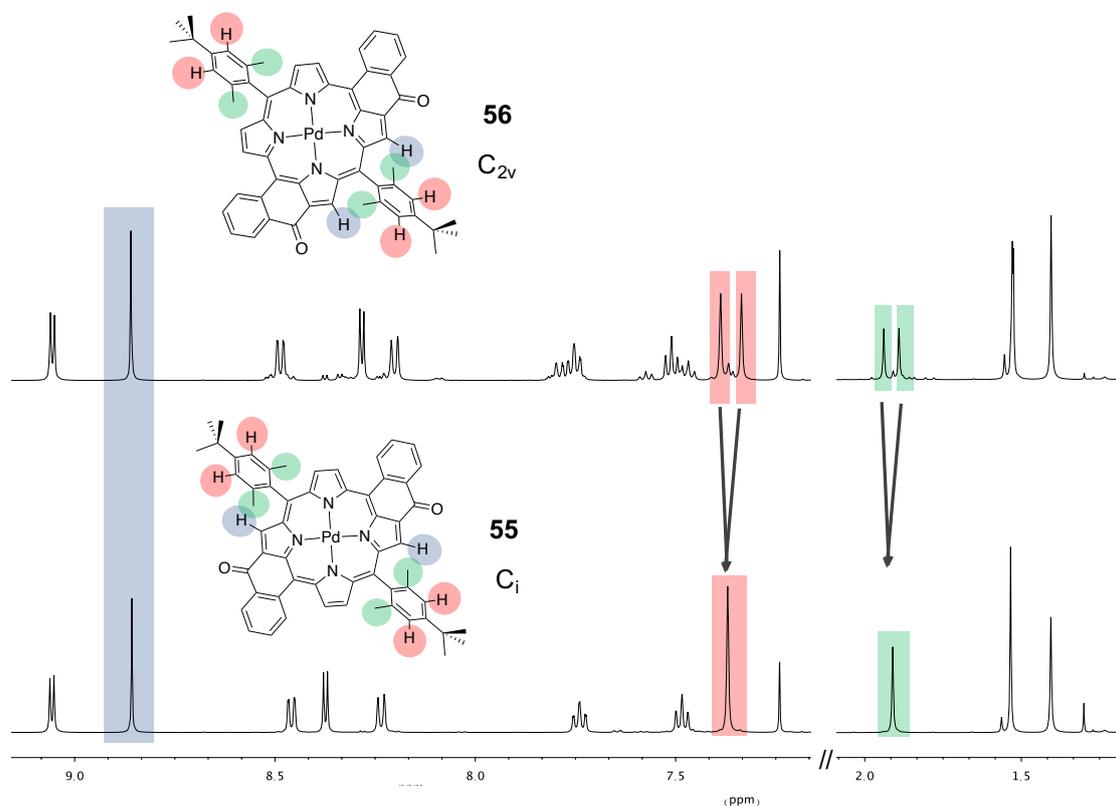


Figure 89. Comparaison des spectres RMN ¹H des dicétones **55** (centro-symétrique, en bas) et **56** (non-centro-symétrique, en haut).

La réaction d'amination des deux sites pyrroliques adjacents des fonctions cétones est réalisée classiquement avec le réactif de Katritzky.¹⁰⁷ Les porphyrines de palladium(II) **57** et de nickel(II) **58** comportant deux sites de coordination externes énaminocétones ont pu être isolées avec des rendements globaux de 15 et 24 %.

Les spectres RMN ¹H des deux bis-énaminocétones sont très semblables. On remarque cependant que les signaux liés aux groupements solubilisants sont nettement moins bien résolus (méthyle, *tert*butyle et aryle) pour la porphyrine de nickel(II) que pour la porphyrine de palladium(II).

En outre, en spectroscopie électronique, la bande de plus faible énergie de la porphyrine de nickel(II) est déplacée d'environ 25 nm vers l'infra-rouge par rapport à celle de la porphyrine de palladium(II) (**Fig. 90**).¹¹⁵

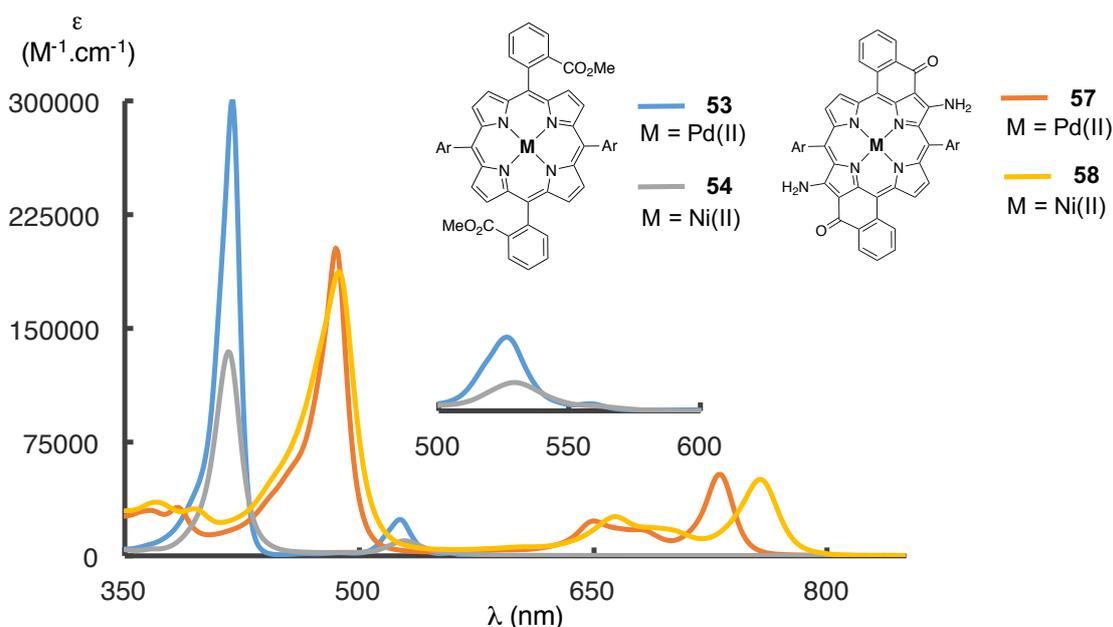


Figure 90. Comparaison des spectres électroniques des diesters **53** et **54** et des bis-énaminocétones **57** et **58**.

Ces différences peuvent s'expliquer par une déformation plus importante du macrocycle porphyrinique dans le cas de la porphyrine de nickel(II) **58** par rapport à la porphyrine de palladium(II) **57**. Une structure radiocristallographique a pu être obtenue pour la porphyrine de palladium(II) **57** (**Fig. 91**).

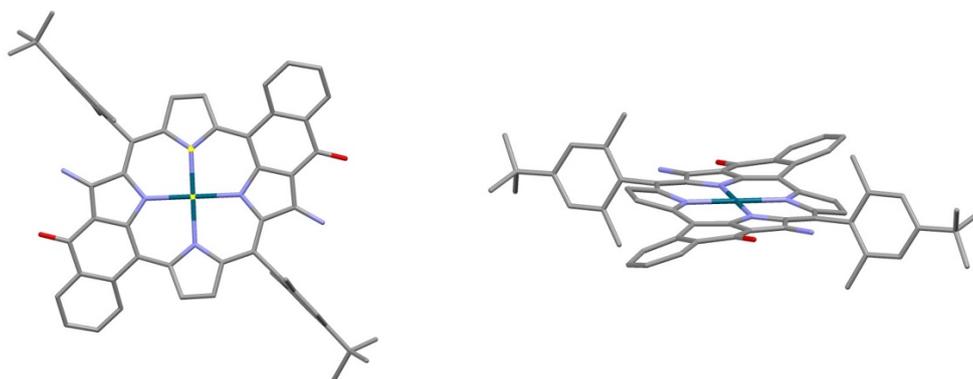


Figure 91. Structure RX obtenue pour la porphyrine **57**. Deux vues (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés).

On peut voir que l'ion palladium(II) s'insère presque parfaitement dans la cavité centrale et déforme peu le macrocycle aromatique. La géométrie de coordination du palladium(II) est carré-plan et les distances Pd(II)-N sont quasiment équivalentes (2,012 et 2,021 Å). La faible déformation du noyau porphyrinique peut être expliquée par la tension apportée par la fusion des deux cycles supplémentaires.

A titre de comparaison, la structure obtenue par diffraction des rayons X de la porphyrine de nickel(II) ayant la même géométrie mais comportant deux fonctions enaminothiocétone, qui avait été décrite précédemment, est nettement plus déformée (**Fig. 92**).¹⁰⁷

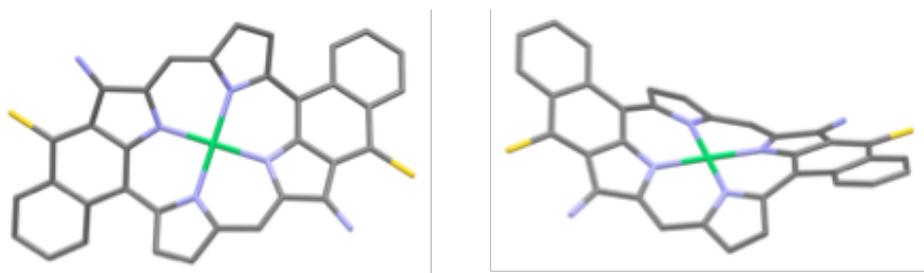


Figure 92. Structure RX d'une porphyrine de nickel similaire (les groupes *meso* aryles ne sont pas représentés).¹⁰⁷

On pourra constater que les liaisons Ni(II)-N sont maintenant comprises entre 1,894 et 1,907 Å. Le macrocycle aromatique a dû se déformer pour accommoder l'ion nickel(II) avec ces liaisons M-N plus courtes. La structure est alors dite « ruffled », dans le jargon des cristallographes de porphyrines,¹¹⁶ ce qui est le cas pour presque toutes les porphyrines de nickel(II).

II.2. Synthèse de la porphyrine de palladium(II) monofonctionnée et du dimère au palladium(II)

La porphyrine de palladium(II) monofonctionnée **60** comportant ce groupement aryle (2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle) a été préparée selon des procédures décrites.^{87,88} Cette porphyrine peut ensuite être complexée en périphérie par le groupement -Pd(PPh₃)Cl par réaction avec un peu plus d'un demi-équivalent de [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ avec un rendement de 93% (**Fig. 93**).

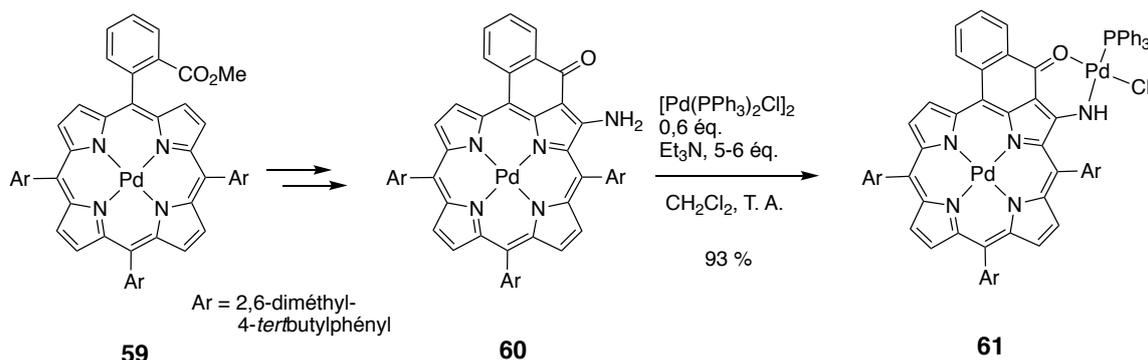


Figure 93. Synthèse de la porphyrine monofonctionnée complexée au palladium(II) et métallation en périphérie.

Pour cette molécule, un couplage direct entre le phosphore du groupement triphénylphosphine ($\delta = 24,6$ ppm) et l'hydrogène de l'amine ($\delta = 8,15$ ppm) a été mis en évidence en spectroscopie RMN HMQC ¹H-³¹P (**Fig. 94**).

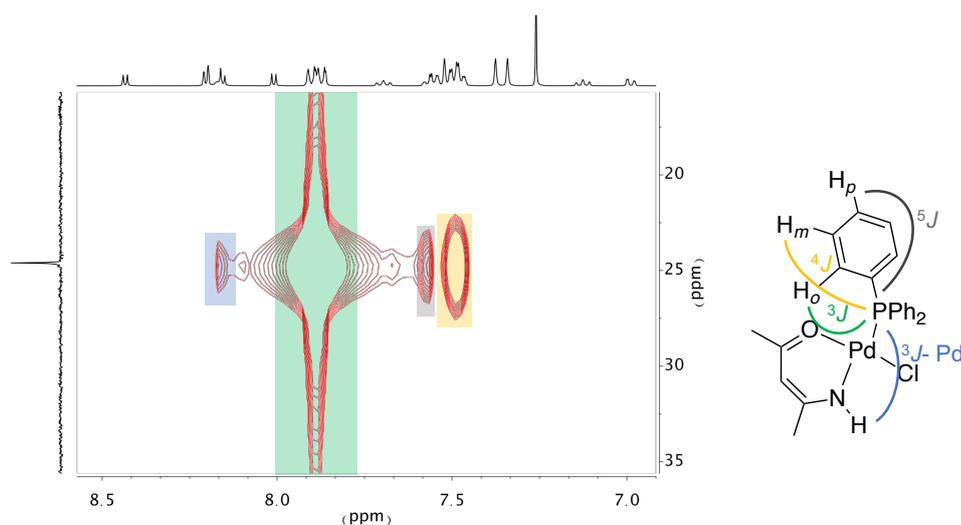


Figure 94. Spectre RMN HMQC ¹H-³¹P de la porphyrine **61**. Couplage entre le phosphore, les protons de la triphénylphosphine et le proton NH.

Celui-ci est assez faible. Aucune corrélation n'est cependant observée entre le proton de l'amine et le phosphore en ROESY hétéronucléaire, ce qui conforte encore une fois l'idée que le groupement PPh_3 est en position *trans* par rapport à l'azote de l'amine dans ce complexe de palladium(II).

Le dimère de porphyrines trimétallique $(\text{N-O})_2\text{Pd}$ **62** a également été synthétisé avec un rendement de 34% à partir du monomère **60** (Fig. 95). Il présente les mêmes caractéristiques que les dimères décrits précédemment, mais il a été plus difficile de le caractériser en solution (signaux RMN de faibles intensités, car la solubilité des porphyrines de palladium(II) est nettement plus faible).

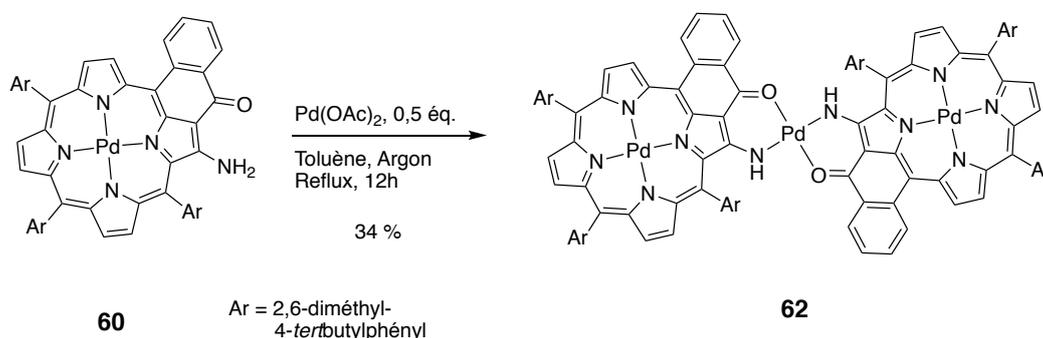


Figure 95. Synth\u00e8se du dim\u00e8re **62**.

III. Formation d'assemblages contenant des unit\u00e9s difonctionnalis\u00e9es

III.1. Synth\u00e8se d'un dim\u00e8re monofonctionnalis\u00e9

Dans un premier temps, la synth\u00e8se s\u00e9lective du dim\u00e8re monofonctionnalis\u00e9 **63** a \u00e9t\u00e9 envisag\u00e9e. La r\u00e9action entre un \u00e9quivalent de la porphyrine difonctionnalis\u00e9e **57** monod\u00e9proton\u00e9e et un \u00e9quivalent du monom\u00e8re monofonctionnalis\u00e9 m\u00e9tall\u00e9 en p\u00e9riph\u00e9rie **61** a \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9e (Fig. 96).

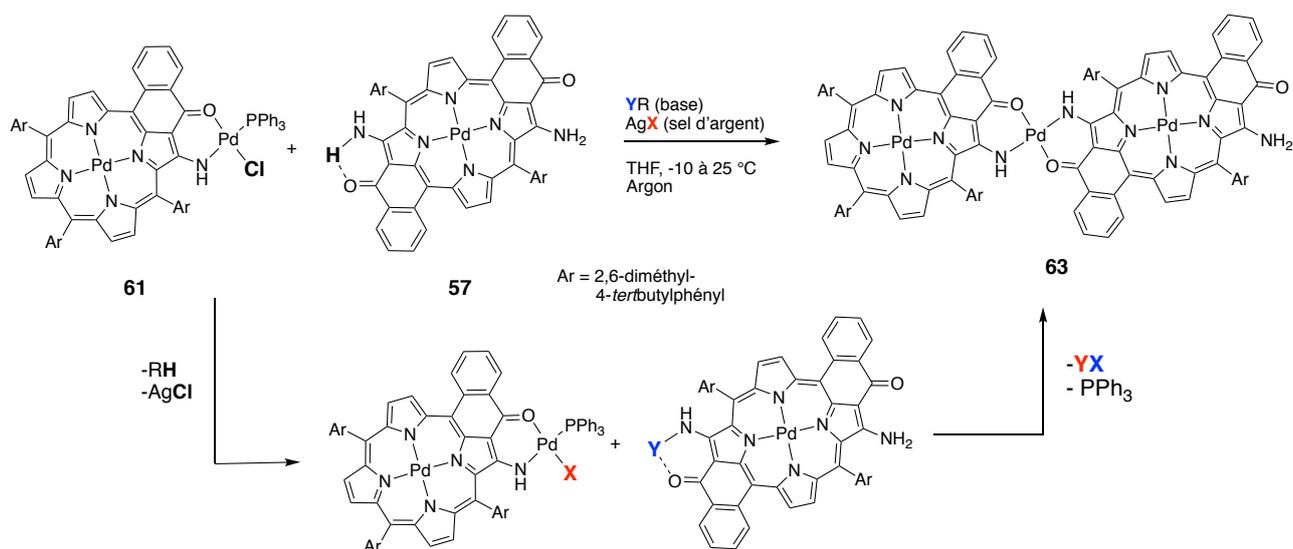


Figure 96. Stratégie employée pour la synthèse sélective du dimère monofonctionnalisé **63**.

L'utilisation d'une base organique permet de déprotoner les sites de coordination externes. Une différence de couleur notable est alors observée par rapport à l'espèce initiale. Le groupement Pd(PPh₃)Cl comme groupement coordonnant des porphyrines a été choisi car la formation du complexe à partir de l'énaminocétoporphyrine était très efficace. Par contre, la forte stabilité de ce type de complexe a été problématique.

Plusieurs conditions ont été testées pour cette réaction, mais l'obtention sélective du dimère n'a été possible qu'avec des rendements moyens. L'ajout d'un sel d'argent a également été étudiée pour essayer d'améliorer la formation du dimère. La formation de trimère et d'autres sous-produits a toujours été observée.

Un des meilleurs résultats a été obtenu quand la porphyrine centrale est simplement déprotonée avec du *tert*butanolate de potassium puisque le dimère **63** a été formé avec un rendement moyen d'environ 30 % avec peu de formation de sous-produits. Un rendement de 55 % a été obtenu dans le cas où le mélange réactionnel est chauffé en présence d'un sel d'argent et de diisopropylamide de lithium, mais la formation de trimère et d'autres sous-produits a été plus importante.

Le dimère monofonctionnalisé **65** a également pu être obtenu avec un rendement de 33 % par réaction de la porphyrine de nickel(II) métallée **35** avec du trifluoroacétate d'argent, suivie de l'ajout de la porphyrine de nickel(II) **58** déprotonée avec un équivalent de *tert*butanolate de potassium (**Fig. 97**).

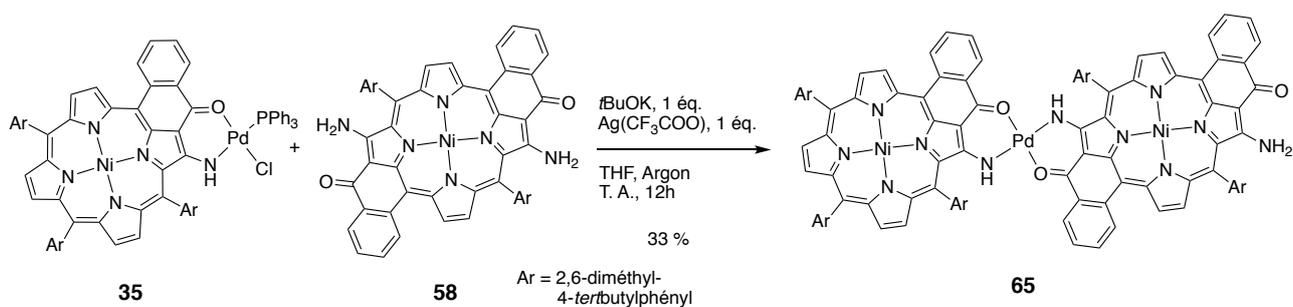


Figure 97. Synthèse sélective du dimère monofonctionnalisé **65**.

III.2. Synthèse de dimères et de trimères homo- et hétérométalliques

La première méthode utilisée ayant permis la synthèse du dimère **63** avec un bon rendement, celle-ci a été utilisée pour obtenir des trimères (**Fig. 98**). Les dimères monofonctionnalisés homo- (**63** et **65**) et hétéro-métalliques (**67** et **69**) ainsi que les produits disubstitués associés (trimères **64**, **66**, **68** et **70**) ont pu être isolés pour des porphyrines de palladium(II) ou de nickel(II) (**Tab. 19**).

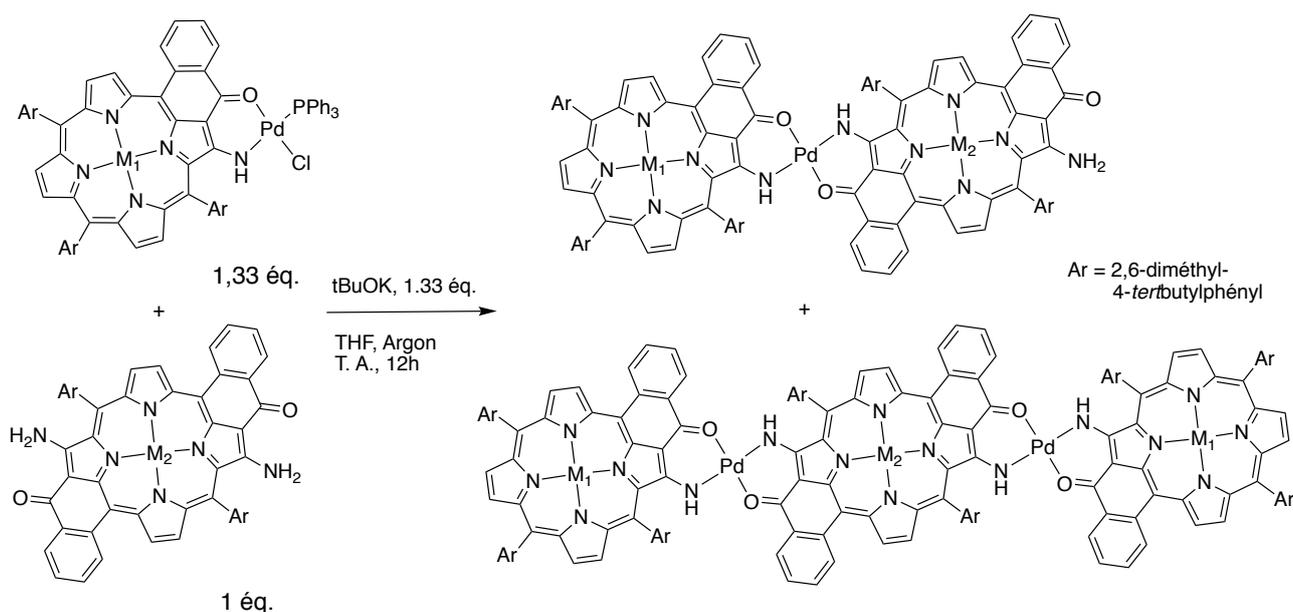


Figure 98. Synthèse de dimère monofonctionnalisé et formation de trimère.

Tableau 19. Composés obtenus à travers la réaction vue en **Fig. 98** et leurs rendements de formation.

M ₁	M ₂	Dimère mono-fonctionnalisé	Rendement	Trimère	Rendement
Pd(II)	Pd(II)	63	25 %	64	13 %
Ni(II)	Ni(II)	65	35 %	66	18 %
Pd(II)	Ni(II)	67	40 %	68	18 %
Ni(II)	Pd(II)	69	28 %	70	4 %

Les dimères monofonctionnalisés ont pu être séparés des oligomères par chromatographie sur silice. Les trimères ont par la suite dû être purifiés par chromatographie d'exclusion stérique (BioBeads SX-1, toluène). On obtient en général le rapport de formation attendu de 2 dimères monofonctionnalisés pour 1 trimère, excepté dans la dernière situation (28 % de dimère monofonctionnalisé et 4 % de trimère).

III.3. Synthèse de tétramères

Des tétramères ont ensuite pu être obtenus par réaction des dimères monofonctionnalisés avec un demi équivalent de trifluoroacetate de palladium(II) en milieu basique (**Fig. 99** et **Tab. 20**).

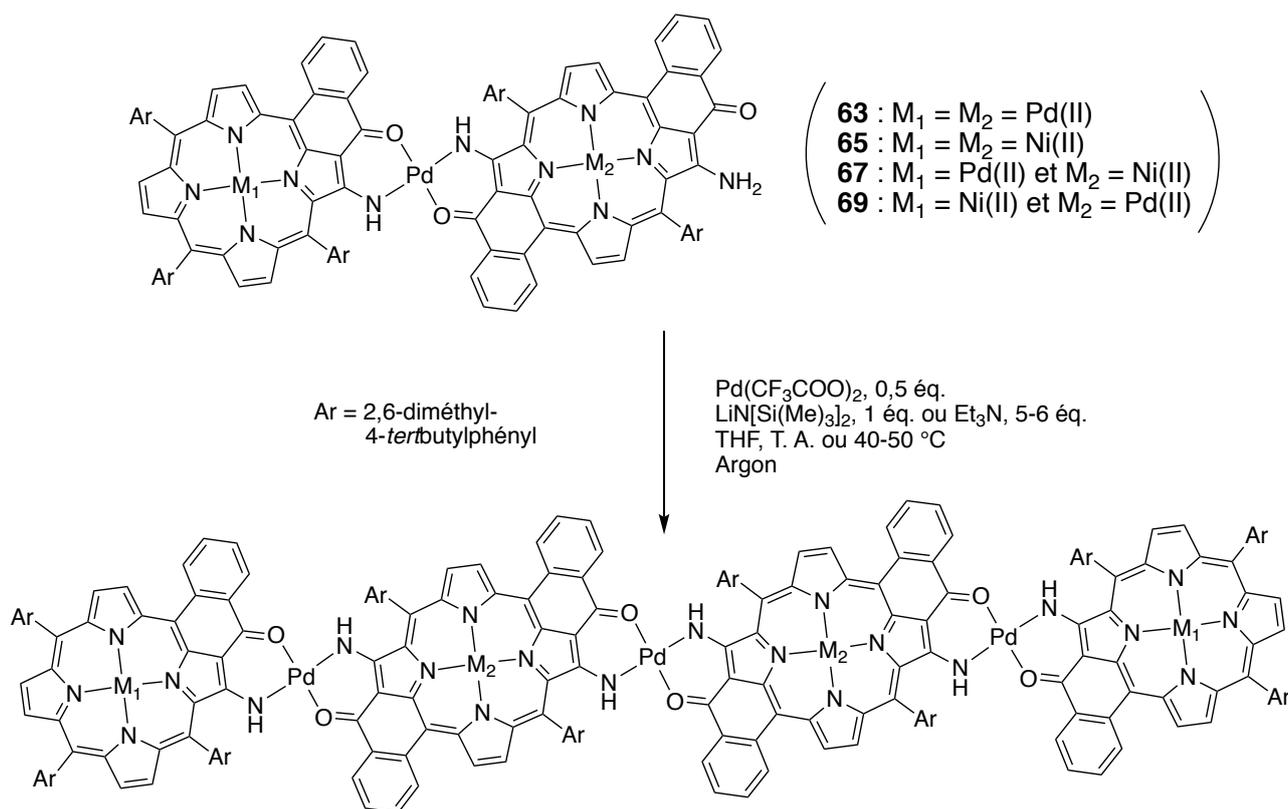


Figure 99. Formation de tétramères par réaction des dimères monofonctionnalisées avec du palladium(II).

Tableau 20. Rendements obtenus pour la formation des différents tétramères homo- et hétéro-métalliques (^aRéaction avec de la triéthylamine à chaud ou avec ^bLiN(Si(Me)₃)₂ à température ambiante).

Composé	M ₁	M ₂	Rendement
71	Pd(II)	Pd(II)	32 % ^a
72	Ni(II)	Ni(II)	13 % ^b
73	Pd(II)	Ni(II)	33 % ^a
74	Ni(II)	Pd(II)	29 % ^a

Les porphyrines sont déprotonées au préalable avec du bis-(triméthylsilyl)amidure de lithium quand la réaction est réalisée à température ambiante ou en présence de triéthylamine quand la réaction est conduite à chaud (40 à 50 °C). La deuxième voie est la plus efficace puisque les tétramères ont pu être obtenus avec des rendements d'environ 30 %.

Les réactions sont réalisées à faible conversion pour éviter la formation d'espèces secondaires. Quasiment aucun sous-produit n'est observé en plus des composés désirés (excepté les

produits de départ). Les molécules, en l'occurrence un dimère et un tétramère, ont pu aisément être séparées par chromatographie d'exclusion stérique dans le toluène.

III.4. Caractérisations structurales

III.4.a) Caractérisation des dimères monofonctionnalisés

Les dimères monofonctionnalisés ont tous pu être caractérisés grâce aux méthodes d'analyse classiques. On retrouve dans les spectres RMN ^1H de ces composés à la fois les signaux associés aux porphyrines monofonctionnalisées dans leurs homodimères respectifs et ceux liés à l'unité difonctionnalisée (**Fig. 100**).

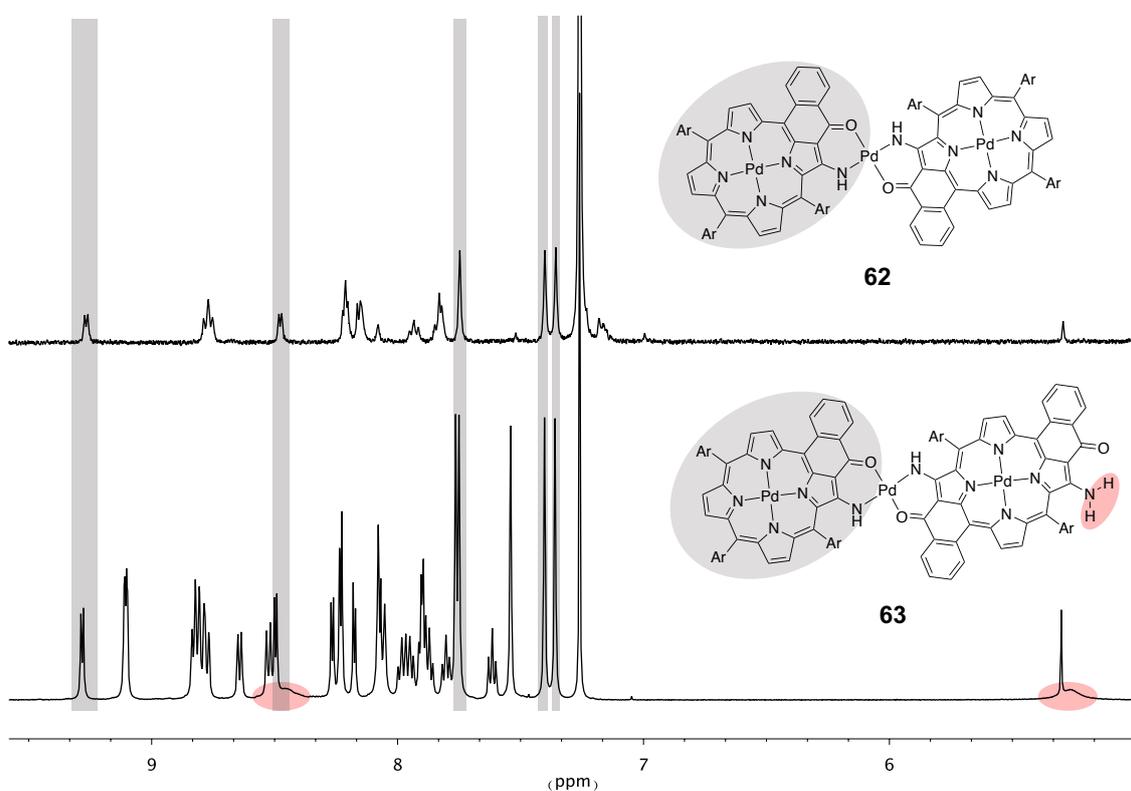


Figure 100. Comparaison des spectres RMN ^1H obtenus pour le dimère $(\text{N-O})_2\text{Pd}$ **62** (en haut) et le dimère monofonctionnalisé **63** (en bas).

On observe 5 signaux différents pour les groupements méthyle et *tert*butyle ainsi que les protons aromatiques des groupements aryles solubilisants. Les signaux caractéristiques des deux protons NH_2 aux alentours de 5,3 et 8,5 ppm sont également présents.

Il est intéressant de voir que les deux dimères hétérométalliques ont des produits de fragmentation différents en MALDI, bien qu'ils aient la même masse molaire (**Fig. 101**). Aucun produit de fragmentation n'est observé dans le cas du dimère monofonctionnalisé **67** ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) alors que la porphyrine difonctionnalisée de palladium(II) est formée lors de l'ionisation du dimère monofonctionnalisé **69** ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$).

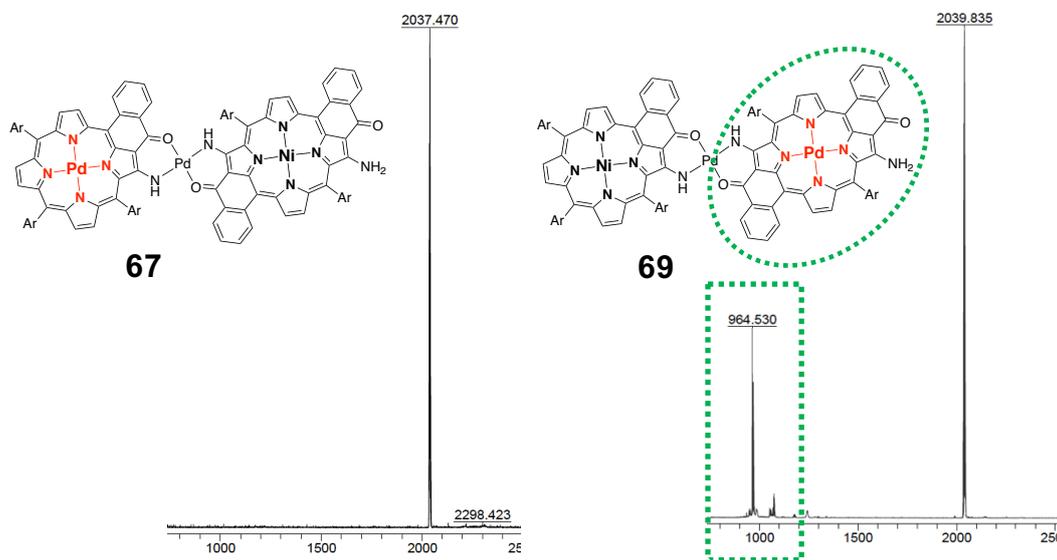


Figure 101. Spectre de masse MALDI pour le dimère **67** à gauche et **69** à droite. Les profils isotopique observés varient avec la présence d'espèces de type $[\text{M} + \text{H}]^+$.

III.4.b) Caractérisation des trimères et des tétramères

Les trimères et tétramères ont pu être caractérisés par spectroscopie RMN ^1H à l'exception de ceux comportant des porphyrines de palladium(II) centrales, tels que le trimère **64** et les tétramères **71** et **74**, quasiment insolubles.

On remarque qu'à température ambiante, les signaux des groupements aryles associés au porphyrines centrales de nickel(II) dans les assemblages comportant ces sous-unités ($M_1 = \text{Pd(II)}$ ou Ni(II) , $M_2 = \text{Ni(II)}$) sont larges. En chauffant une solution du trimère **68** ou du tétramère **73** ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$), on voit que les signaux s'affinent (**Fig. 102** et **103**).

A $65\text{ }^\circ\text{C}$, on peut alors distinguer 4 signaux pour les protons aromatiques, méthyles et *tert*butyles des groupements aryles solubilisants dans le trimère et 5 signaux dans le tétramère. Pour des raisons de symétrie, les groupements aryle de la porphyrine centrale dans le trimères sont chimiquement équivalents. Dans le tétramère en revanche, les deux groupements aryles des deux sous-unités ont des environnements différents.

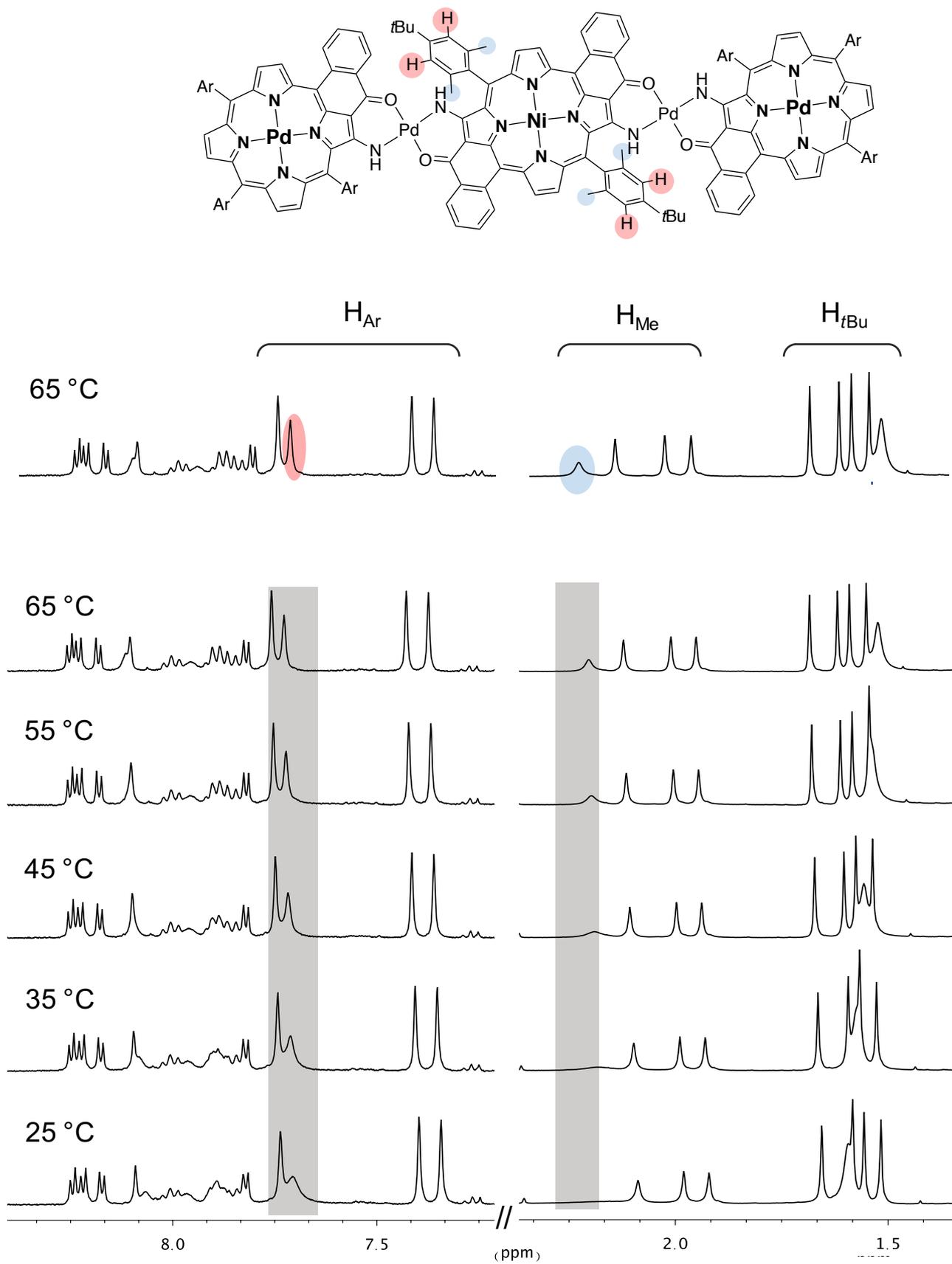


Figure 102. Spectre RMN ^1H du trimère **68** à plusieurs températures dans le $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

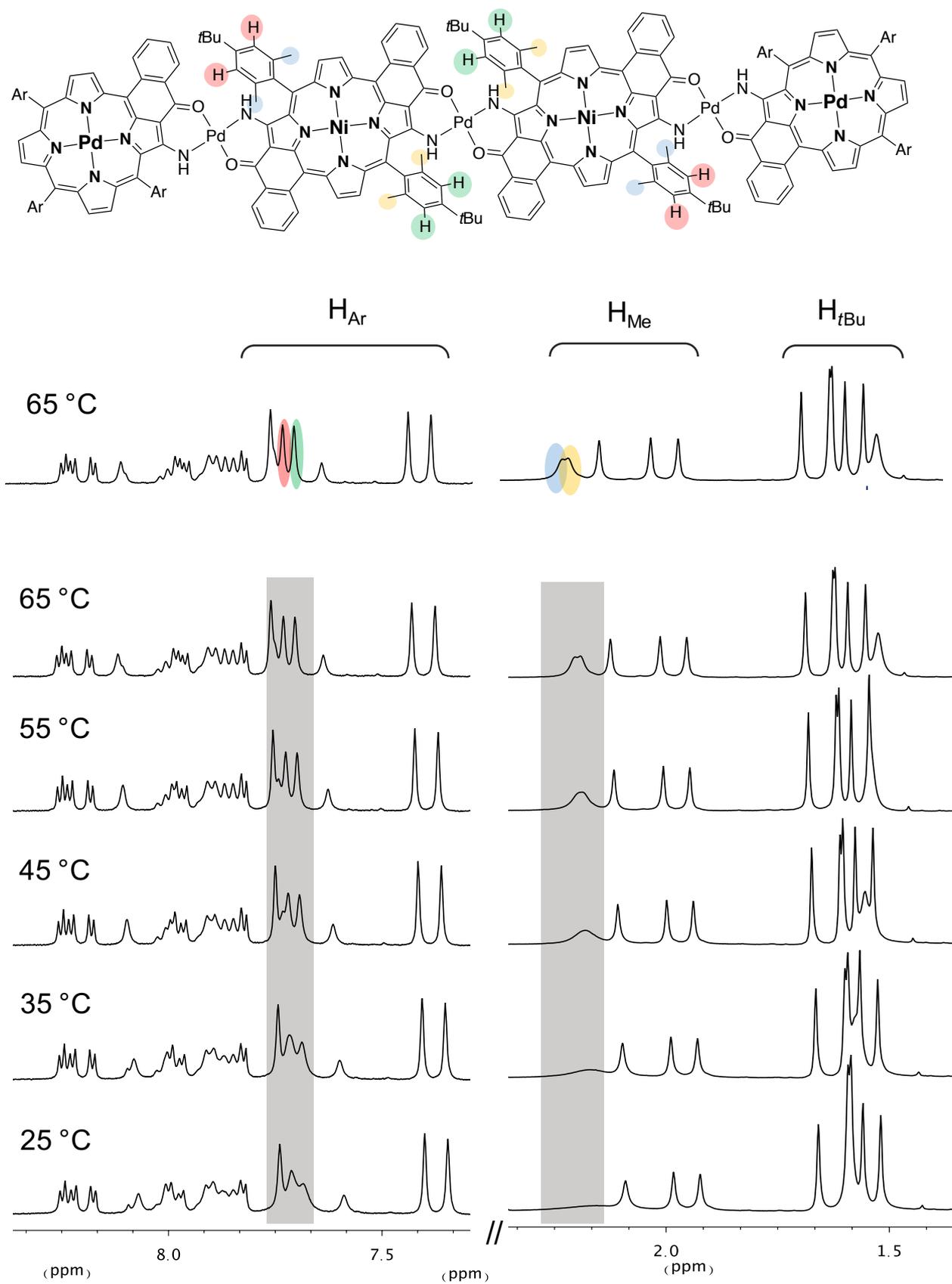


Figure 103. Spectre RMN ^1H du tétramère **73** à plusieurs températures dans le $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Il est intéressant de voir que des distributions isotopiques très mal résolues sont observées dans les spectres de masse obtenus par MALDI pour les composés ayant des porphyrines centrales de nickel(II), par comparaison avec ceux contenant des porphyrines de palladium(II) (**Fig. 104**). Alors que les tétramères **73** ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) et **74** ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$) ont la même masse molaire, leur signature en spectrométrie de masse est très différente.

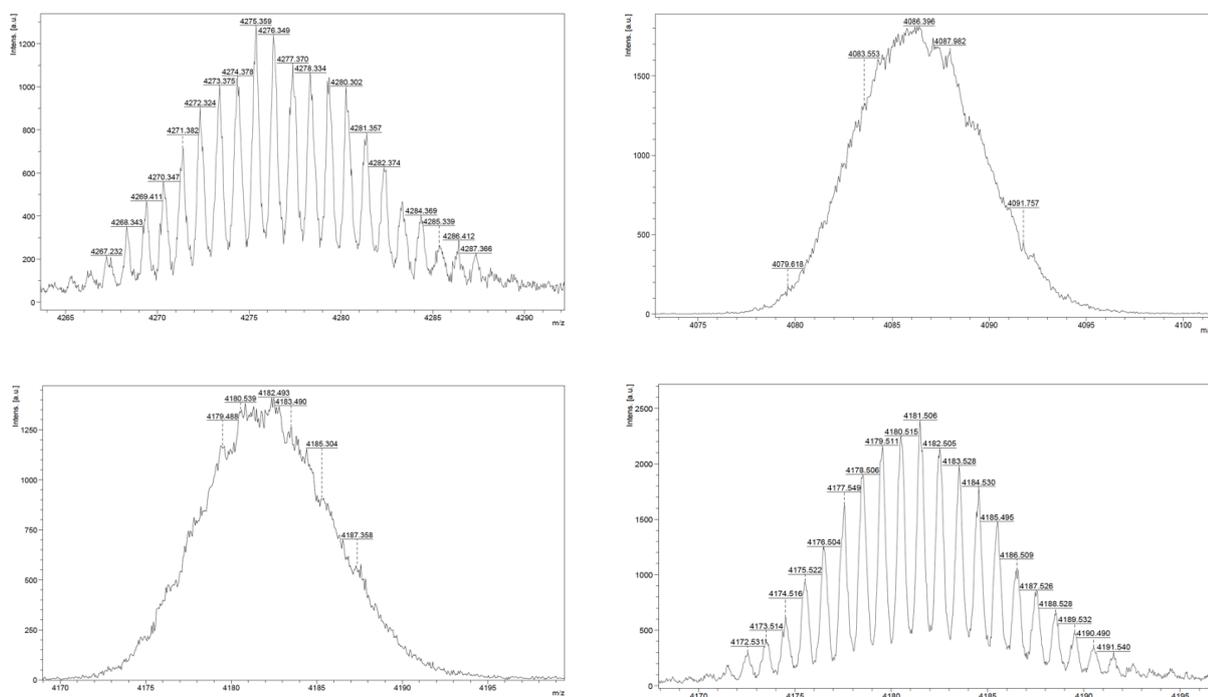


Figure 104. Spectres de masse obtenus respectivement pour le tétramère **71** ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$) en haut à gauche, **72** ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$) en haut à droite, **73** ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) en bas à gauche et **74** ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$) en bas à droite.

III.4.c) Etude par spectroscopie RMN DOSY

Des mesures RMN DOSY ont été réalisées pour les différents assemblages et leurs coefficients de diffusion ont pu être déterminés. Le volume (sphérique) représenté par les molécules, déterminés d'après les coefficients de diffusion trouvés, ont été comparés avec le volume estimé selon un modèle de « boîte » pour les différents assemblages (**Fig. 105**). Ce volume est calculé d'après des paramètres de longueur a, b et c, qui ont été extraits de données cristallographiques obtenues pour les (bis)énaminocétone (**Tab. 21**). Afin de compléter cette étude, les *meso* tétra-(2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényl)porphyrines de nickel(II) (**A₄-Ni**) et de palladium(II) (**A₄-Pd**) ont également été préparées et analysées.

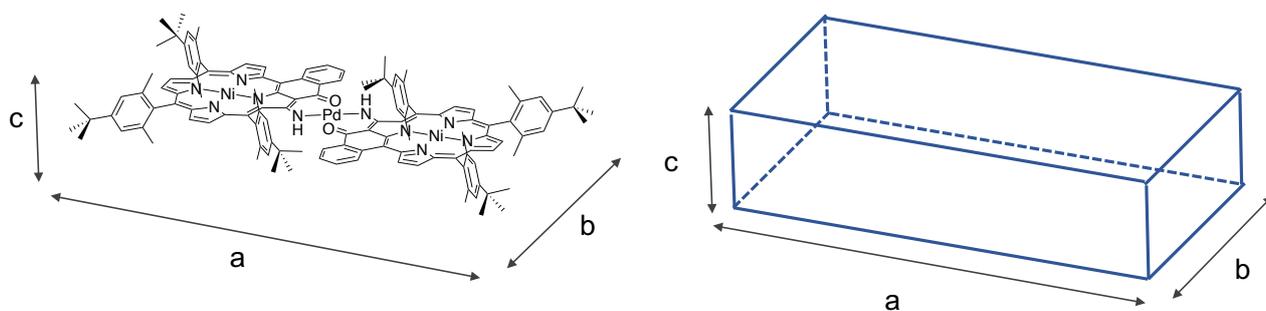


Figure 105. Modèle utilisé pour estimer le volume des molécules.

Tableau 21. Paramètre de longueur « a » déterminé pour un monomère, un dimère, un trimère et un tétramère de porphyrines et volume estimé (paramètres b et c fixes de 15,2 et 6,5 Å).

	Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère
Longueur a (Å)	15,2	30,3	47,5	64,6
Volume estimé (Å ³)	1500	2990	4690	6380

On peut voir que le volume sphérique calculé à partir du coefficient de diffusion correspond assez bien au volume estimé dans le cas des monomères et des dimères. Pour les assemblages plus grand en revanche quelques différences apparaissent (**Fig. 106, Tab. 22**).

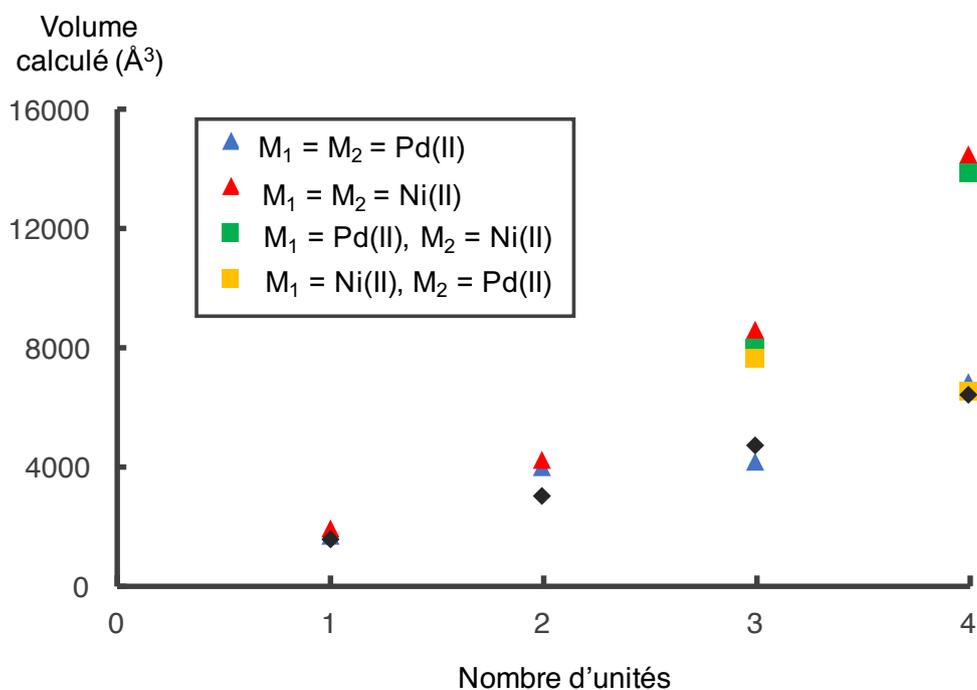


Figure 106. Volume calculé pour les différents assemblages en fonction du nombre d'unités. Le volume estimé est donné en losanges noirs.

Tableau 22. Coefficients de diffusions trouvés pour les différents assemblages exprimés en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Assemblage	Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère
$M_1 = M_2 =$ Pd(II)	$5,54 \cdot 10^{-10}$ (A ₄ -Pd)	$4,12 \cdot 10^{-10}$ (62)	$4,07 \cdot 10^{-10}$ (64)	$3,45 \cdot 10^{-10}$ (71)
$M_1 = M_2 =$ Ni(II)	$5,28 \cdot 10^{-10}$ (A ₄ -Ni)	$4,05 \cdot 10^{-10}$ (28)	$3,19 \cdot 10^{-10}$ (66)	$2,68 \cdot 10^{-10}$ (72)
$M_1 =$ Pd(II), $M_2 =$ Ni(II)	/	/	$3,27 \cdot 10^{-10}$ (68)	$2,72 \cdot 10^{-10}$ (73)
$M_1 =$ Ni(II), $M_2 =$ Pd(II)	/	/	$3,32 \cdot 10^{-10}$ (70)	$3,50 \cdot 10^{-10}$ (74)

Alors que le volume calculé pour les assemblages comportant les porphyrines de palladium(II) centrales correspond assez bien au volume estimé, le volume calculé pour les assemblages comportant des porphyrines centrales de nickel(II) est beaucoup plus grand. On peut alors supposer que comme les porphyrines comportant du nickel(II) tendent à être plus déformées que celles contenant du palladium(II), le paramètre « c » utilisé pour l'estimation du volume des assemblages n'est plus adéquat.

III.5. Formation d'autres composés

III.5.a) Synthèse d'un trimère monofonctionnalisé

Le dimère monofonctionnalisé **63** a pu être métallé en périphérie par réaction avec le complexe dinucléaire de palladium **34** avec un rendement de 62% (**Fig. 107**). Ce composé a été caractérisé par RMN ^1H et ^{31}P , spectroscopie UV-visible et spectroscopie de masse. En RMN ^{31}P , un signal à 24,6 ppm est observé, ce qui correspond aux valeurs précédemment trouvées pour les complexes analogues.

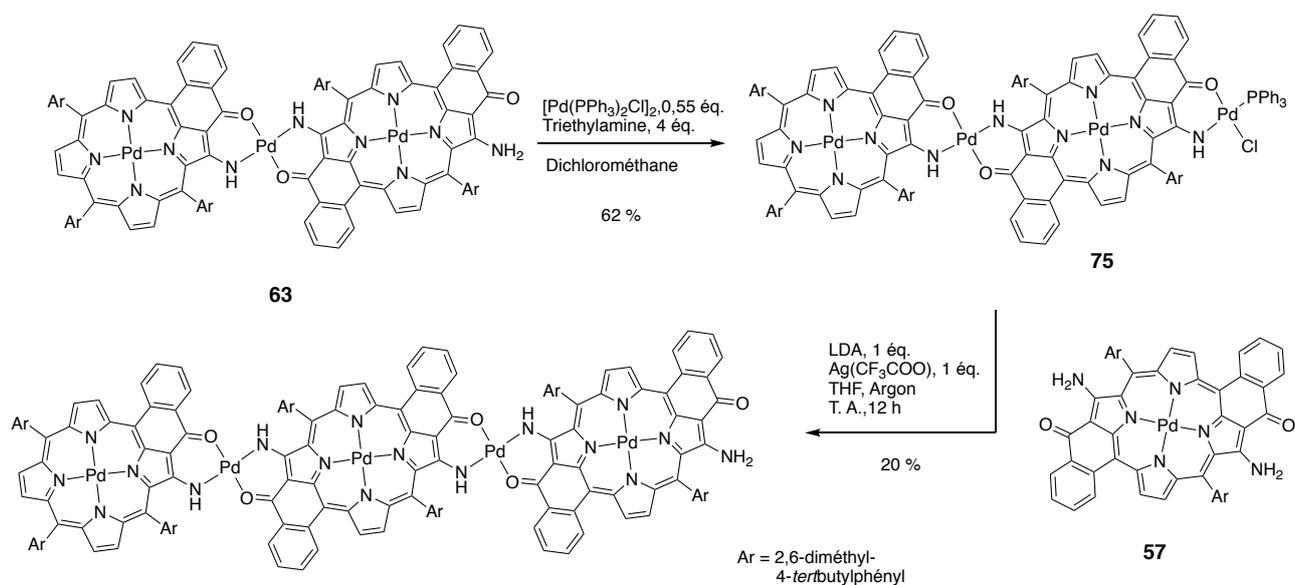


Figure 107. M\u00e9tallation en p\u00e9riph\u00e9rie du dim\u00e8re **63** et formation d'un trim\u00e8re monofonctionnalis\u00e9.

Pour des raisons de solubilit\u00e9, il a \u00e9t\u00e9 tr\u00e8s difficile de caract\u00e9riser correctement le trim\u00e8re **76**, form\u00e9 par r\u00e9action du dim\u00e8re **75** avec la porphyrine difonctionnalis\u00e9e **57**. Cette voie n'a donc pas \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9e davantage. On pourra n\u00e9anmoins retenir que l'\u00e9tape de m\u00e9tallation de l'interm\u00e9diaire par le dim\u00e8re de palladium(II) devient dans ce cas tr\u00e8s commode, puisque qu'elle permet d'obtenir le produit avec un bon rendement.

III.5.b) Synth\u00e8se d'unit\u00e9s difonctionnalis\u00e9es complex\u00e9es en p\u00e9riph\u00e9rie

Les porphyrines comportant deux sites de coordination externe ont \u00e9galement pu \u00eatre m\u00e9tall\u00e9es en p\u00e9riph\u00e9rie. Par r\u00e9action avec le complexe dinucl\u00e9aire de palladium(II) **34**, des porphyrines mono- et disubstitu\u00e9es ont \u00e9t\u00e9 obtenues (**Fig. 108**).

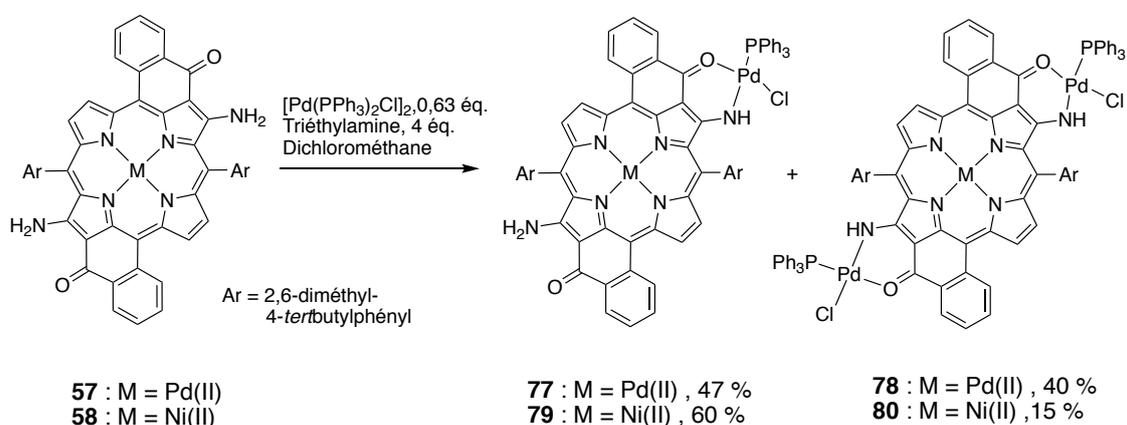


Figure 108. M\u00e9tallation en p\u00e9riph\u00e9rie des porphyrines difonctionnalis\u00e9es.

Les porphyrines comportant un seul groupement $-\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ont pu être obtenues uniquement par réaction statistique avec un défaut de réactif. Celles-ci n'ont pas été caractérisées, mais directement utilisées pour la synthèse de dimères. Les porphyrines disubstituées **78** et **80** peuvent être obtenue de façon quasi-quantitative.

Par la suite, la réaction avec de l'acétylacétonate de potassium à chaud dans le THF, les porphyrines **81** et **82** complexées par des groupements $-\text{Pd}(\text{acac})$ peuvent alors être formées (**Fig. 109**).

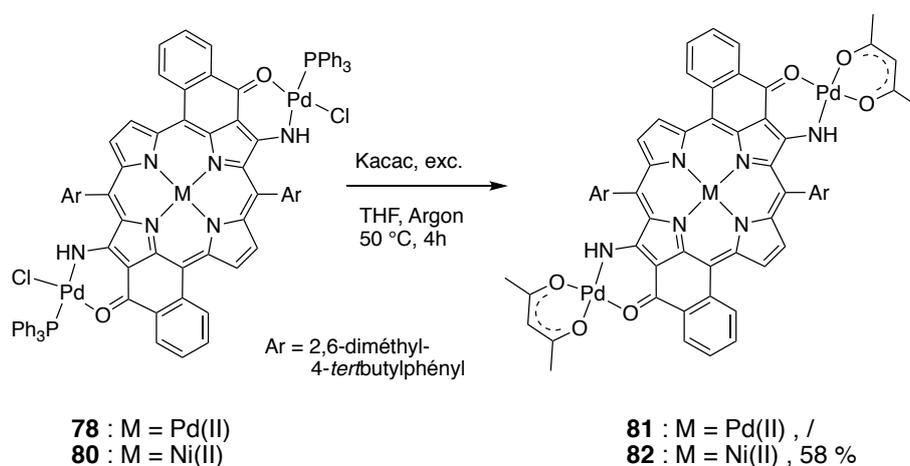


Figure 109. Formation des porphyrines bis-Pd(acac).

Un rendement de 58 % a été obtenu avec les porphyrines de nickel(II). Pour les porphyrines de palladium(II), les valeurs de rendement sont erratiques pour des raisons de solubilité. Ces molécules tendent à s'agréger.

Les dimères de ces unités ont pu être formés par réaction des porphyrines monosubstituées avec un sel de palladium(II) (**Fig. 110**).

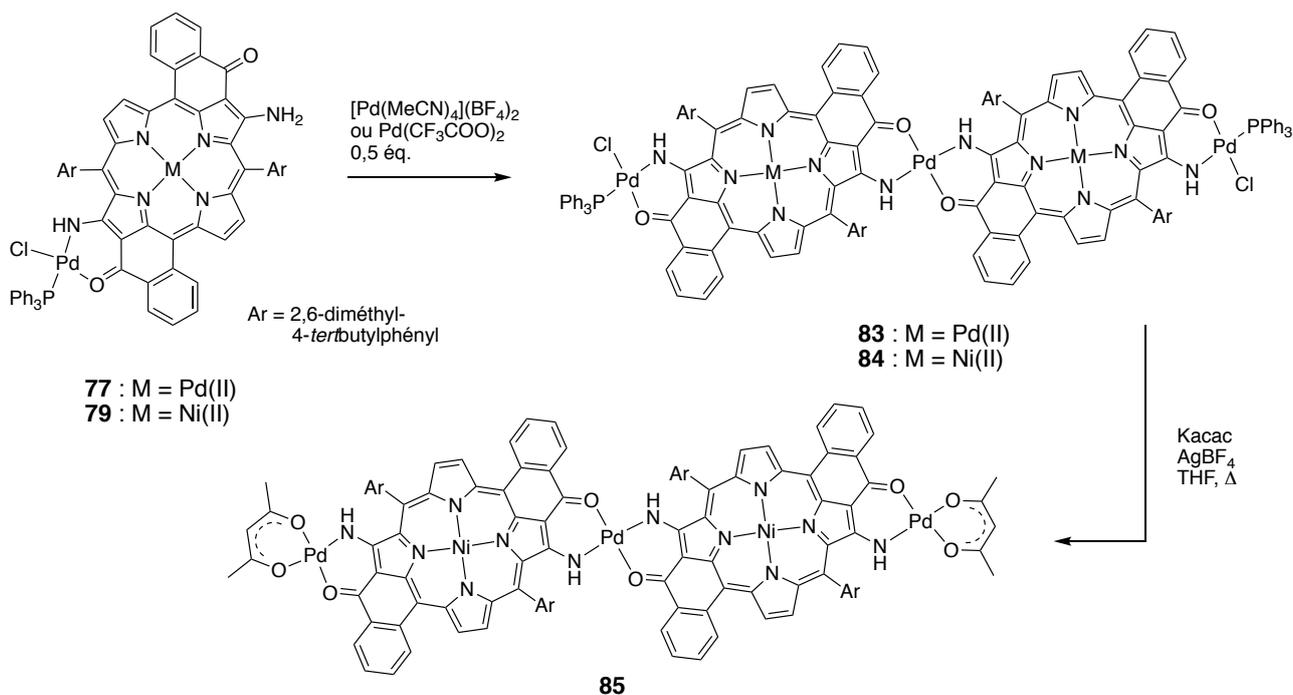


Figure 110. Dimérisation des porphyrines **77** et **79** avec du palladium(II) et formation d'un dimère bis-Pd(acac) **85** avec les porphyrines de nickel(II).

Le complexe bis-Pd(acac) a pu être obtenu dans le cas des porphyrines de nickel(II) (dimère **85**) par réaction avec de l'acétylacétonate de potassium dans le THF. Ces espèces n'ont malheureusement pas pu être caractérisées correctement en raison de leur faible solubilité. Les propriétés physico-chimiques de ces composés pourront tout de même servir de référence pour pouvoir être comparées avec celles des autres assemblages.

IV. Caractérisations physico-chimiques

IV.1. Spectroscopie UV-visible

De la même façon que pour les molécules vues au chapitre I, on peut voir que les effets électroniques liés à la liaison de complexation proviennent en partie des substituants portés par l'ion métallique.

Lorsque l'on forme le dimère monofonctionnalisé **63** (M_1 et $M_2 = \text{Pd(II)}$), on observe une augmentation du maximum d'absorption de la bande de plus basse énergie en spectroscopie électronique par rapport à la bis-énamino-cétone libre (**Fig. 111**). La formation d'un complexe *via* une liaison de coordination avec du palladium(II) augmente donc la délocalisation électronique dans ces molécules. On passe d'un maximum de 730 nm pour la porphyrine difonctionnalisée **57** à

780 nm dans le dimère **63**. Cette différence est encore plus marquée lorsque le dimère est complexé en périphérie puisque la dernière bande Q se trouve alors à 833 nm (dimère **75**).

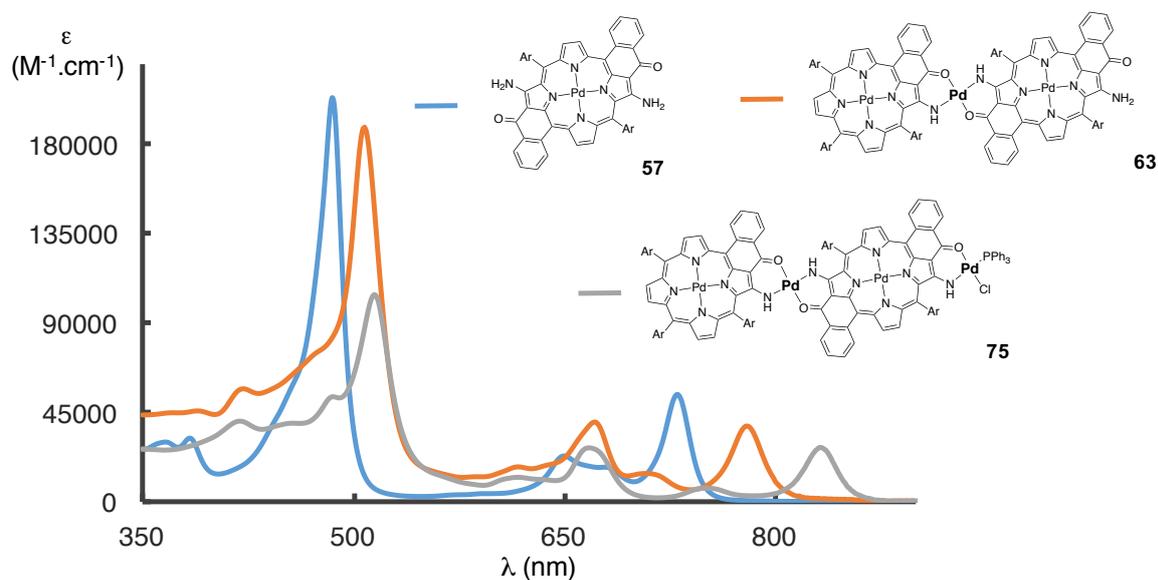


Figure 111. Comparaison des spectres d'absorption électronique du monomère **57** et des dimères **63** et **75**.

Les maxima d'absorption sont les mêmes lorsque la porphyrine de palladium(II) difonctionnalisée est complexée par les groupement $-\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**78**) ou $-\text{Pd}(\text{acac})$ (**81**) alors que dans le trimère **64**, un maximum d'absorption plus bas en énergie est relevé (**Fig. 112**).

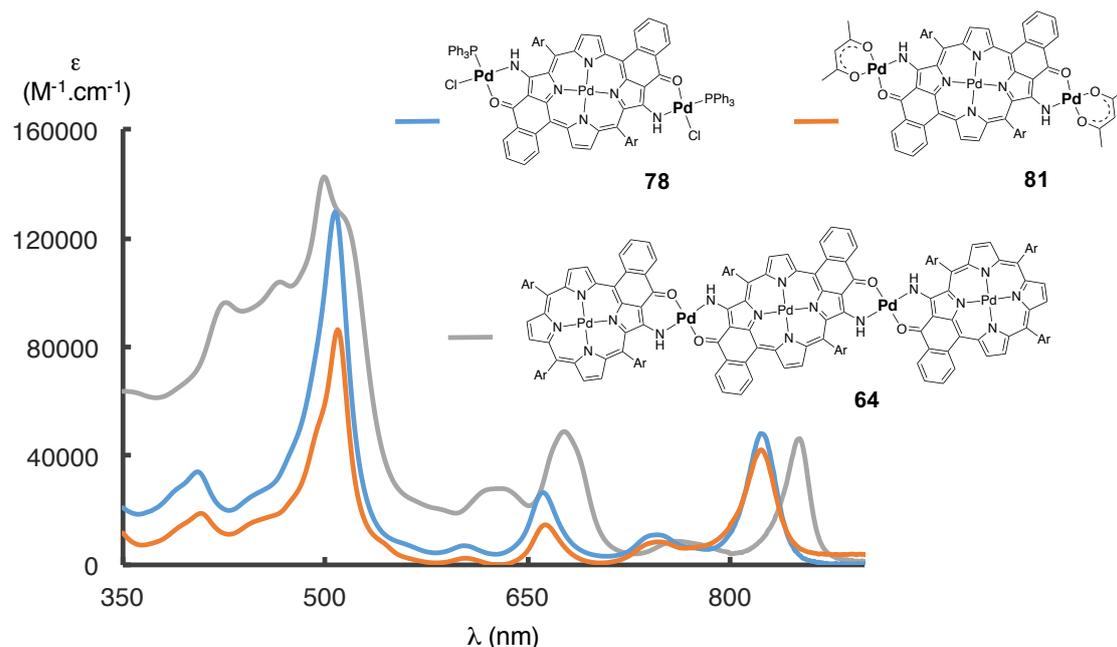


Figure 112. Comparaison des spectres d'absorption électronique des monomères **78**, **81** et du trimère **64**.

La même observation peut être faite pour les composés au nickel(II) sauf qu'un écart plus faible entre le maximum du trimère **66** et ceux des monomères **80** et **82** (~ 21 nm) est reporté par rapport à celui des porphyrines contenant du palladium(II) (~29 nm) (**Fig. 113**).

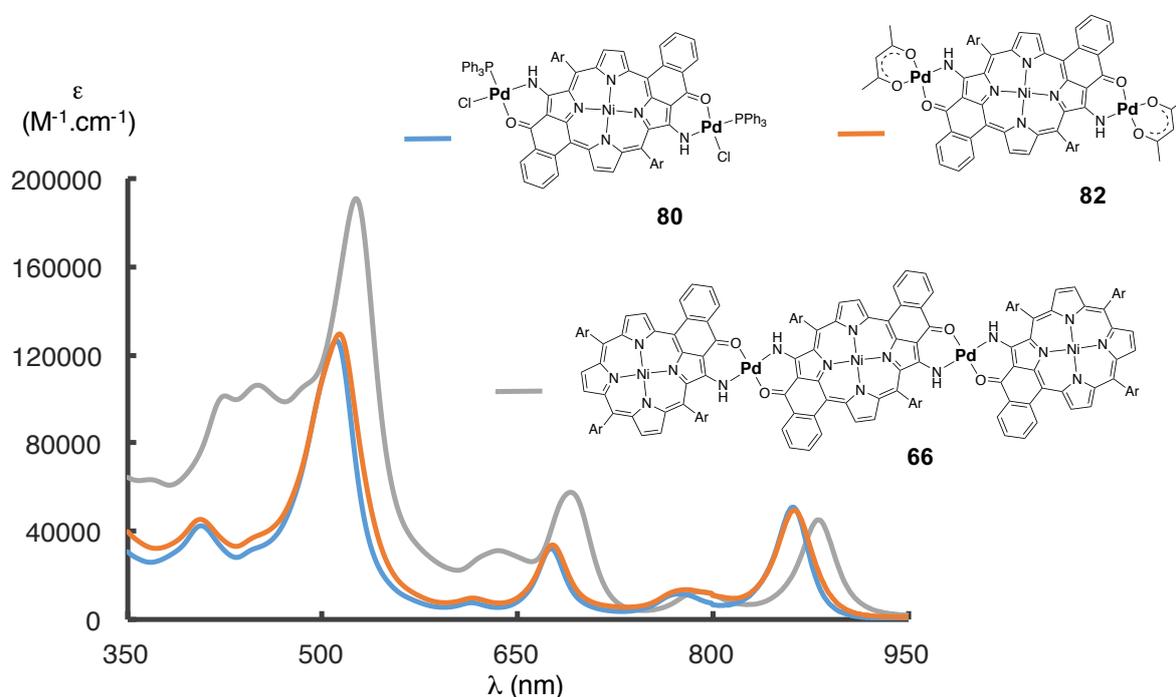


Figure 113. Comparaison des spectres d'absorption électronique des monomères **80** et **82** et du trimère **66**.

Cette tendance est conservée pour les assemblages contenant deux unités porphyriniques centrales. Les maxima d'absorption obtenus pour les dimères complexés en périphérie sont plus bas que ceux des tétramères des porphyrines, de palladium(II) ou de nickel(II) (**Tab. 23** et **24**).

Tableau 23. Maxima d'absorption relevés dans les assemblages de porphyrines de palladium(II).

Composé	Monomère 81	Monomère 79	Dimère 83	Trimère 64	Tétramère 71
λ_{\max} en nm	824	824	838	853	861
(ϵ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	(41600)	(54000)		(45300)	(107000)

Tableau 24. Maxima d'absorption relevés dans les assemblages de porphyrines de nickel(II).

Composé	Monomère 82	Monomère 80	Dimère 85	Trimère 66	Tétramère 72
λ_{\max} en nm	863	862	875	883	886
(ϵ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	(49300)	(50900)		(45000)	(100000)

Il est également intéressant de voir que l'on retrouve pour les assemblages comportant la même porphyrine centrale (complexée au palladium(II) ou au nickel (II)) les mêmes bandes de plus basse énergie (**Fig. 114, 115 et 116, Tab. 25 et 26**).

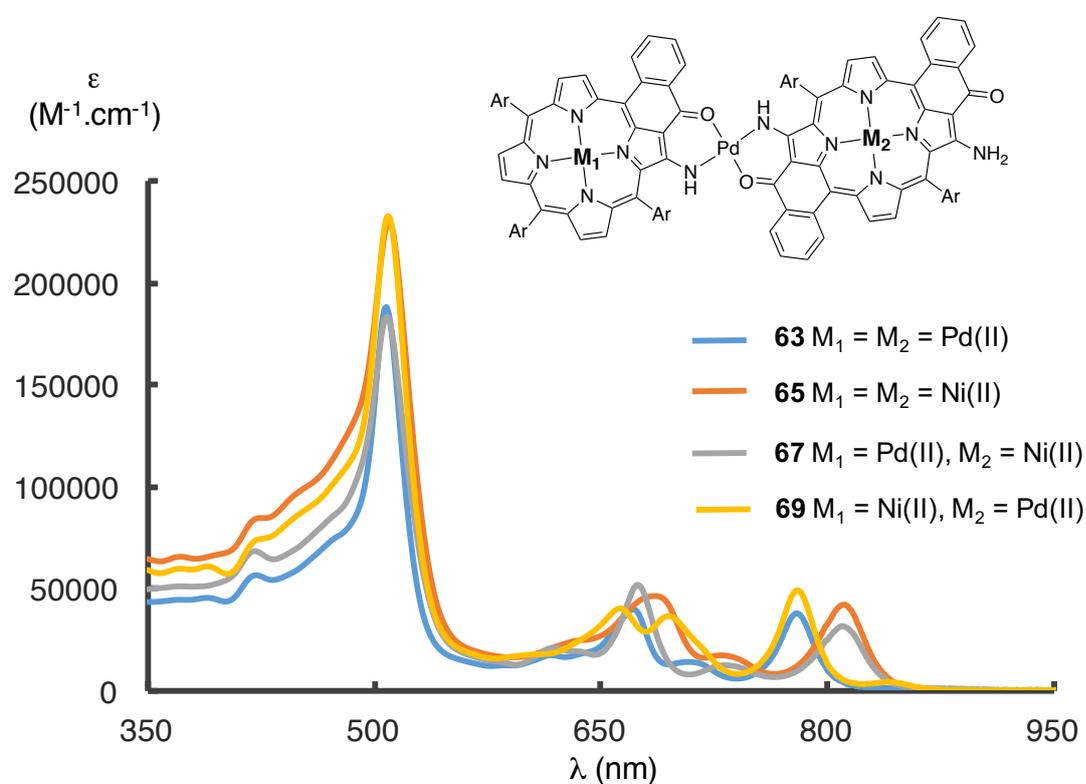


Figure 114. Comparaison des spectres d'absorption électronique des dimères monofonctionnalisés **63** ($M_1 = M_2 = Pd(II)$), **65** ($M_1 = M_2 = Ni(II)$), **67** ($M_1 = Pd(II)$, $M_2 = Ni(II)$) et **69** ($M_1 = Ni(II)$, $M_2 = Pd(II)$).

Tableau 25. Maxima d'absorption des dimères **63, 65, 67 et 69**

Composé	Dimère 63	Dimère 65	Dimère 67	Dimère 69
λ_{\max} en nm	780	814	813	781
(ϵ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	(38200)	(41100)	(30700)	(49200)

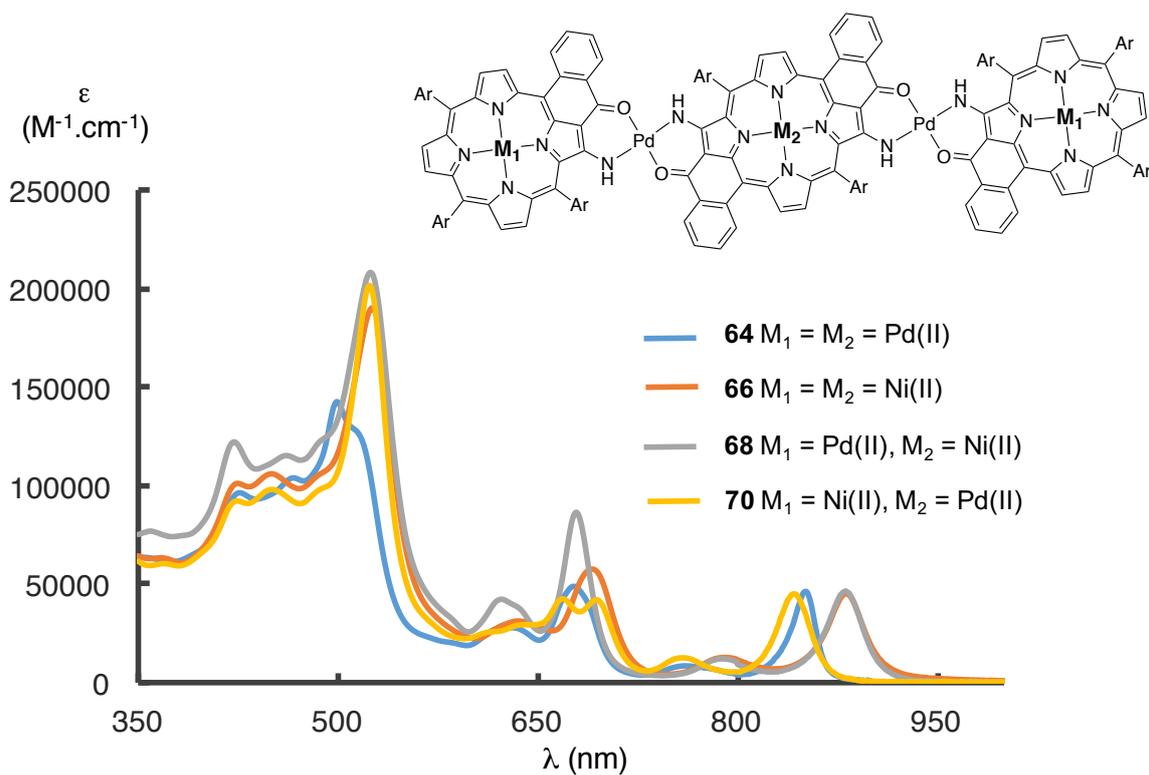


Figure 115. Comparaison des spectres d'absorption électronique des trimères **64** ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$), **66** ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), **68** ($M_1 = \text{Pd(II)}, M_2 = \text{Ni(II)}$) et **70** ($M_1 = \text{Ni(II)}, M_2 = \text{Pd(II)}$).

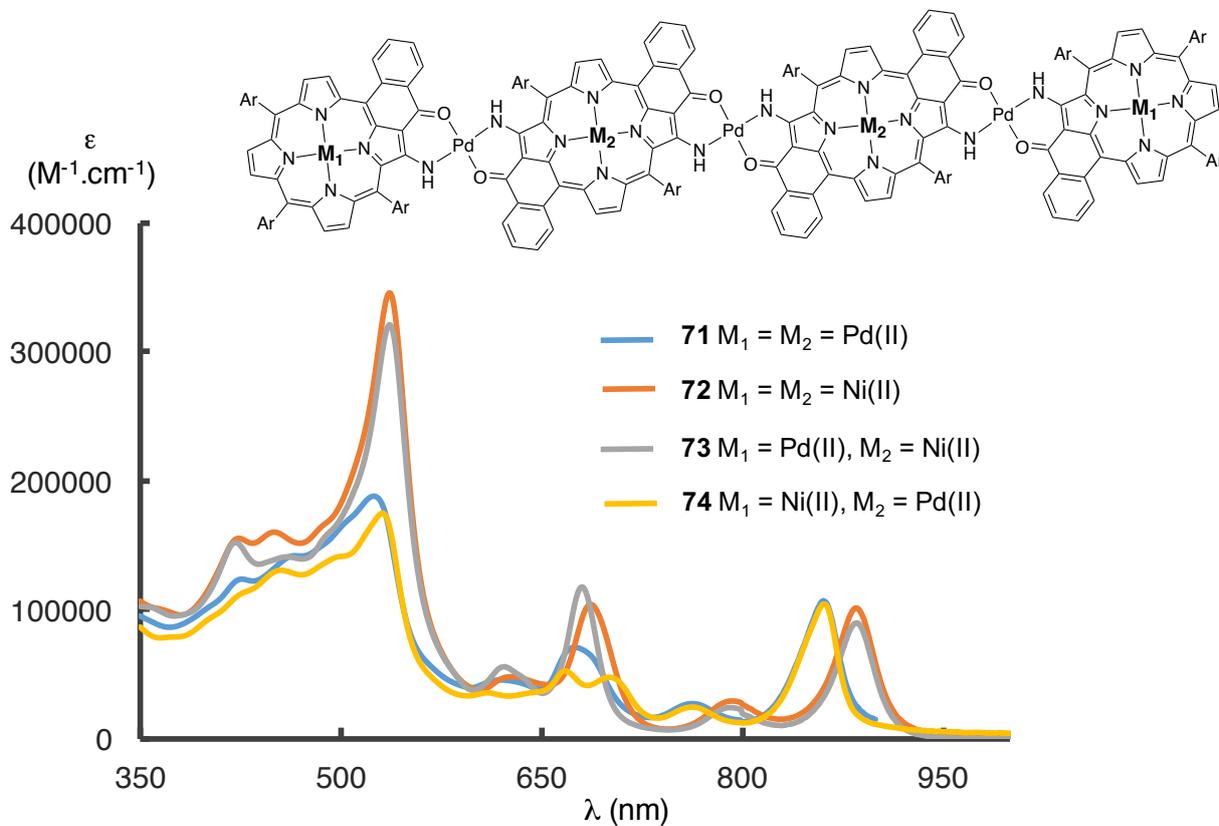


Figure 116. Comparaison des spectres d'absorption électronique des tétramères **71** ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$), **72** ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), **73** ($M_1 = \text{Pd(II)}, M_2 = \text{Ni(II)}$) et **74** ($M_1 = \text{Ni(II)}, M_2 = \text{Pd(II)}$).

Tableau 26. Maxima d'absorption des trimères **68** et **70** et tétramères **73** et **74** hétérométalliques.

Composé	Trimère 68	Tétramère 73	Trimère 70	Tétramère 74
λ_{\max} en nm	882	886	844	861
(ϵ en $M^{-1}.cm^{-1}$)	(46300)	(89300)	(45000)	(105000)

Les maxima d'absorption des molécules comportant les porphyrines de nickel(II) sont systématiquement déplacés vers le rouge par rapport à celles comportant les porphyrines de palladium(II).¹¹⁵

Les tétramères synthétisés présentent maintenant des coefficients d'absorption de leur dernière bande Q aux alentours de $100000 M^{-1}.cm^{-1}$ et jusqu'à $350000 M^{-1}.cm^{-1}$ pour les bandes de Soret.

On peut cependant voir que les maxima d'absorption des molécules comportant deux unités difonctionnalisées complexées par du palladium(II) ne sont pas beaucoup plus déplacés vers le rouge que ceux n'en contenant qu'une (**Fig. 117, Tab. 27**). Cette observation avait déjà été faite auparavant.^{108,109}

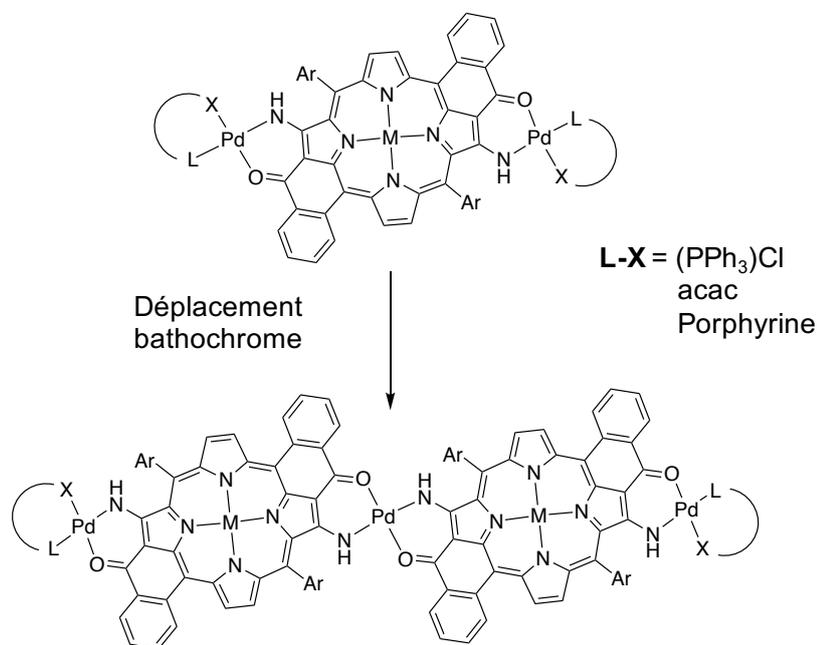


Figure 117. Passage des assemblages comportant une à deux unités centrales difonctionnalisées.

Tableau 27. Différence entre les maxima d'absorption entre les assemblages contenant deux unités difonctionnalisés et ceux n'en comportant qu'une.

Différence	Dimère 83 - Monomère 81	Dimère 85 - Monomère 82	Tetramère 71 - Trimère 64	Tetramère 72 - Trimère 66
$\Delta(\lambda_{\max})$	14 nm	12 nm	8 nm	3 nm

IV.2. Photophysique

IV.2.a) Propriétés des assemblages simples

Des mesures photophysiques ont été faites pour les différents assemblages contenant des porphyrines de palladium(II). Les composés ayant des comportements assez particuliers (temps de vie de fluorescence très courts (<10 ps), bande d'émission dans l'infrarouge), seules quelques informations ont pu être récoltées.

Tout d'abord, les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés pour les composés simples tels que le dimère de palladium(II) **62** et la porphyrine difonctionnalisée complexée - Pd(acac) en périphérie **81** (Fig. 118 et 119). Ces molécules présentent des pics de fluorescence ayant un léger déplacement de Stokes par rapport à la dernière bande d'absorption (678 nm pour **62** et 832 nm pour **81**) et une bande de phosphorescence plus basse en énergie d'environ 200 nm (880 nm et 1200 nm pour **62** et **81** respectivement).

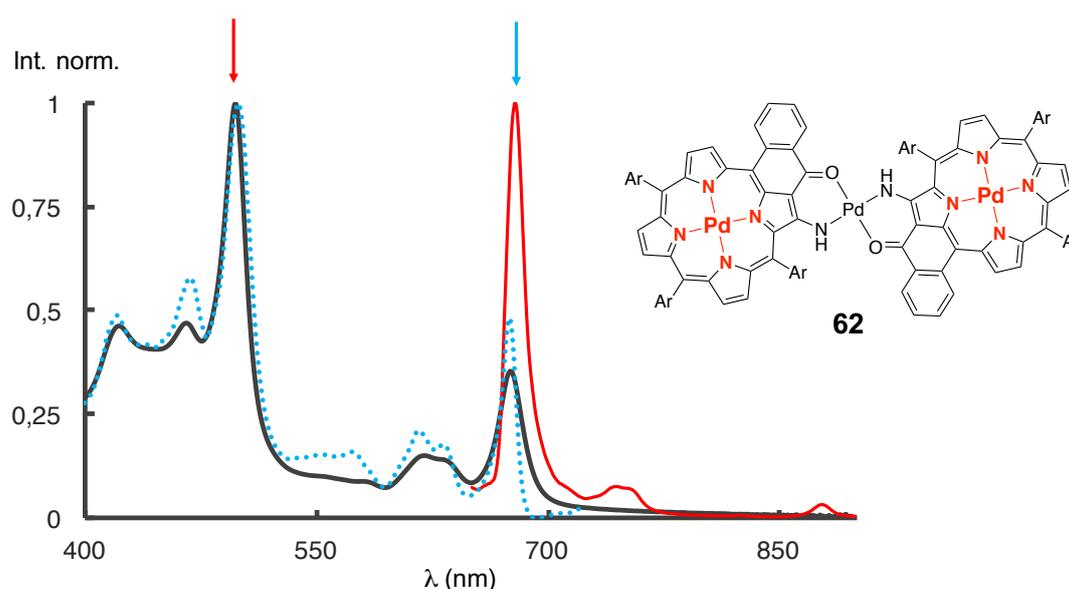


Figure 118. Spectres obtenus pour le dimère **62** : absorption en noir, émission en rouge et excitation en bleu.

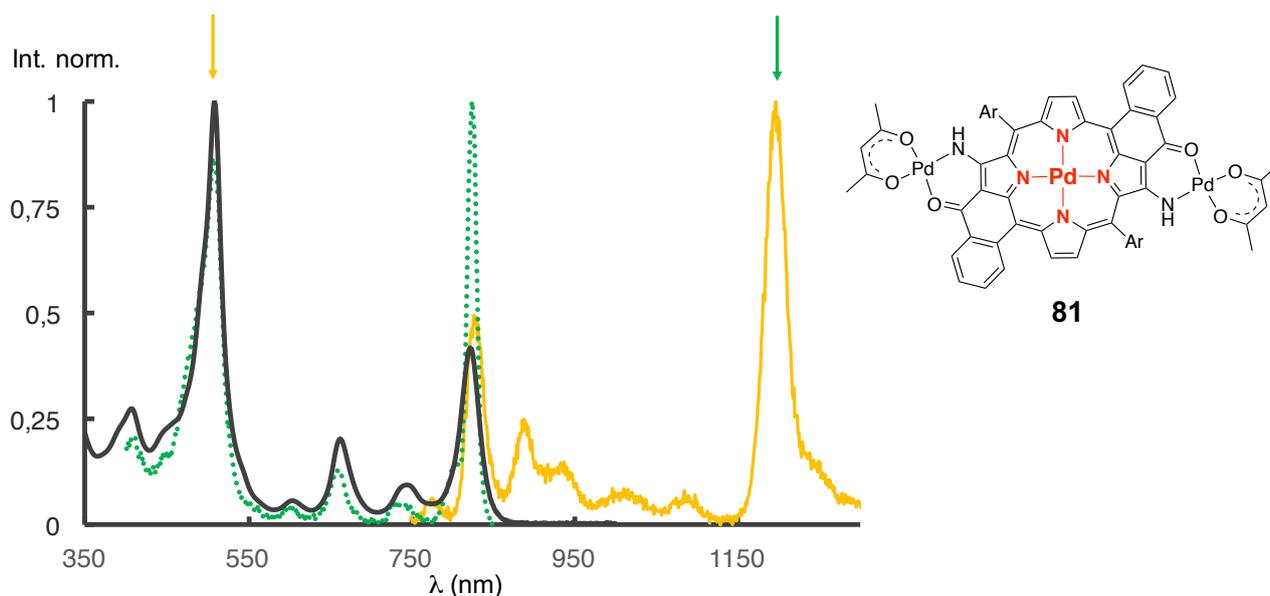


Figure 119. Spectres obtenus pour le monomère **81** : absorption en noir, émission en jaune et excitation en vert.

Des mesures d'émission résolues en temps ont permis de déterminer que les pics à 880 pour le dimère **62** et 1200 nm pour le monomère difonctionnalisés **81** avaient des temps de vies d'environ 40 et 30 μs respectivement (**Fig. 120-a**). Les pics d'émission de plus haute énergie présentent eux des temps de vie inférieurs à 10 ps (limite de détection d'une caméra Streak) (laboratoire Pr Pierre Harvey) (**Fig. 120-b**).

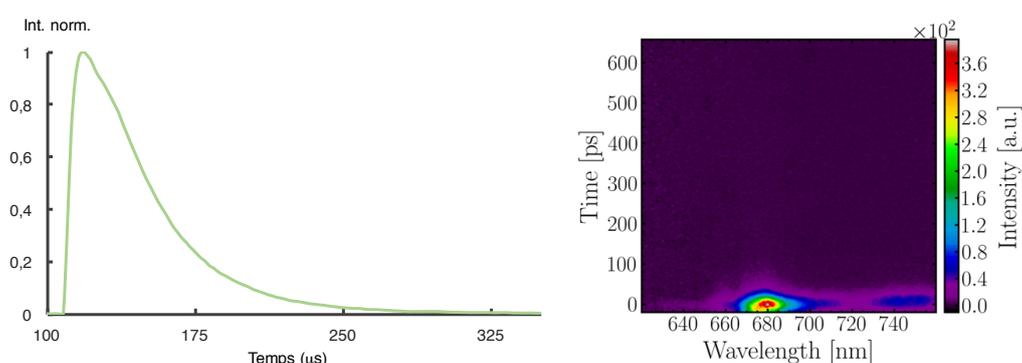


Figure 120. a) Décroissance de l'intensité d'émission mesurée pour la phosphorescence à gauche et **b)** spectre d'émission résolu en temps pris avec une Caméra Streak (fluorescence) à droite pour le dimère **62**.

Les spectres d'absorption sont retrouvés dans les spectres d'excitation mesurés sur chaque bande d'émission. Ceux-ci sont caractérisés par un maximum des bandes de Soret à environ 490 nm pour la porphyrine monofonctionnalisée et une bande de Soret à environ 520 nm ainsi que des bandes de plus faible énergie (830-850 nm) pour la porphyrine difonctionnalisée.

IV.2.b) Propriétés des oligomères hétérométalliques

Dans les oligomères hétérométalliques comportant la porphyrine de palladium(II) en périphérie (trimère **68** et tétramère **73**) on retrouve la bande de phosphorescence de la porphyrine monofonctionnalisée (**Fig. 121**). Bien que les intensités d'émission soient très faibles dans ces composés, les spectres d'excitation mesurés sur ces signaux ont alors l'allure caractéristique du spectre d'absorption de la porphyrine de palladium(II) monofonctionnalisée.

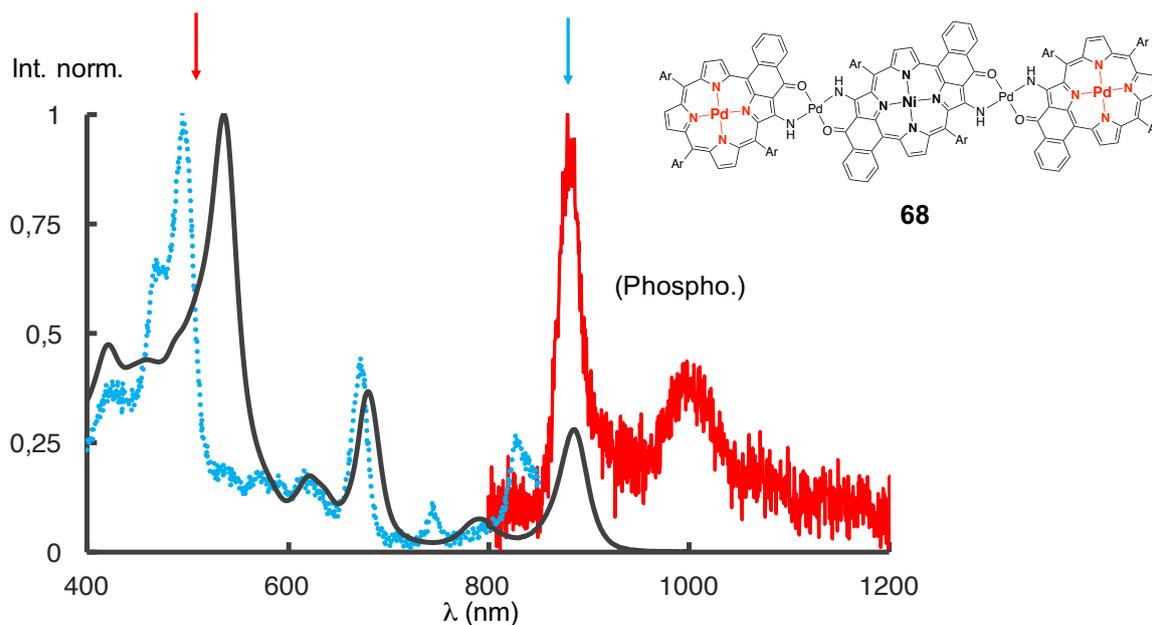


Figure 121. Trimère **68** : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et spectre d'excitation en bleu.

Une observation similaire peut être faite dans les oligomères hétérométalliques comportant la porphyrine centrale de palladium(II) (trimère **70** et tétramère **74**) puisque les pics de fluorescence et les spectres d'excitation caractéristiques des porphyrines difonctionnalisées sont retrouvés (**Fig. 122**).

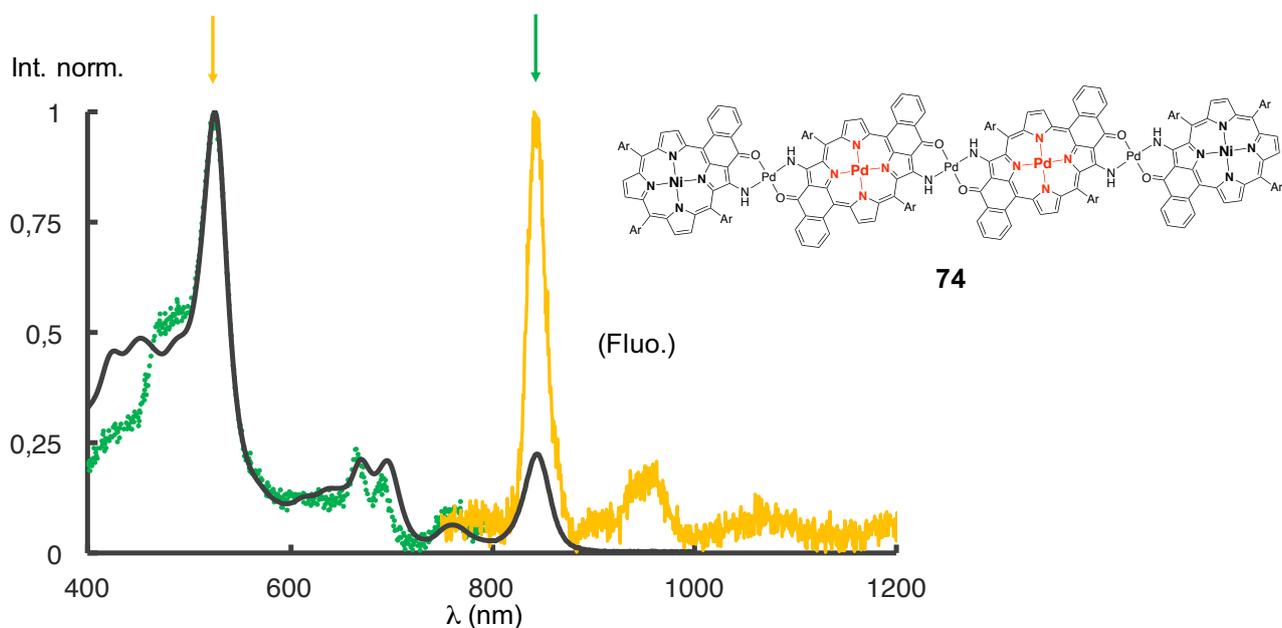


Figure 122. Tétramère **74** : absorption en noir, émission par excitation à 520 nm en jaune et spectre d'excitation en vert.

IV.2.c) Etude des oligomères de porphyrines au palladium(II)

L'énergie d'excitation des porphyrines monofonctionnalisées étant plus grande que celle des porphyrines difonctionnalisées, un transfert d'énergie des porphyrines de périphérie vers les porphyrines centrales était attendu dans les assemblages comportant les porphyrines luminescentes ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$).

Lorsque l'on excite le trimère **64** à hauteur des bandes de Soret des monomères respectifs on récupère des pics d'émission à 680, 851, 884 et 1197 nm (**Fig. 123**).

On distingue alors dans les spectres d'excitation mesurés sur les différents signaux d'émission les mêmes caractéristiques que celles trouvées pour les sous-unités au palladium(II) des assemblages hétérométalliques (**Fig. 124**).

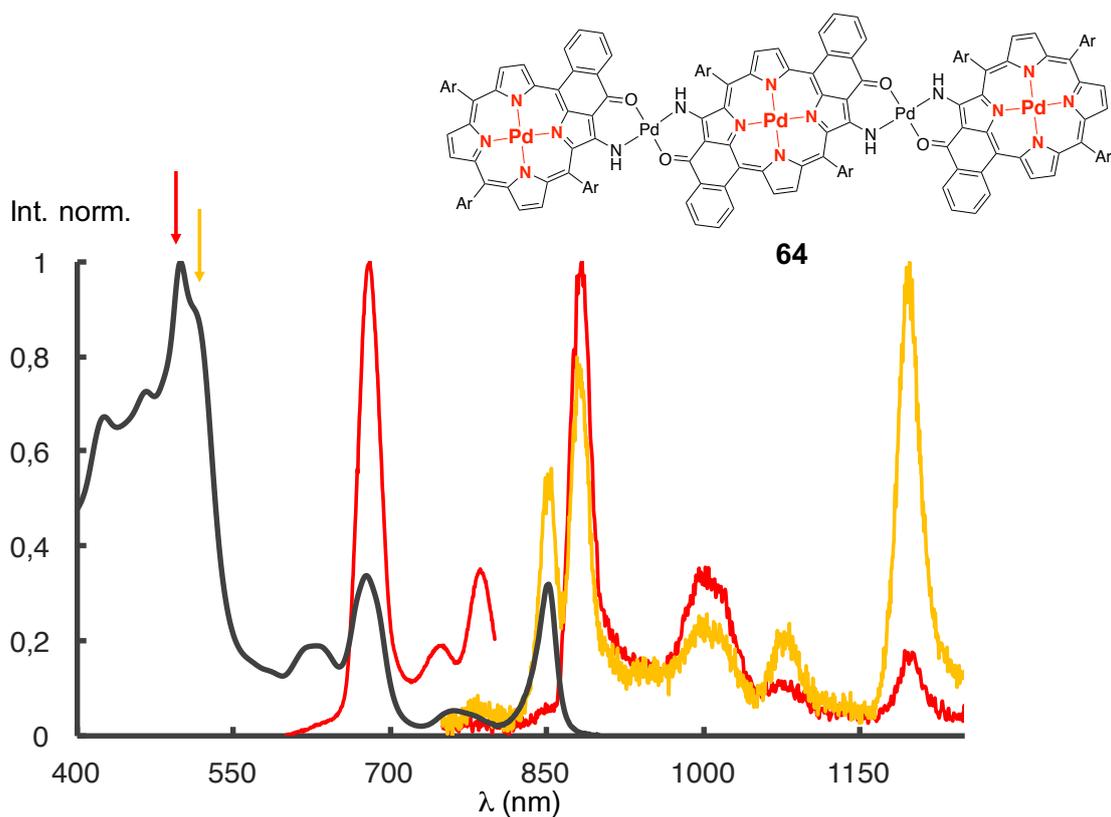


Figure 123. Trimère de porphyrines de palladium(II) **64** : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et émission par excitation à 520 nm en jaune.

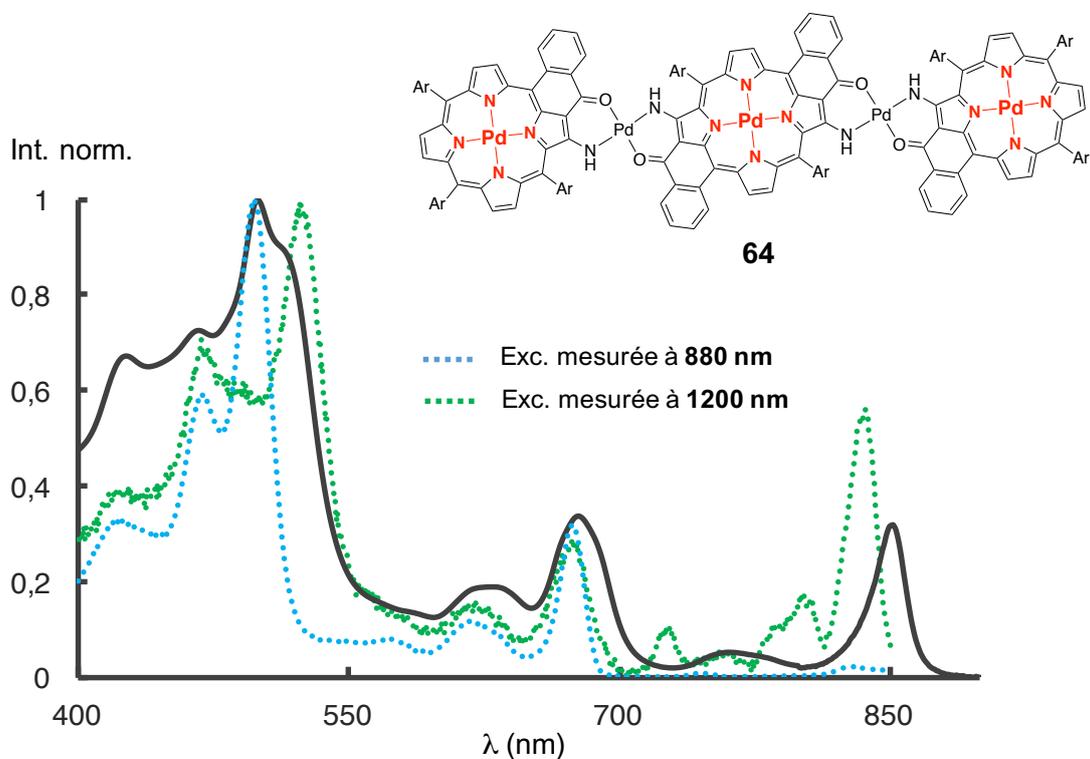


Figure 124. Trimère de porphyrines de palladium(II) **64** : absorption en noir, excitation mesurée sur le pic d'émission vers 880 nm en bleu et excitation mesurée sur le pic d'émission vers 1200 nm en vert.

Il en est de même pour le tétramère **71** puisque par excitation à 490 ou 520 nm récupère des pics d'émission associées aux porphyrines mono- et difonctionnalisées à 665, 857, 864, et 1200 nm. L'allure des spectres d'excitation est alors similaire à celles observés pour le trimère (**Fig. 125 et 126**).

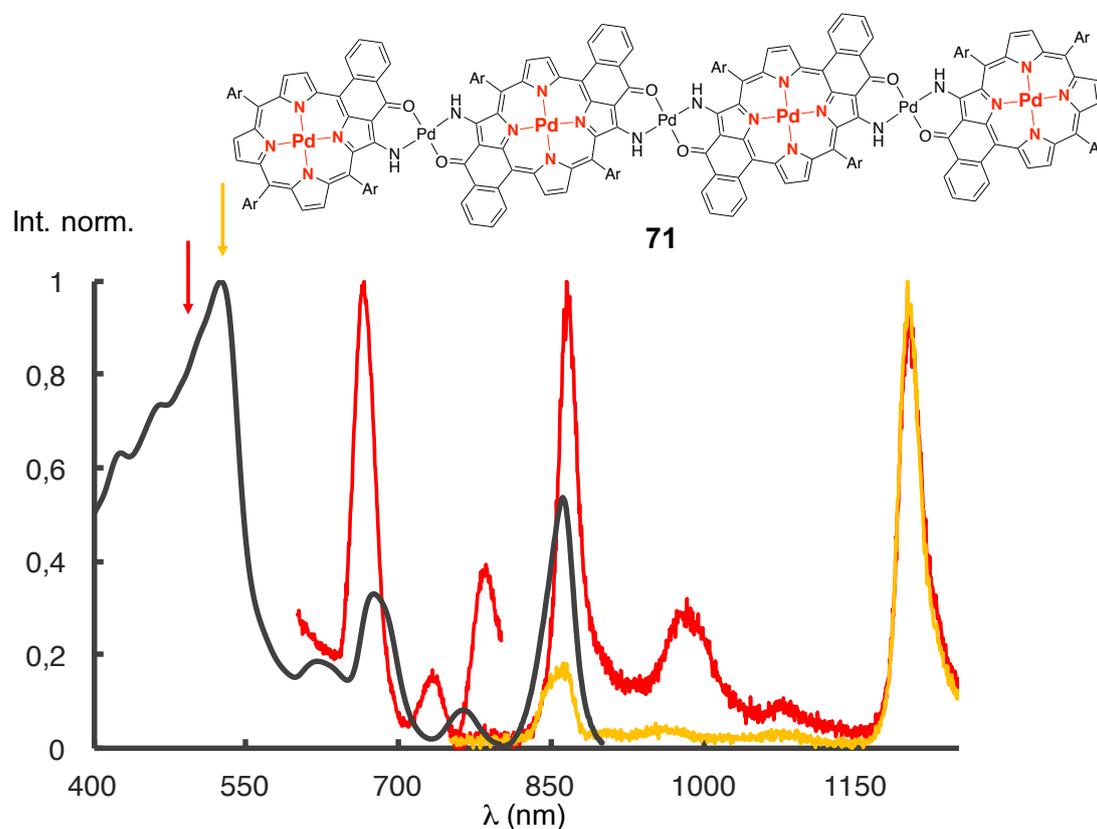


Figure 125. Tétramère de porphyrines de palladium(II) **71** : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et émission par excitation à 520 nm en jaune.

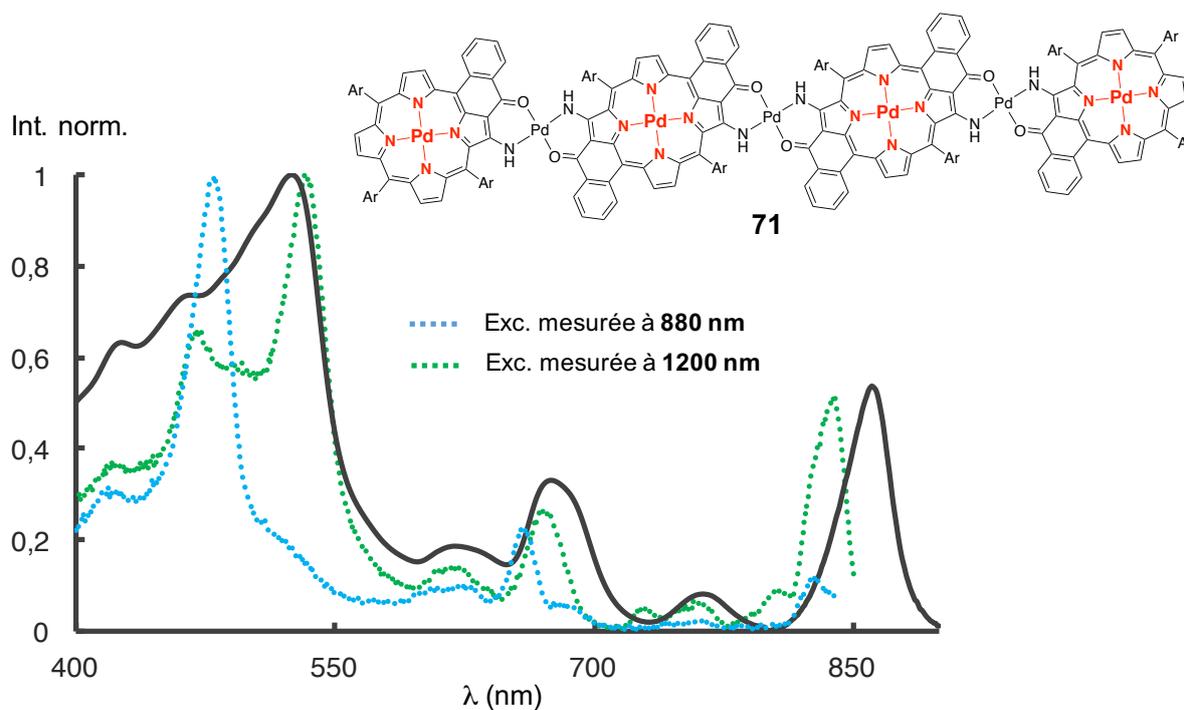


Figure 126. Tétramère de porphyrines de palladium(II) **71** : absorption en noir, excitation mesurée sur le pic d'émission vers 880 nm en bleu et excitation mesurée sur le pic d'émission vers 1200 nm en vert.

Les maxima des spectres d'émission et d'excitation établis pour les différentes molécules sont rassemblés dans le tableau ci-après (**Tab. 28**).

Tableau 28. Maxima d'émission et d'excitation mesurés pour les différents assemblages, exprimés en nm. Les spectres d'émission sont mesurés par excitation dans les bandes de Soret des unités mono- ou difonctionnalisées et les spectres d'excitation sur les différents pics d'émission.

Composé	$\lambda_{\max}(\text{émission})$ (490 nm)	$\lambda_{\max}(\text{émission})$ (520 nm)	$\lambda_{\max}(\text{excitation})$ (~880 nm)	$\lambda_{\max}(\text{excitation})$ (~1200 nm)
Dimère 62	678, 878	/	499, 675	/
Monomère 81	/	832, 1195	/	509, 825
Trimère 64 M_1 et $M_2 = \text{Pd(II)}$	680, 884	851, 1197	496, 673	523, 836
Tétramère 71 M_1 et $M_2 = \text{Pd(II)}$	665, 864	857, 1200	480, 483	531, 839
Trimère 68 $M_1 = \text{Pd(II)}$	873	/	483, 666	/
Tétramère 73 $M_1 = \text{Pd(II)}$	880	/	497, 672	/
Trimère 70 $M_2 = \text{Pd(II)}$	/	843	/	526
Tétramère 74 $M_2 = \text{Pd(II)}$	/	860	/	Non acquis

Bien que les temps de vie d'émission des différents signaux n'ont pas pu être déterminés pour les grands systèmes, le transfert d'énergie entre les porphyrines monofonctionnalisées et les porphyrines difonctionnalisées dans les assemblages ne serait donc vraisemblablement pas aussi efficace que celui mesuré dans les dyades vues au chapitre I.

IV.3. Electrochimie

Le trimère **66** et le tétramère **72** ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), les molécules comportant la porphyrine de nickel(II) difonctionnalisée **82** et **85**, le dimère de porphyrines de palladium(II) **62** ainsi que le trimère **68** ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) ont pu être étudiés en électrochimie.

Il était intéressant de voir que pour les assemblages contenant les unités difonctionnalisées, de très belles courbes ont été obtenues en voltampérométrie cyclique, ce qui n'était pas le cas avec les premiers assemblages construits avec des porphyrines substituées par des groupements 3,5-ditertbutylphényle.¹⁰⁹ On trouve dans le cas du tétramère par exemple, 9 processus rédox réversibles, ce qui n'est pas très commun. Les différents potentiels d'oxydation ont donc pu être déterminés (**Tab. 29**).

Tableau 29. Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc⁺. Le nombre d'électrons échangés est indiqué entre parenthèses.

Composé	E _{red4}	E _{red3}	E _{red2}	E _{red1}	E _{ox1}	E _{ox2}	E _{ox3}	E _{ox4}	E _{ox5}
Monomère 82			-1,52 (1 e ⁻)	-1,18 (1 e ⁻)	0,14 (1 e ⁻)	0,60 (1 e ⁻)			
Trimère 66 (M ₁ = M ₂ = Ni(II))	-2,03 (2 e ⁻)	-1,61 (1 e ⁻)	-1,51 (2 e ⁻)	-1,19 (1 e ⁻)	0,11 (1 e ⁻)	0,38 (2 e ⁻)	0,68 (1 e ⁻)	0,83 (2 e ⁻)	
Dimère 85			-1,50 (2 e ⁻)	-1,15 (2 e ⁻)	0,18 (1 e ⁻)	0,27 (1 e ⁻)	0,64 (2 e ⁻)		
Tétramère 72 (M ₁ = M ₂ = Ni(II))	-1,98 (2 e ⁻)	-1,60 (2 e ⁻)	-1,49 (2 e ⁻)	-1,17 (2 e ⁻)	0,13 (1 e ⁻)	0,23 (1 e ⁻)	0,43 (2 e ⁻)	0,74 (2 e ⁻)	0,90 (2 e ⁻)
Dimère 62		-2,06 (1 e ⁻)	-1,94 (1 e ⁻)	-1,51 (2 e ⁻)	0,24 (1 e ⁻)	0,51 (1 e ⁻)	0,88 (1 e ⁻)	0,96 (1 e ⁻)	
Trimère 68 (M ₁ = Pd(II), M ₂ = Ni(II))	-2,02 (2 e ⁻)	-1,61 (1 e ⁻)	-1,51 (2 e ⁻)	-1,19 (1 e ⁻)	0,09 (1 e ⁻)	0,45 (2 e ⁻)	0,70 (1 e ⁻)	0,94 (2 e ⁻)	

On retrouve dans le trimère **66** et le tétramère **72** les signatures électrochimiques trouvées pour une porphyrine (monomère **82**) ou deux porphyrines (dimère **85**) comportant deux motifs - Pd(acac) en périphérie (Fig. **127** et **128**). Cela est notamment illustré par la présence de deux vagues de premières oxydations monoélectroniques pour les composés comportant deux porphyrines difonctionnalisées (dimère **85** et tétramère **72**). On trouve respectivement un écart entre E_{ox1} et E_{ox2} de 90 mV pour **85** et 100 mV pour **72**. Comme cela a été le cas dans les dimères vus au chapitre I, on observe donc des effets résultant de l'interactions des porphyrines à l'état fondamental.

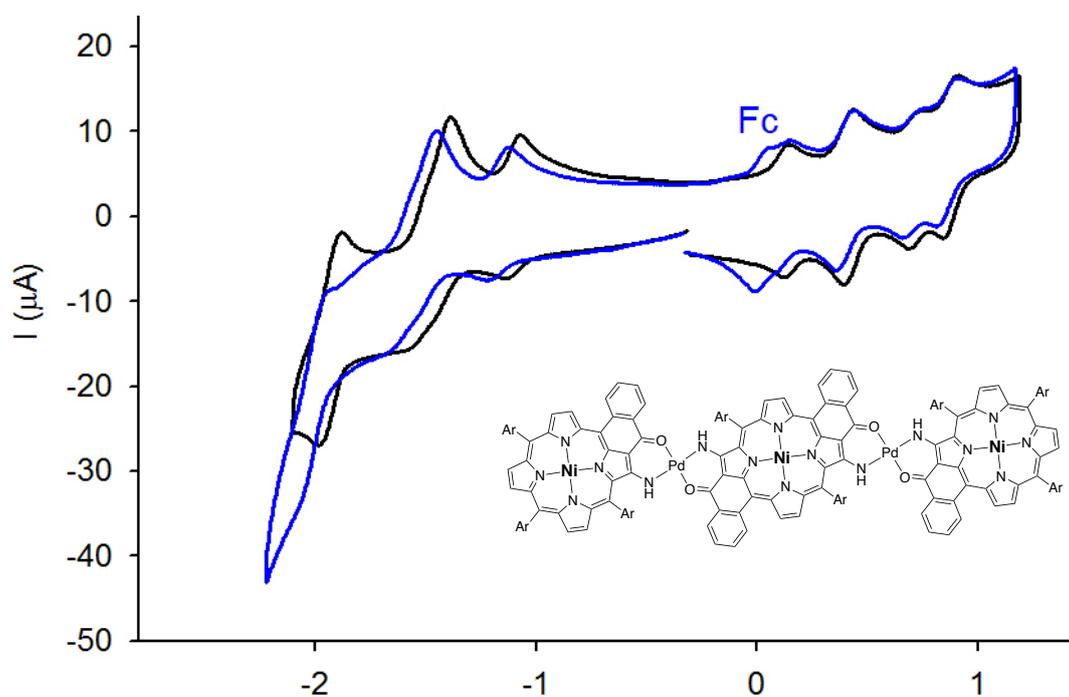


Figure 127. Voltampérométrie cyclique pour le trimère de porphyrines de nickel(II) **66** avec (en bleu) et sans ferrocène (en noir).

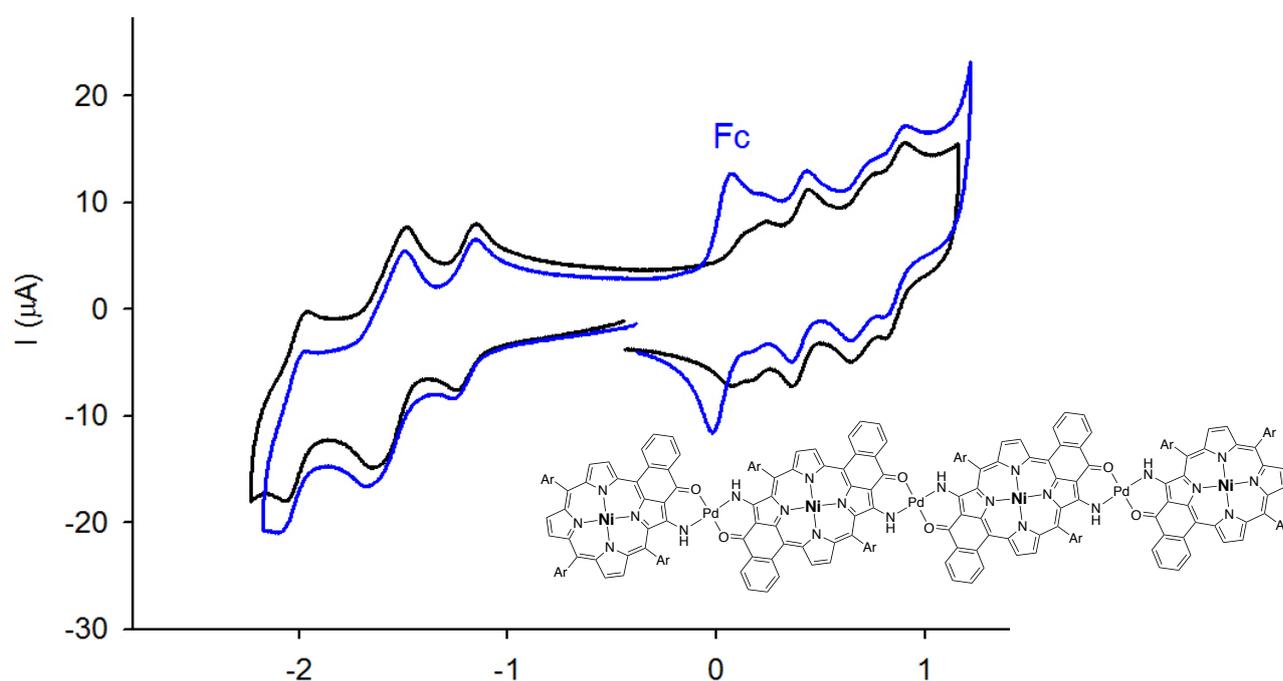


Figure 128. Voltampérométrie cyclique pour le tétramère de porphyrines de nickel(II) **72** avec (en bleu) et sans ferrocène (en noir).

En comparant les courbes obtenues en voltampérométrie cyclique pour les monomères monofonctionnalisés et les dimères avec celles obtenues pour les assemblages comportant des

unités difonctionnalisées, on peut tenter d'attribuer les vagues d'oxydation et de réduction successives aux différentes porphyrines.

La signature en spectroélectrochimie de la porphyrine difonctionnalisée est légèrement différente de celles des unités monofonctionnalisées (**Fig. 129**). En l'état des travaux, il est difficile d'en tirer plus d'informations.

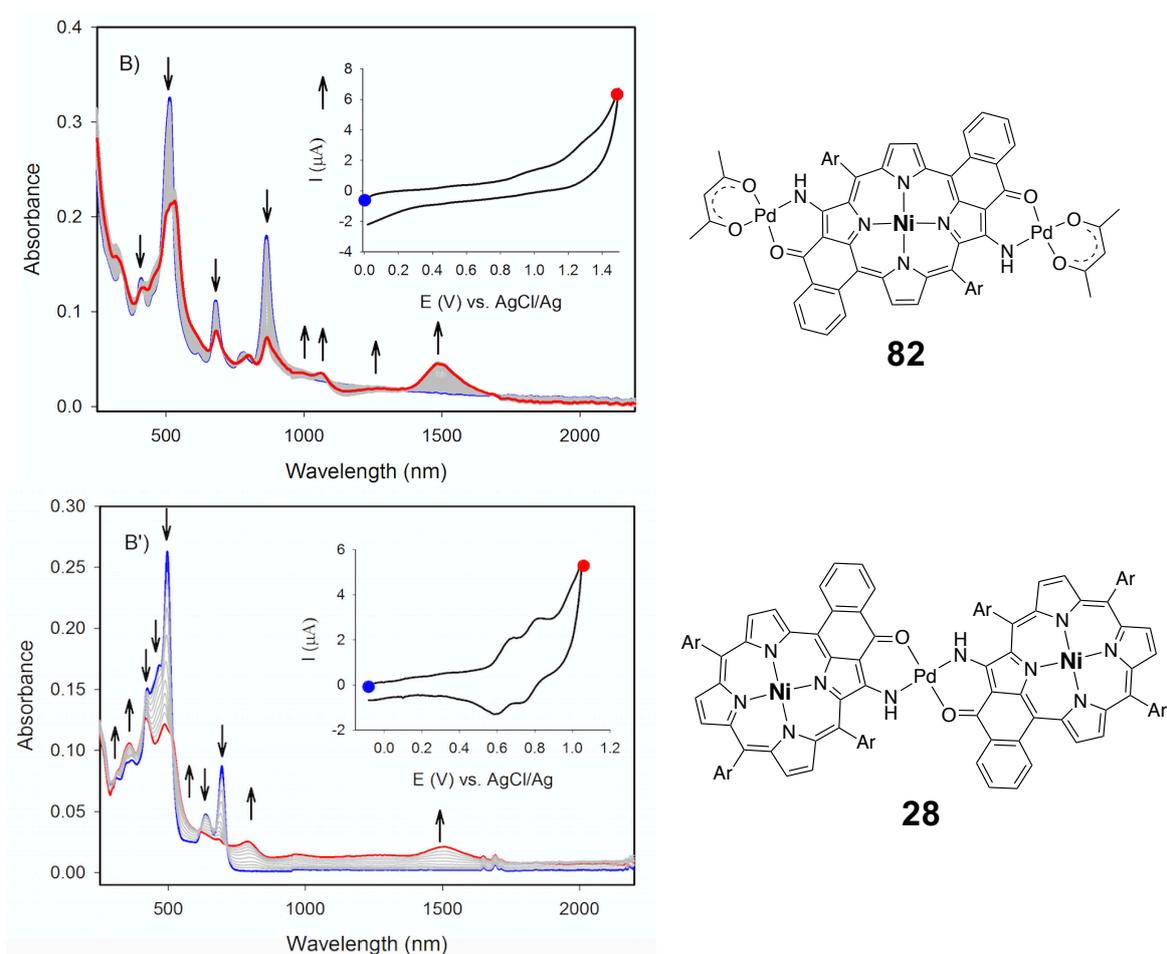


Figure 129. Variation du spectre d'absorption par oxydation du monomère de porphyrine **82** et comparaison avec le dimère **28**.

V. Conclusion

De nouveaux assemblages comportant des unités porphyriniques difonctionnalisées ont été synthétisés. La méthodologie employée a permis d'accéder à la formation de trimères et de tétramères contenant des porphyrines de palladium(II) ou de nickel(II). L'étude des propriétés physico-chimiques de ces molécules a alors montré que les sous-unités n'interagissaient que faiblement entre elles.

Nous avons vu par spectroscopie d'absorption électronique que les systèmes π des molécules n'étaient pas beaucoup plus étendus avec l'augmentation de leur taille. De faibles déplacements bathochromes sont observés. Les mesures faites en spectroscopie d'émission et d'excitation et en électrochimie ont cependant montré que les porphyrines interagissaient entre elles dans une certaine mesure, puisque des effets de communication entre les porphyrines ont été mis en évidence.

CHAPITRE III : Synthèse de porphyrines pour la formation d'oligomères sur surface.

I. Origine du projet	122
II. Synthèse des bis-énaminocétones.....	125
II.1. Synthèse des composés de départ.....	125
II.2. Formation des dicétones et amination	128
II.3. Développement d'autres précurseurs comportant des chaînes grasses latérales	130
III. Caractérisations	133
III.1. Spectroscopie RMN ¹ H.....	133
III.2. Spectroscopie UV-visible	136
III.3. Structures RX.....	138
IV. Dépôt sur surface : premiers résultats	139
V. Conclusion	140

CHAPITRE III : Synthèse de porphyrines pour la formation d'oligomères sur surface.

I. Origine du projet

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la synthèse de dimères, trimères et tétramères porphyriniques. Aller vers des oligomères plus grands est certes légitime, mais pose des soucis de synthèse. Une alternative à l'approche itérative décrite précédemment est la mise en oeuvre d'assemblages sur une surface. Pour cela, il est indispensable de contrôler l'organisation des molécules aux interfaces solide/liquide.¹¹⁷⁻¹¹⁹ A cette fin, l'auto-assemblage a souvent été utilisé comme outil et a permis de générer des structures (ou des motifs) ordonnées sur des substrats solides variés.¹²⁰⁻¹²⁵ Etant donné que les porphyrines ont des propriétés électroniques et optiques très particulières, ces molécules ont déjà été utilisées comme sous-unités pour construire des assemblages moléculaires sur des surfaces de graphite ou sur des surfaces métalliques.¹²⁶⁻¹³³

La technique STM (Scanning Tunneling Microscopy) a permis de visualiser des molécules isolées sur des surfaces, devenant de fait une nouvelle technique de caractérisation de grosses molécules.¹³⁴⁻¹³⁹ De plus, cette technique a aussi permis de montrer que des molécules substituées de façon appropriée pouvaient former des assemblages très ordonnés sur ces supports solides, parfois considérés comme des structures en deux dimensions (cristaux 2D).¹⁴⁰⁻¹⁴⁸ Il n'est donc pas surprenant que les porphyrines utilisées au laboratoire ont été envisagées pour construire de nouveaux assemblages bidimensionnels sur des surfaces.

Cette thématique a démarré au laboratoire il y a déjà quelques années maintenant. Au cours d'un stage de 2^{ème} année de Master au laboratoire, puis par la suite essentiellement au début de cette thèse, nous avons entrepris la mise au point de la synthèse de porphyrines comportant des groupements *meso* aryles portant des chaînes longues alkyles en plus des sites externes de coordination. Ces porphyrines devaient par la suite être déposés sur des surfaces de graphite (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) à l'interface solide/liquide en utilisant les interactions de type van der Waals (physisorption). Suite à l'obtention d'un financement FRC-Labex, cette thématique a été poursuivie avec Mary-Ambre Carvalho, ce qui a permis de préparer plus rapidement de nombreuses molécules.

Les premiers travaux au laboratoire avaient conduit à la synthèse de porphyrines comportant un site de coordination externe (énaminothiocétone) ainsi que trois groupements *meso*

alkoxyphényle. A partir de ces porphyrines, des dimères ont aussi été préparés. La plupart de ces nouvelles molécules ont ensuite été déposées sur une surface de graphite à l'interface solide/liquide. Ces expériences ont été réalisées au Japon dans le laboratoire du Dr. Yoshihiro Kikkawa (AIST, Tsukuba). La formation d'assemblages à l'interface solide/liquide a alors été mise en évidence par STM. Le dimère **86** formé autour de palladium(II) par exemple a conduit à des assemblages très ordonnés sur HOPG (**Fig. 130**). Sur ces images, on remarquera que les parties aromatiques des molécules apparaissent brillantes alors que les chaînes alkyles sont localisées dans les zones sombres.

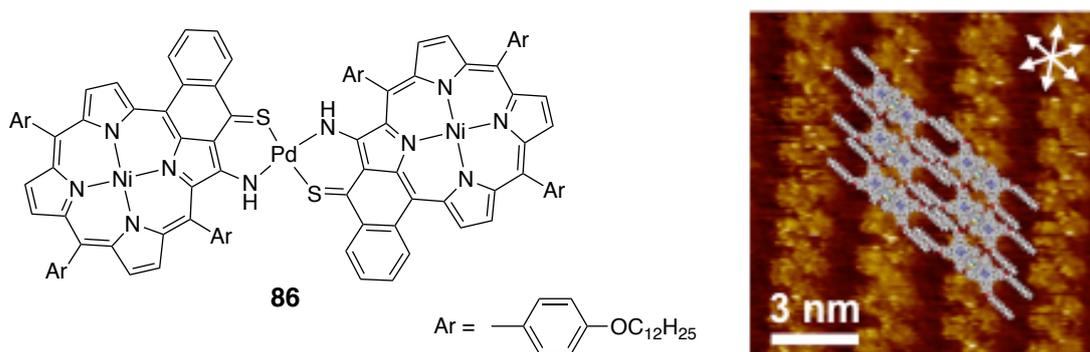


Figure 130. Dimère de porphyrine comportant des chaînes grasses latérales et assemblage formé à l'interface HOPG/phényloctane.

Ces premiers essais ont aussi permis de mettre en évidence que l'assemblage sur surface des monomères de porphyrine s'effectuait de façon centro-symétrique, et donc que les molécules interagissent par liaisons hydrogène entre les sites de coordination externe (**Fig. 131**).

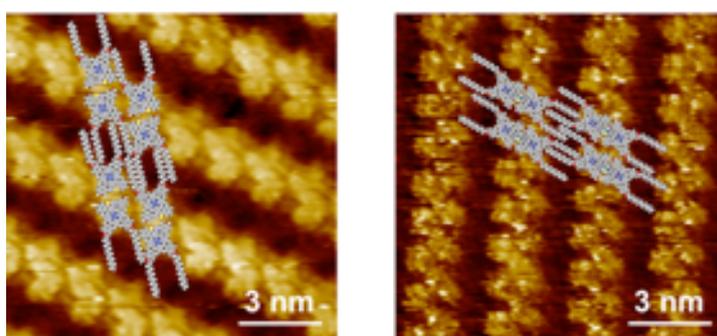


Figure 131. Assemblages de porphyrines visualisées par STM : à gauche, un monomère et à droite le dimère correspondant connecté par du palladium(II).

D'autre part, nous avons pu noter que dans une structure aux rayons X obtenue pour une molécule comportant deux sites de coordination, les molécules interagissaient de la même manière à l'état solide (**Fig. 132**).

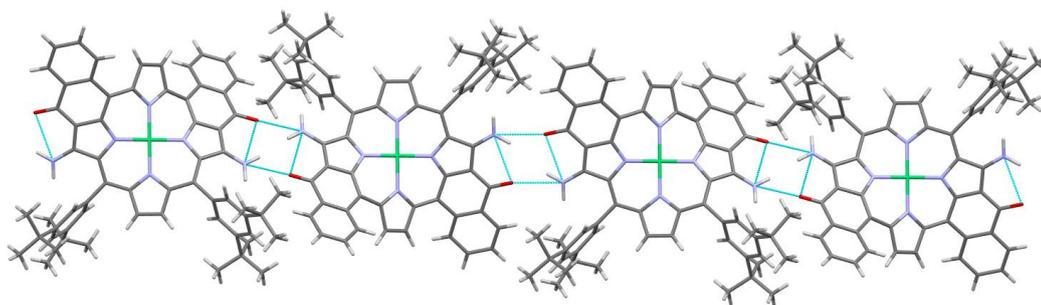


Figure 132. Assemblages linéaires dans une structure tridimensionnelle.

Dans la structure cristalline, il est immédiatement visible que les monomères de porphyrines s'organisent d'une façon telle qu'ils sont directement disposés pour former des assemblages par complexation. Des sites de coordination potentiels vacants (représentés par les losanges bleu ciel dans la structure obtenue par diffraction des rayons X) sont générés à l'aide des liaisons hydrogène. A partir de ces observations, le projet d'assembler des porphyrines difonctionnalisées par liaisons hydrogène et par liaison de van der Waals à l'interface HOPG/liquide, puis de consolider les assemblages linéaires formés par l'ajout d'un cation métallique dans un deuxième temps a démarré (**Fig 133**).

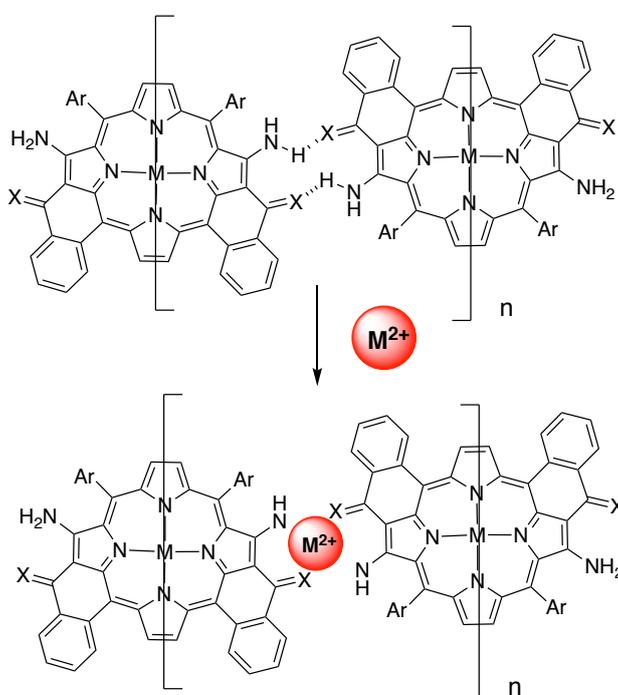


Figure 133. Auto-assemblage par liaisons hydrogène, puis consolidation par création de liaisons de coordination.

Cependant, la nature des groupements solubilisant (chaînes alkoxy $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) utilisés dans les premiers travaux rendait difficile d'accès les porphyrines comportant deux sites externes de coordination. Dans le cadre de cette thèse, la synthèse de porphyrines bis-énamino(thio)cétone comportant de longues chaînes alkyle sur les aryles *meso* a été entreprise.

II. Synthèse des bis-énaminocétones

II.1. Synthèse des composés de départ

Pour obtenir des bis-énaminocétone centro-symétriques, les porphyrines 5,15-disubstituées ont dû être employées. Le benzaldéhyde **20** comportant une fonction ester est condensé avec un dipyrrométhane substitué, lui-même préparé par réaction d'un benzaldéhyde substitué avec un excès de pyrrole (**Fig. 134**).

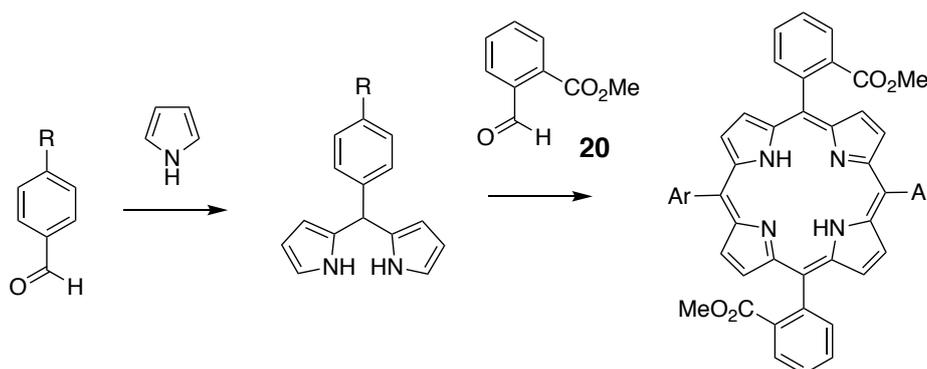


Figure 134. Schéma de synthèse des précurseurs porphyriniques utilisés dans la synthèse de porphyrines comportant deux sites externes.

II.1.a) Synthèse des aldéhydes

Les aldéhydes **87**, **88** et **89** comportant respectivement une chaîne *p*-dodécynyle, *p*-dodécyle et *p*-octadécyle ont alors été choisis comme substrats de départ (**Fig. 135**).

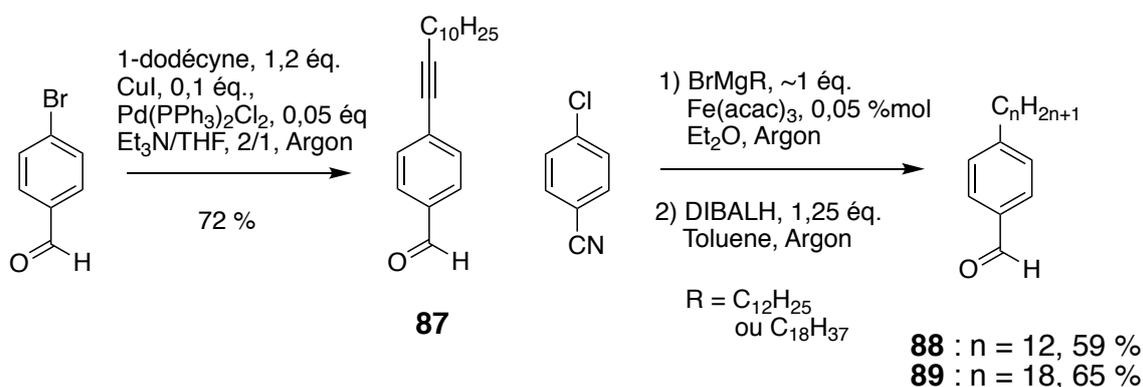


Figure 135. Synthèse des aldéhydes **87**, **88** et **89** comportant différentes chaînes alkyles.

La synthèse de l'aldéhyde **87** fait intervenir un couplage de Sonogashira entre du 4-bromobenzaldéhyde et du 1-dodécyne. L'aldéhyde **87** a pu être obtenu à l'échelle de la dizaine de gramme avec un rendement de 72 %.¹⁴⁹ Les aldéhydes **88** et **89** ont été obtenus par couplage catalysé au Fe(acac)₃ du *p*-chlorobenzonitrile avec un alkylmagnésien,¹⁵⁰ suivi d'une réduction de la fonction nitrile en aldéhyde.¹⁵¹ Ce couplage, développé par le groupe de Fürstner, permet d'alkyler des cycles aromatiques chlorés avec des alkylmagnésiens en présence de fonctions réactives (nitriles, esters, ...) avec de bons rendements. Ces alkybenzaldéhydes avaient été obtenus précédemment à partir de 4-bromoalkylbenzène en effectuant d'abord un échange halogène-lithium suivi d'une réaction avec le DMF pour générer la fonction aldéhyde.^{152,153}

II.1.b) Synthèse des porphyrines 5,15-disubstituées

Les 5-aryl-dipyrrométhanones **90** à **93** sont formés par condensation avec un excès de pyrrole en conditions acide et directement utilisés pour la synthèse de porphyrines de type « A₂B₂ » (**Fig. 136 et 137**).^{110,111}

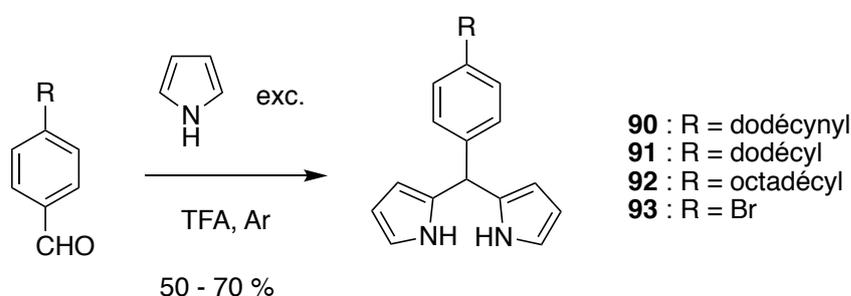


Figure 136. Synthèse des 5-aryl-dipyrrométhanones.

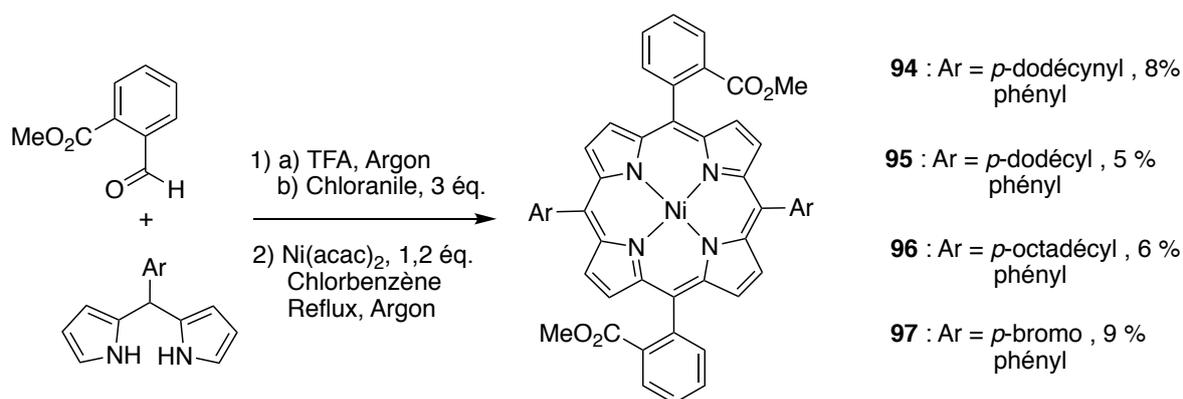


Figure 137. Synthèse des porphyrines 5,15-disubstituées.

Les porphyrines base libre obtenues sont ensuite directement métallées par reflux avec du Ni(acac)₂ dans le chlorobenzène. Des rendements de l'ordre de 5 à 9 % ont été obtenus.

II.1.c) Synthèse des porphyrines 5,10-disubstituées

Afin de pouvoir étudier l'influence de la géométrie des porphyrines sur la possibilité de former des auto-assemblages, la synthèse de porphyrines bis-énaminocétones adoptant une forme en « V » de symétrie C_{2v} a été envisagée. Pour synthétiser ce type de molécules, les porphyrines 5,10-disubstituées doivent être employées comme porphyrines de départ. Elles sont obtenues par condensation statistique du *o*-(méthoxycarbonyl)benzaldéhyde **20**, d'un aldéhyde portant la chaîne grasse et de pyrrole dans les conditions classiques décrites par J. S. Lindsey.¹⁵⁴ Les porphyrines portant le groupement *p*-dodécynylphényle présentant un intérêt particulier pour l'étude sur surface, cette méthode a notamment été employée en utilisant l'aldéhyde **87** (**Fig. 138**).

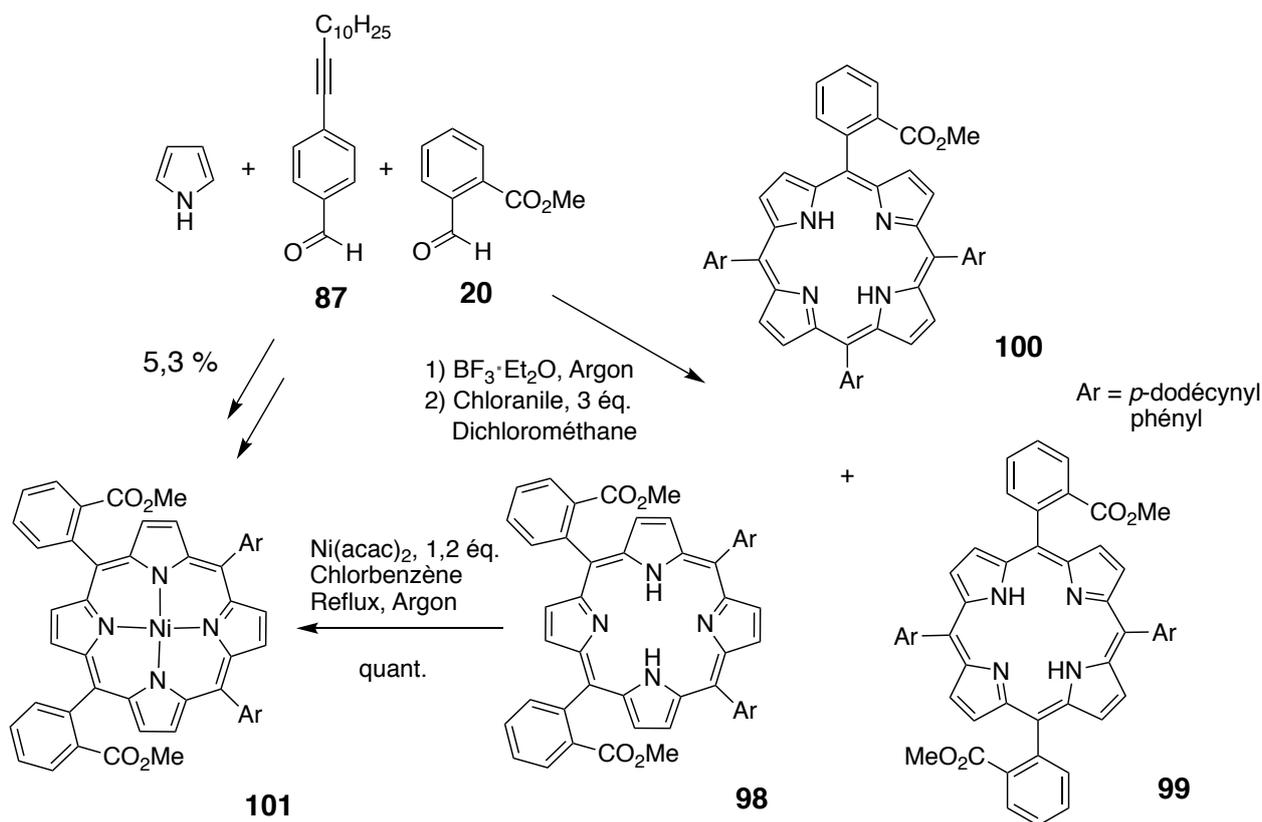


Figure 138. Synth\u00e8se statistique de porphyrine utilis\u00e9e pour la synth\u00e8se de la porphyrine 5,10-disubstitu\u00e9e **101**.

La porphyrine **98** peut \u00eatre isol\u00e9e, en plus des autres isom\u00e8res dont la porphyrine 5,15-disubstitu\u00e9e **99** et la porphyrine monosubstitu\u00e9e **100**. Apr\u00e8s m\u00e9tallation avec du nickel(II), la mol\u00e9cule **101** est obtenue. Il est int\u00e9ressant de noter que le rendement de formation de cette esp\u00e8ce est sup\u00e9rieur \u00e0 celui de la porphyrine 5,15-disubstitu\u00e9e (5,3 % contre 2 %). Cette tendance a d\u00e9j\u00e0 \u00e9t\u00e9 observ\u00e9e auparavant et s'explique par la diff\u00e9rence de r\u00e9activit\u00e9 entre les deux ald\u00e9hydes.¹⁰⁶ La transformation de la porphyrine **100** en porphyrine comportant une fonction \u00e9namino\u00e9tone a \u00e9galement \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9e.¹⁴⁹ Un dim\u00e8re de palladium(II) a ensuite \u00e9t\u00e9 pr\u00e9par\u00e9 et a servi de r\u00e9f\u00e9rence pour les \u00e9tudes sur surface.

II.2. Formation des dic\u00e9tones et amination

A partir des porphyrines **94**, **95** et **96**, les dic\u00e9tones centro-sym\u00e9triques **102**, **103** et **104** peuvent \u00eatre obtenues apr\u00e8s hydrolyse de la fonction ester et cyclisation avec le c\u00f4eur central aromatique de la porphyrine par l'interm\u00e9diaire d'un chlorure d'acyle (**Fig. 139**). Alors que les m\u00eames conditions que celles utilis\u00e9es plus haut peuvent \u00eatre appliqu\u00e9es aux porphyrines comportant des fonctions alkyles pour l'\u00e9tape de cyclisation, la pr\u00e9sence des fonctions alcynes dans les porphyrines **94** et **101** a pos\u00e9 probl\u00e8me. Les caract\u00e9risations pr\u00e9liminaires faites sur les sous-

produits formés ont confirmé l'introduction de chlore sur les fonctions alcynes en présence de SnCl_4 . Les conditions expérimentales ont donc dû être optimisées pour ces composés.

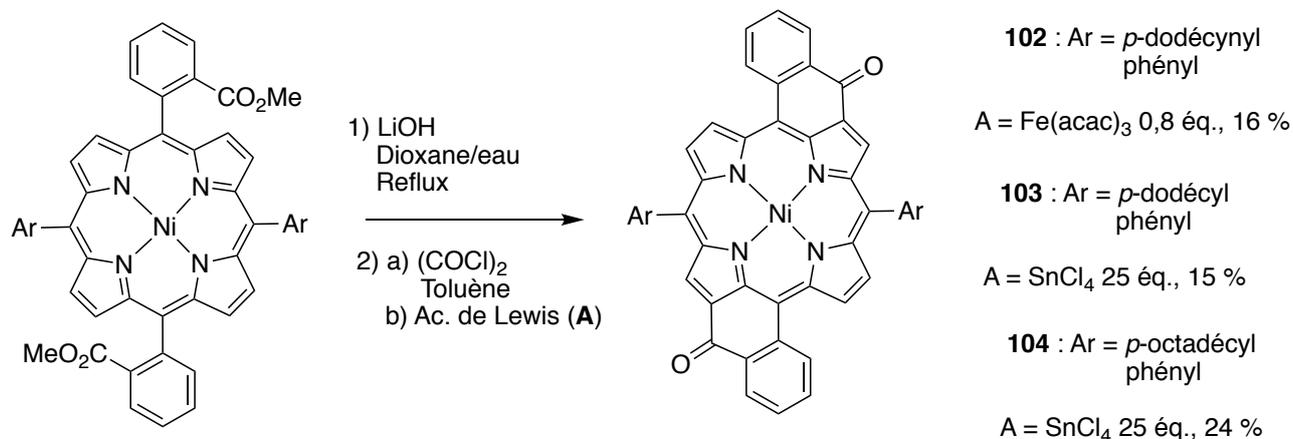


Figure 139. Formation des dicétones centro-symétriques.

Pour effectuer la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire aboutissant aux dicétones, plusieurs acides de Lewis ont été testés. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en employant du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pour **102** ou du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ pour **105** en quantité quasi-stœchiométrique (**Fig. 140**).

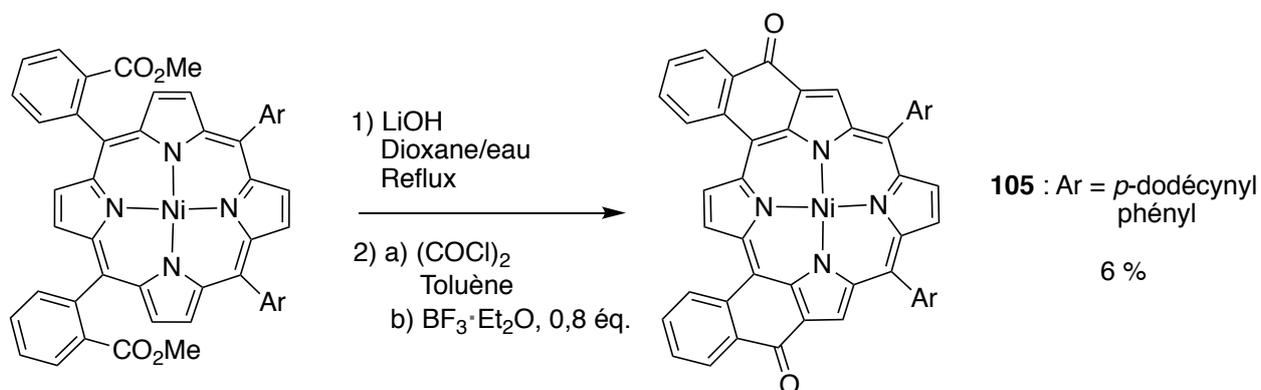


Figure 140. Formation de la dicétone non-centro-symétrique **105**.

Les dicétones ont pu être formées et isolées avec des rendements de 16 % et 6 % respectivement pour **102** et **105** en plus des isomères non-désirés (**106** et **107** dans le cas de la transformation de **101**). Il est aussi intéressant de noter que ces conditions sont beaucoup plus douces que celles typiquement utilisées (excès de SnCl_4). Bien que la réaction soit très efficace avec le sel d'étain, l'utilisation d'un composé moins nocif comme le $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pourra être envisagée à l'avenir pour d'autres réactions.

Les bis-énaminocétones ont ensuite pu être obtenues en utilisant les mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse des composés **57** et **58** vu en section II.1 du chapitre II (Fig. 141).

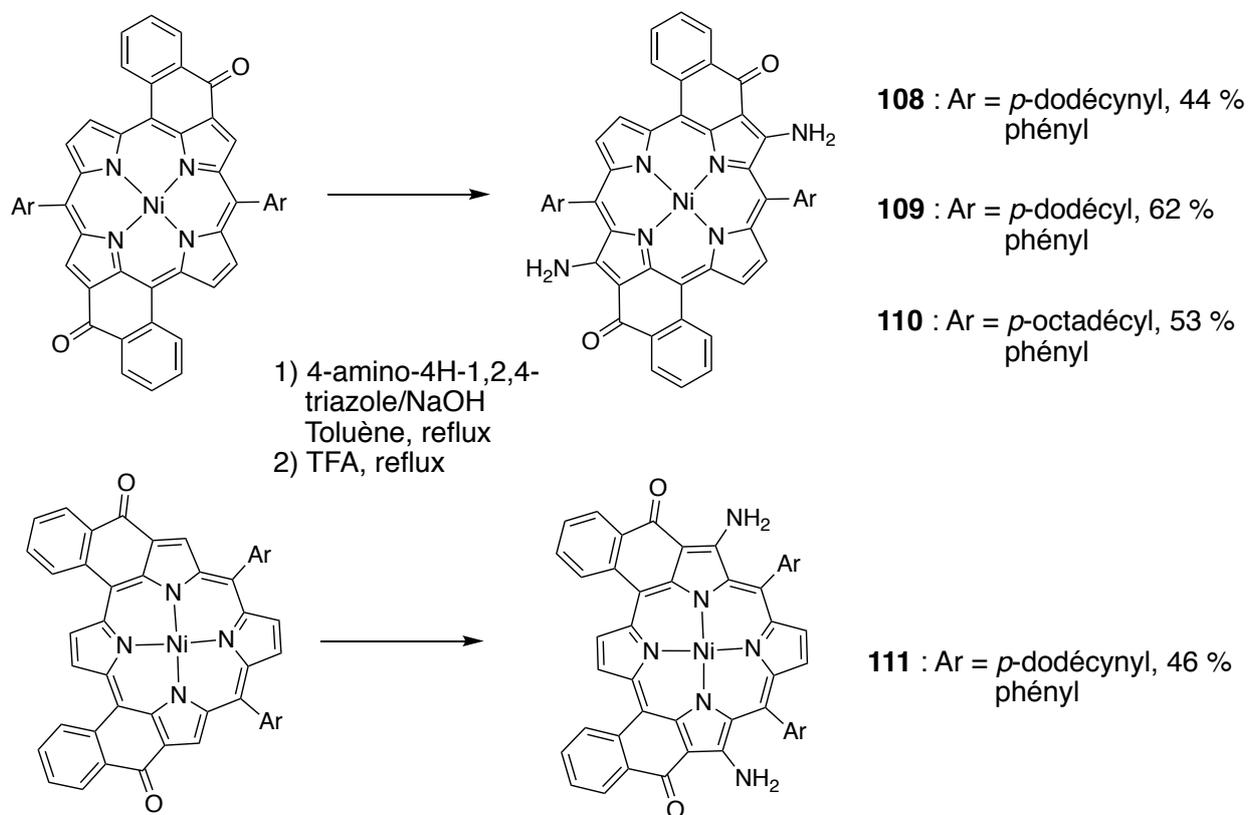


Figure 141. Synthèse des bis-énaminocétones **108**, **109**, **110** et **111**.

Les bis-énaminocétones **108**, **109**, **110** et **111** ont finalement pu être obtenues avec un rendement moyen d'environ 50 % et en quantités suffisantes pour qu'elles puissent être caractérisées et être utilisées pour le dépôt sur surface.

II.3. Développement d'autres précurseurs comportant des chaînes grasses latérales

II.3.a) Synthèse de porphyrines substituées directement par des alcynes en position meso

La synthèse de porphyrines comportant des fonctions alcynes (porphyrines **108** et **111**) est justifiée par le fait que des interactions supplémentaires à celles des chaînes grasses (van der Waals) avec la surface pouvaient être exploitées. Pour compléter cette étude, des porphyrines directement substituées sur les positions *meso* par une chaîne alcyne ont également été synthétisées (Fig. 142).

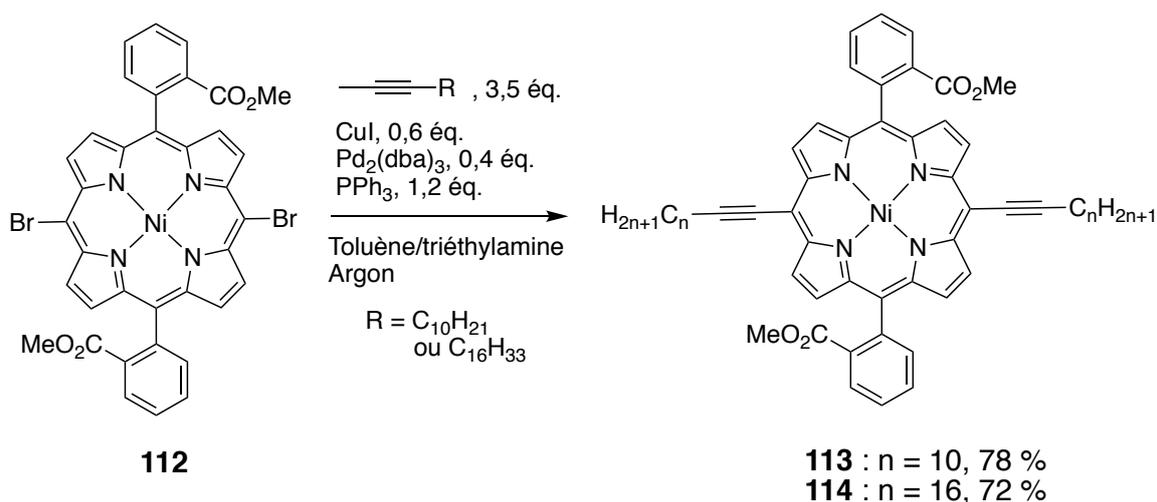


Figure 142. Synthèse de porphyrines substituées par des alcynes à longue chaîne aliphatique en *meso*.

Un couplage de Sonogashira sur la dibromo-porphyrine **112** avec du 1-dodécyne ou du 1-octadécyne permet de former les porphyrines **113** et **114**. Les conditions de réaction utilisées étant largement décrites dans la littérature, celles-ci ont donc rapidement pu être optimisées et ont permis d'obtenir les molécules désirées avec de bons rendements.

La porphyrine de départ a été obtenue par métallation de la porphyrine **115**, elle-même obtenue du produit issu de la condensation entre l'aldéhyde **20** et du dipyrrométhane par bromation avec du N-bromosuccinimide (**Fig. 143**). Ces étapes de synthèse ont fait l'objet d'une publication dans le « Journal of Porphyrins and Phthalocyanines » l'an dernier.

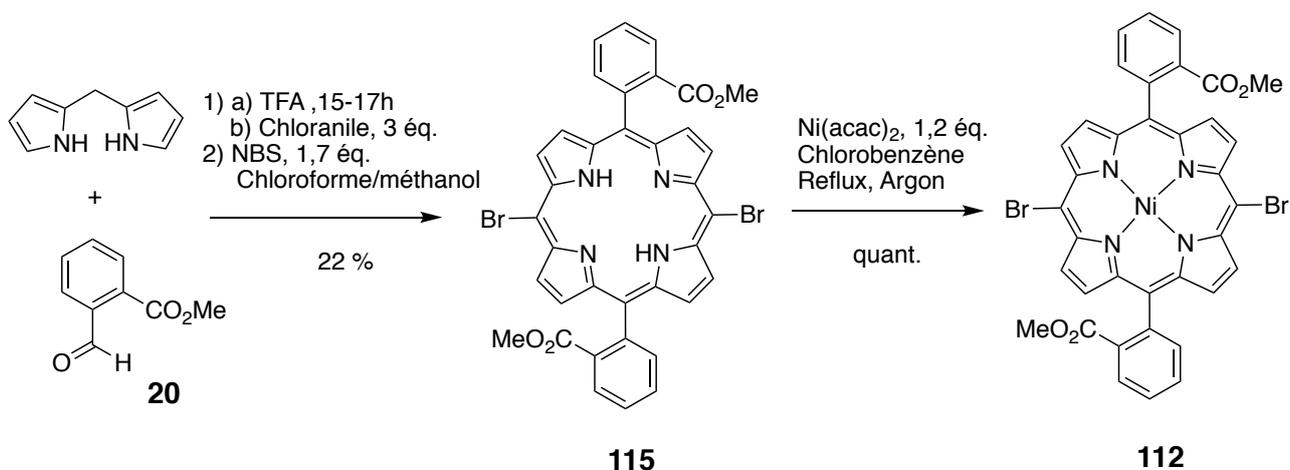


Figure 143. Synthèse de la 5,15-dibromoporphyrine **112**.

Il est intéressant de noter que l'étape de bromation est particulièrement efficace. Dans de nombreux autres cas, des réactions secondaires de bromation sur les positions β sont observées. Dans ce cas particulier, la porphyrine a pu être produite efficacement avec une très bonne pureté.

Les tentatives de formation de cétones à partir de ces composés n'ont malheureusement pas abouties. Contrairement aux porphyrines comportant les groupements phényl-alcynes, aucun signe de formation du composé cyclisé n'est observé. La réactivité particulière de ces molécules en est probablement la cause.¹⁵⁵

II.3.b) Synthèse de porphyrines substituées par un groupement *p*-octadodécynylphényle

Des porphyrines substituées par un groupement *p*-octadécynylphényle en 5,15 ont également été synthétisées. Les réactifs alcynes étant assez onéreux et la réaction de formation des 5-aryl-dipyrrométhanones présentant des pertes assez considérables (rendement $\sim 50\%$), il a été envisagé de former la porphyrine à partir de la 5,15-di-*p*-bromophénylporphyrine **97** (Fig. 144).

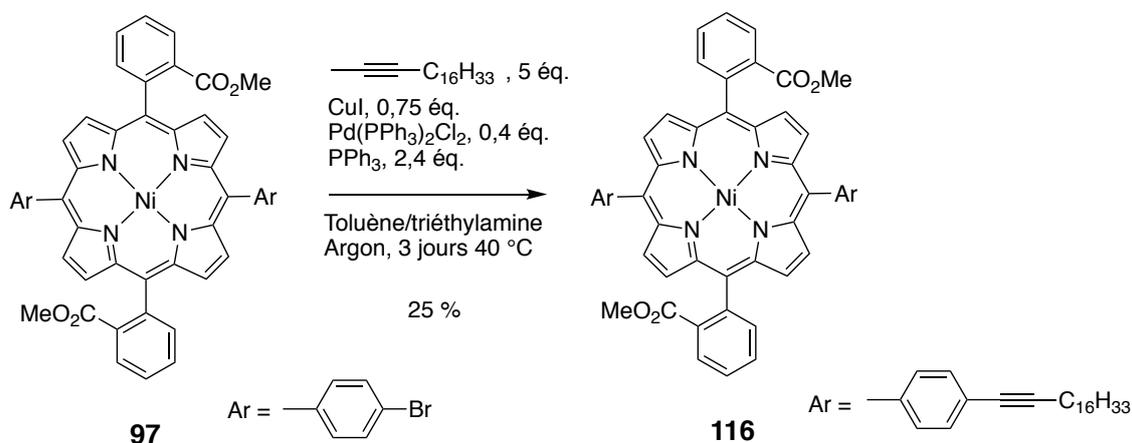


Figure 144. Synthèse d'une porphyrine substituée par deux groupements *p*-octadodécynylphényle.

Dans des conditions similaires à celles utilisées pour la synthèse des porphyrines directement substituées par des alcynes en *meso*, les rendements du couplage de Sonogashira sont nettement plus faibles lors de la synthèse de la porphyrine **116**. En trois jours de réaction, un rendement assez décevant de 25 % a été obtenu. Etant donné les difficultés rencontrées avec les étapes de cyclisation pour les porphyrines comportant des fonctions alcynes et vu les efforts requis pour obtenir le composé en quantités convenables, la transformation de ce composé en bis-énaminocétone n'a pas été réalisée.

III. Caractérisations

Tous les composés formés ont été caractérisés par les méthodes usuelles.

III.1. Spectroscopie RMN ^1H

III.1.a) Isomères $\alpha\alpha$ et $\alpha\beta$

Comme cela a aussi été le cas pour les porphyrines **53** et **54** vues au chapitre II, les porphyrines comportant le groupement phényl-ester ont la particularité d'exister sous deux formes atropoisomériques : l'isomère $\alpha\alpha$ où les deux groupements ester sont du même côté du plan de la porphyrine et l'isomère $\alpha\beta$ où les groupements ester sont de part et d'autre du plan (**Fig. 145**).

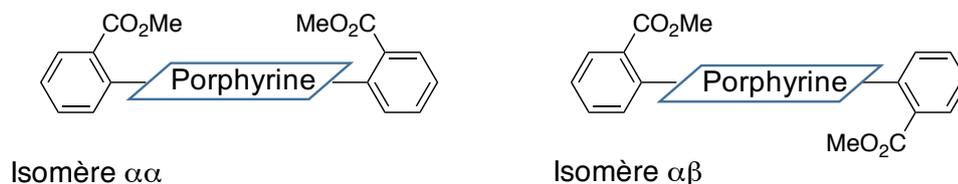


Figure 145. Représentation schématique des atropoisomères $\alpha\alpha$ et $\alpha\beta$.

Vu le nombre de porphyrines disubstituées formées et étant donné que les deux formes ne présentent aucun intérêt séparément, les deux isomères n'ont été isolés et caractérisés que dans le cas du diester **53** (voir partie expérimentale).

III.1.b) Comparaison entre les molécules

En RMN ^1H , les bis-énaminocétones ont toutes sensiblement la même signature spectroscopique. Il existe cependant une grosse différence entre les porphyrines centro-symétriques et les porphyrines initialement substituées en positions 5 et 10 (**Fig. 146**).

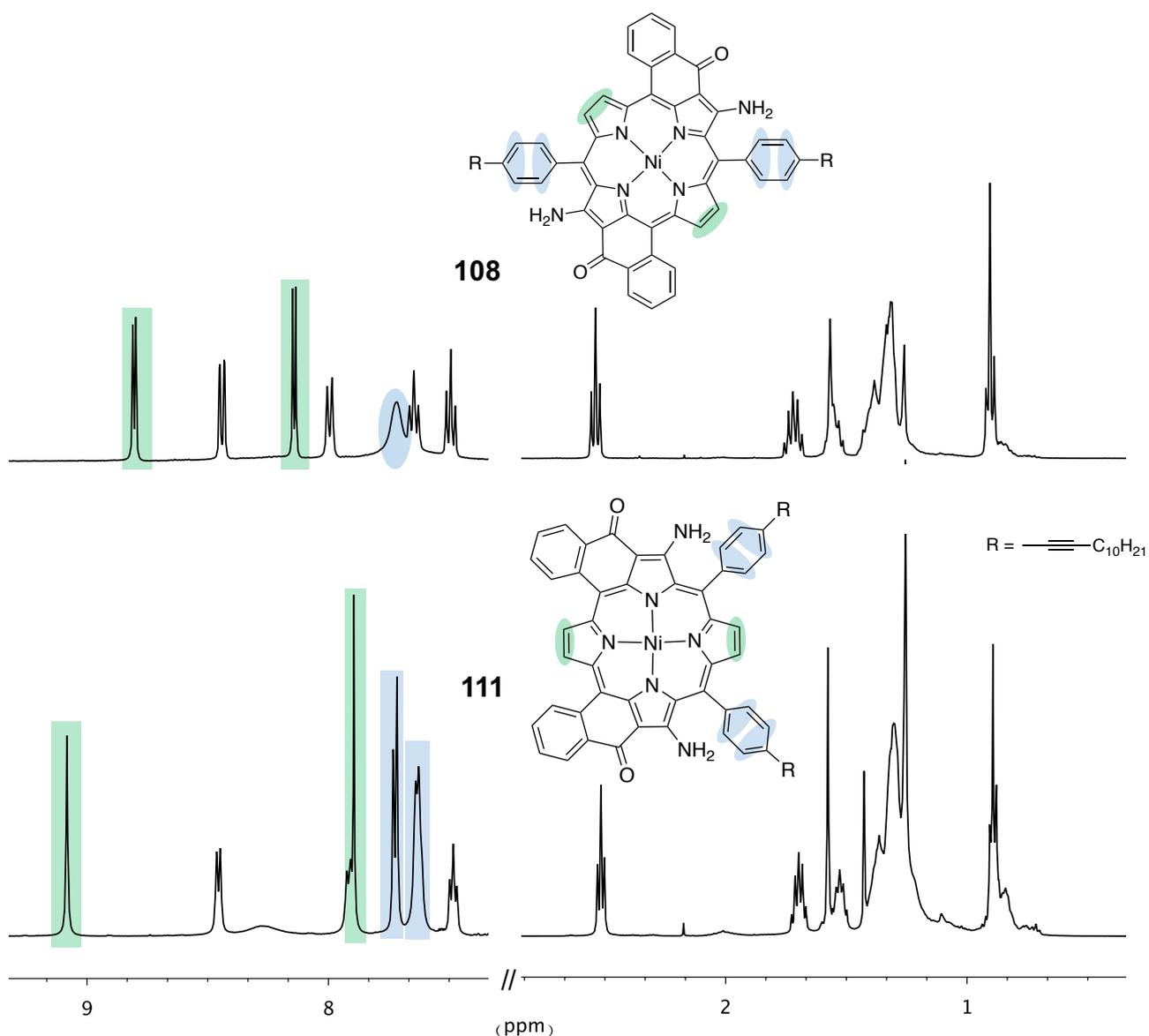


Figure 146. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétones centro- **108** et non-centrosymétrique **111**.

Le nombre et la multiplicité des signaux pyrroliques nous indique clairement la symétrie de chaque molécule : deux doublets pour **108** et deux singlets pour **111**. Les problèmes de rotation des groupements *meso* aryles conduisent à un élargissement des signaux à température ambiante, dans le cas de la porphyrine **108** notamment.

Entre les porphyrines substituées par des groupements *p*-dodécynylphényle pour **108** ou *p*-dodécylphényle pour **109** on peut aussi relever quelques différences (**Fig. 147**). Les signaux des protons aromatiques sont légèrement plus déblindés dans le cas de **108** alors que le signal lié aux $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ est plus blindé comparé à **109**.

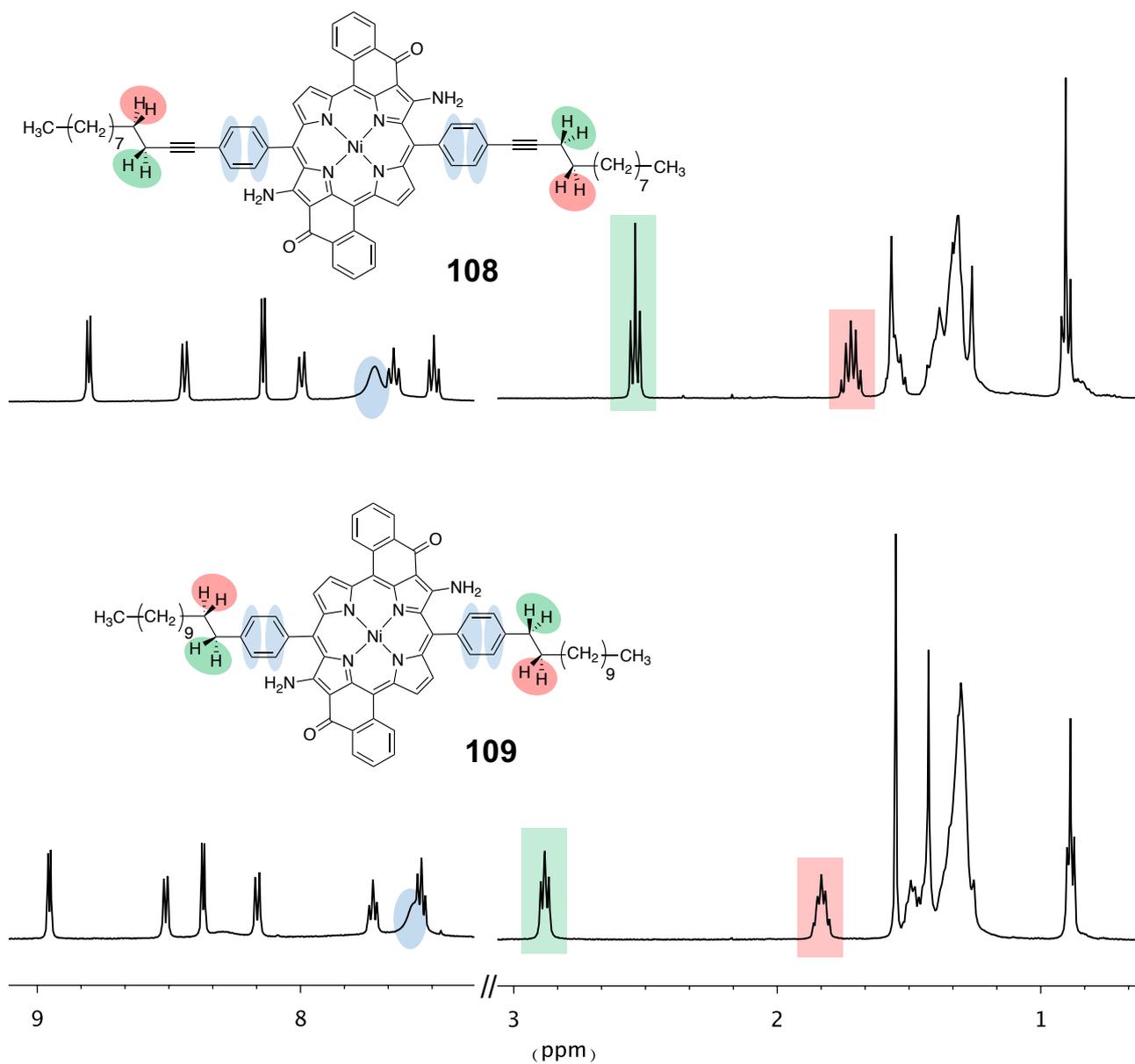


Figure 147. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétone portant les groupements *p*-dodécynylphényle **108** ou *p*-dodécylphényle **109**.

Enfin on peut voir que les deux porphyrines centro-symétriques **109** et **110** ont des spectres quasiment superposables à l'exception des signaux des groupements aliphatiques (**Fig. 148**).

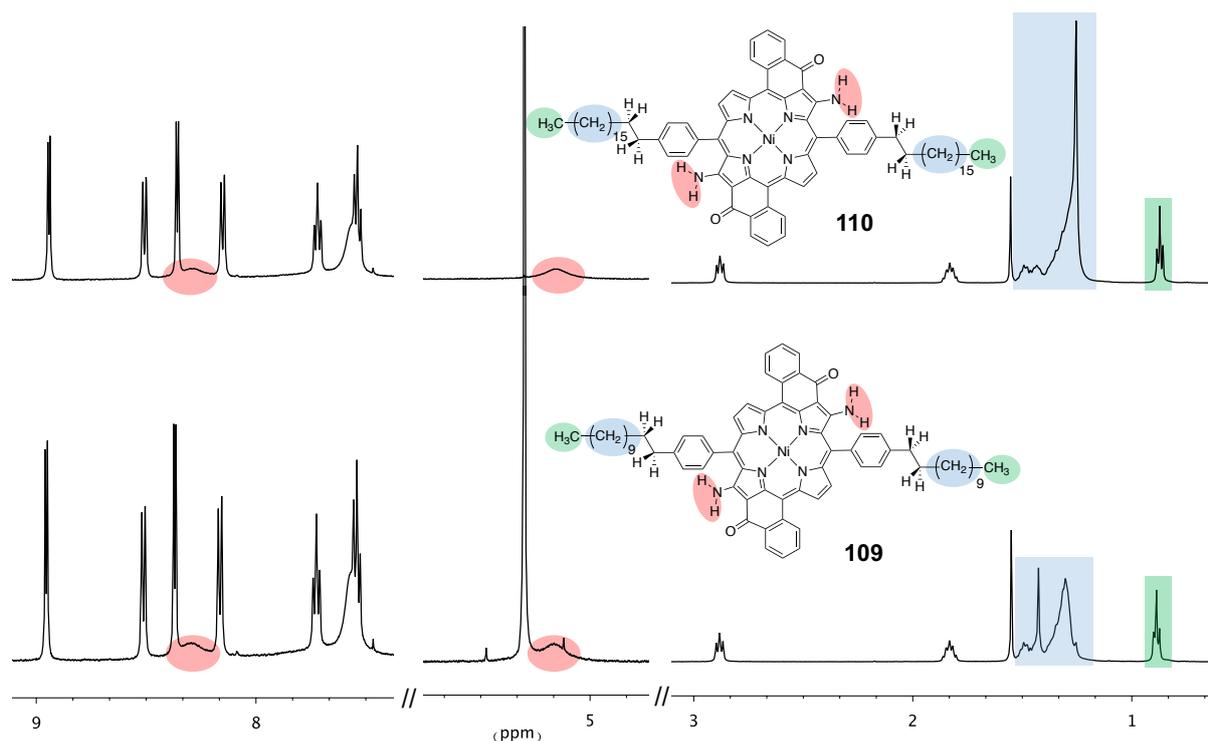


Figure 148. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétone portant des chaînes alkyles C_{12} **109** ou C_{18} **110**.

III.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption électronique des bis-énaminocétone centro-symétriques **108**, **109** ou **110** sont très semblables. Par contre, dans le spectre de **111**, la bande de Soret est beaucoup plus éclatée que dans le cas des porphyrines précédentes, et les bandes Q nettement plus hautes en énergie (**Tab. 30** et **Fig. 149**).

Tableau 30. Maxima d'absorption des bis-énaminocétone **108**, **109** et **111**.

Composé	108	109	111
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$:	491	489	481 ($136000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
Soret	($232000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	($216000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	546 ($131000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$:	756	757	711 ($11100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Bande Q	($63100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	($57400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	

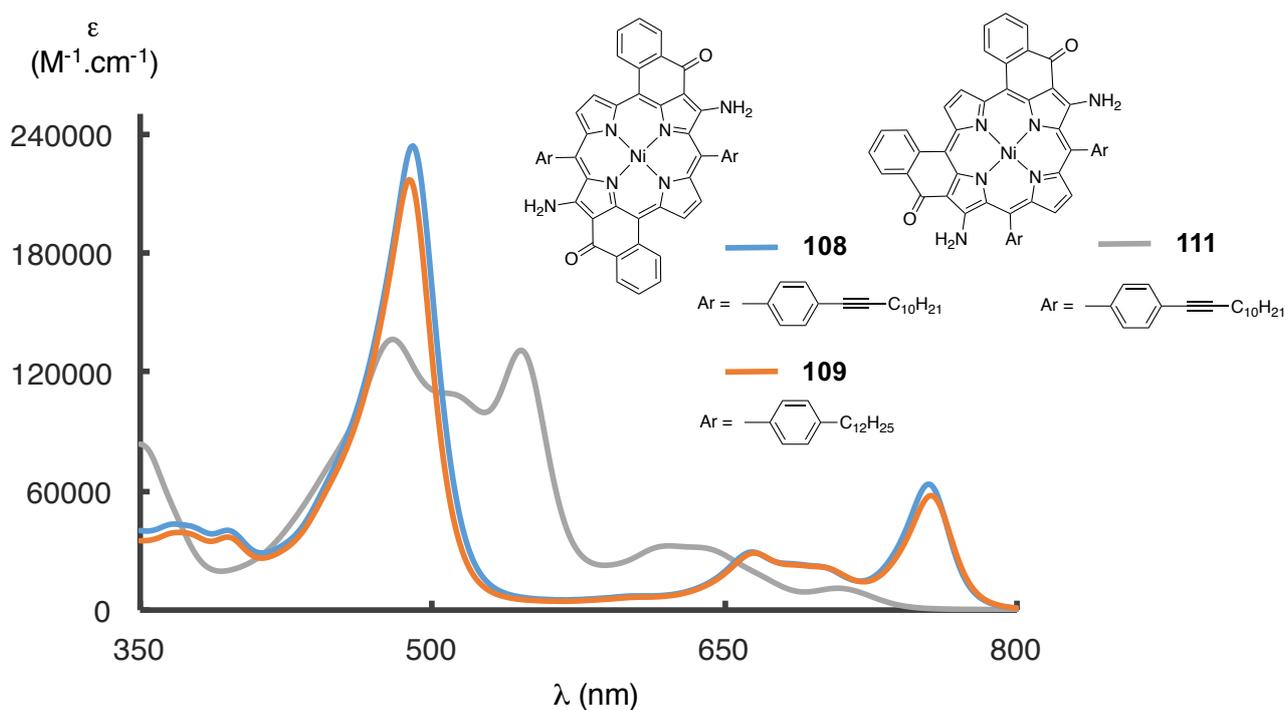


Figure 149. Comparaison des spectres d'absorption électronique des bis-énaminocétones **108**, **109** et **111**.

Il est intéressant de voir que le spectre ne varie quasiment pas entre les deux porphyrines centro-symétriques. La présence de la liaison triple en position *para* du phényle n'a pas d'effet bathochrome, car le groupement aryle est perpendiculaire au système aromatique de la porphyrine.

Par contre, lorsque les porphyrines sont directement substituées par des alcynes sur les positions *meso*, les maxima d'absorption sont fortement déplacés vers le rouge (**Tab. 31** et **Fig. 150**).

Tableau 31. Maxima d'absorption des porphyrines de nickel(II) disubstituées.

Composé	94	95	96	97	101	113
λ_{\max} en nm	418	418	418	417	419	433 (671000)
(ϵ en $M^{-1}\cdot cm^{-1}$) : Soret	(359000)	(237000)	(243000)	(328000)	(344000)	
λ_{\max} en nm	569	569	567	565	565	552 (39000),
(ϵ en $M^{-1}\cdot cm^{-1}$) : Bande Q	(4100)	(2400)	(2700)	(4600)	(4800)	591 (34900)

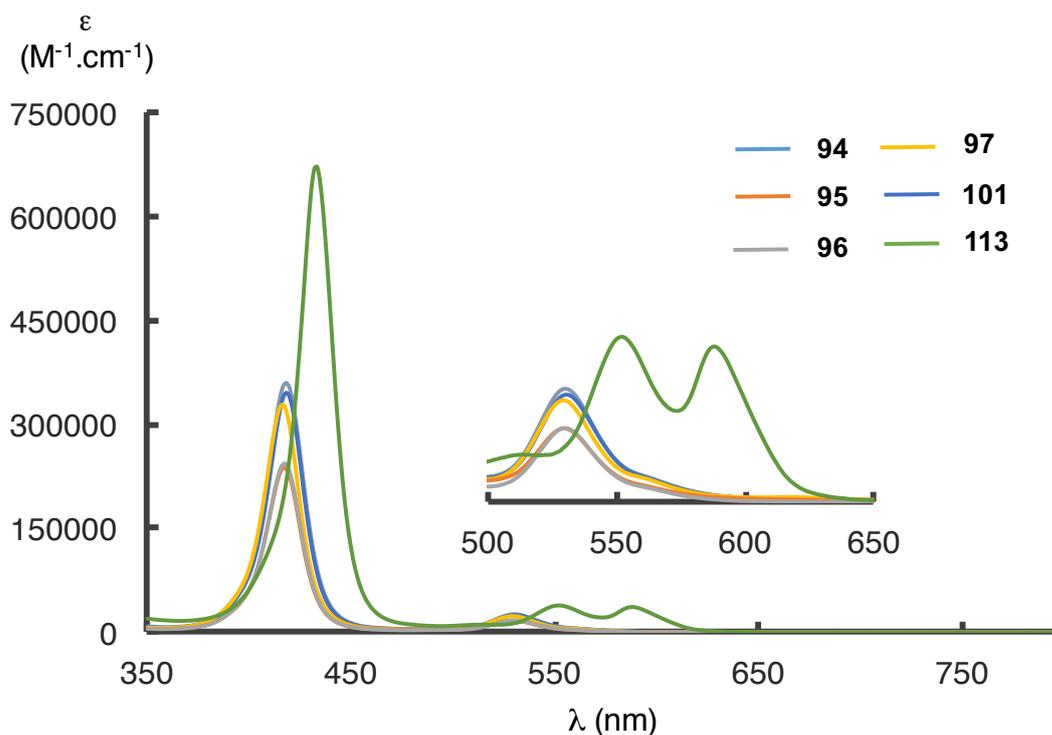


Figure 150. Comparaison des spectres d'absorption électronique des porphyrines de nickel(II) disubstituées.

Le spectre d'absorption électronique de la porphyrine **113** adopte l'allure observée pour ce type de molécules (porphyrines substituées en *meso* avec des fonctions alcynes).^{31,36,37} Les propriétés électroniques de ces entités sont alors très différentes.

III.3. Structures RX

Des structures par diffraction des rayons X ont été obtenues pour la porphyrine base libre **99** et pour un analogue de la porphyrine **113** comportant des chaînes alkyles plus courtes (**Fig. 151** et **152**) et confirment encore une fois l'obtention des molécules désirées.

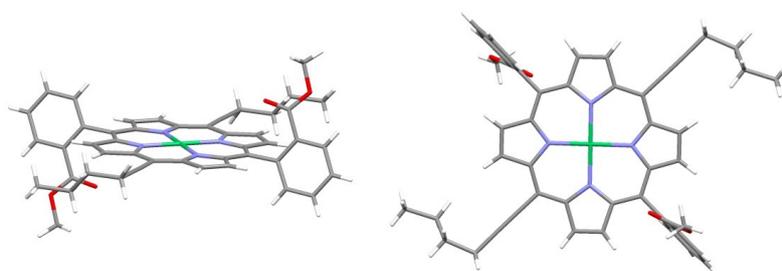


Figure 151. Structure RX obtenue pour la porphyrine substituée en *meso* par un groupement hexynyle.

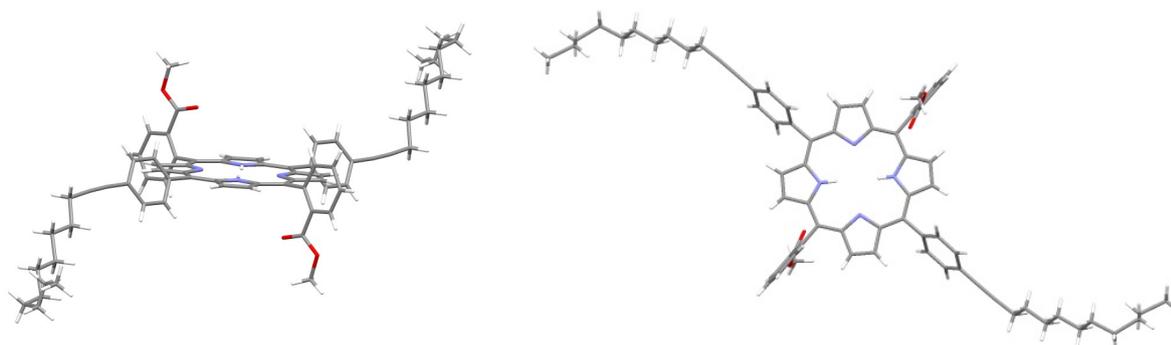


Figure 152. Structure RX obtenue pour la porphyrine **99**.

Il est intéressant de voir que les molécules ont formé des cristaux dans leur forme $\alpha\beta$ et que le macrocycle porphyrinique est très plan dans ces cas-là.

IV. Dépôt sur surface : premiers résultats

Suite à ces synthèses et à l'apport de Mary-Ambre Carvalho, environ 25 porphyrines différentes ont été envoyées au Japon. Les essais d'assemblage à l'interface HOPG/liquide sont réalisés par le Dr Y. Kikkawa. Depuis l'envoi, quelques expériences préliminaires ont déjà conduit à des résultats prometteurs.

Dans le cas de la bis-énaminocétone **110**, les molécules s'auto-assemblent à l'interface HOPG/phényloctane. Les interactions des chaînes grasses entre elles et avec la surface permettent de former un réseau ordonné (**Fig. 153**).

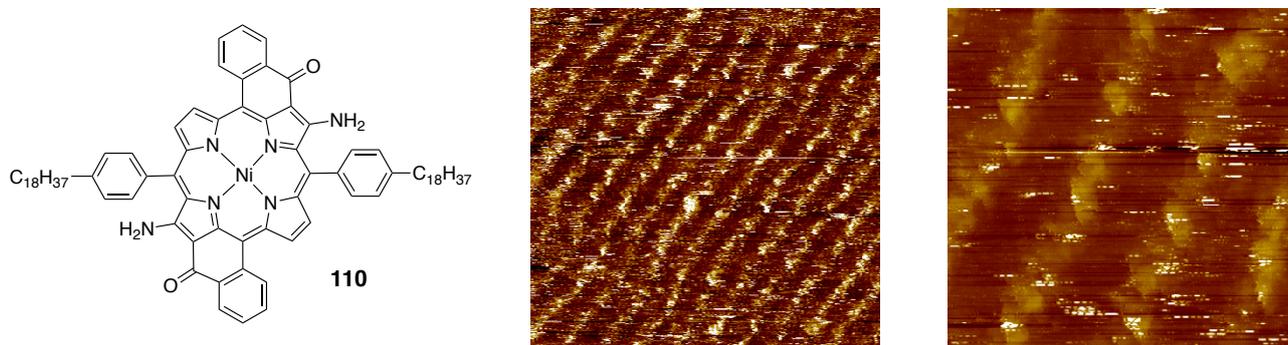


Figure 153. Images STM obtenues pour la bis-énaminocétone **110** après dépôt sur surface d'HOPG. Un agrandissement est présenté à droite.

Lorsque des ions nickel(II) sont ajoutés à cette solution, de nouvelles espèces sont formées (**Fig. 154**). On remarquera que celles-ci sont linéaires, ce qui suggère que les unités porphyriniques sont reliées entre elles par le métal. Des oligoporphyrines comprenant plus de dix sous-unités sont clairement identifiables sur les images STM. On remarquera également que ces oligomères sont disposés de manière parallèle et séparés par les chaînes aliphatiques.

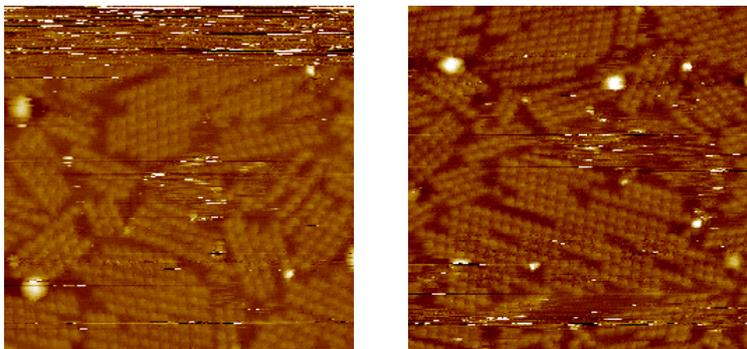


Figure 154. Images STM obtenues après rajout d'ions nickel(II) avec l'assemblage formé pour **110**.

Les résultats obtenus avec les composés non-centro-symétriques sont encore plus prometteurs, mais ne seront pas détaillés ici, car encore incomplets.

V. Conclusion

De nouveaux monomères de porphyrines comportant de longues chaînes latérales alkyles ont été synthétisés. Le dépôt sur surface de HOPG permet de former un réseau ordonné qui en présence d'ions nickel(II), se réarrange pour former des assemblages linéaires composés d'une dizaine de sous-unités.

Il apparaît maintenant crucial d'étudier les différents paramètres qui peuvent influencer la formation de ces oligomères à la surface :

- la physisorption des molécules, qui dépend de la longueur et de la nature des chaînes alkyles
- la concentration des différentes espèces présentes à l'interface liquide/solide
- la symétrie des molécules utilisées
- le cation métallique employé pour former les assemblages par liaison de coordination
- la nature du chalcogène contenu dans le groupement chélatant

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude des assemblages multi-porphyriniques peut permettre de mieux comprendre la façon dont les systèmes photosynthétiques naturels transforment l'énergie lumineuse en énergie chimique. Les modèles les plus élaborés font souvent intervenir des liens conjugués entre les chromophores, ce qui leur confère des propriétés électroniques nouvelles. Ces molécules pourraient avoir des applications dans des dispositifs artificiels, mais il est cependant encore difficile d'imaginer l'exploitation de telles molécules à grande échelle, notamment à cause du coût de leur préparation. Une des alternatives qui peut être envisagée consiste à introduire des liaisons de coordination dans les assemblages. Avec les progrès réalisés en chimie supramoléculaire ces dernières années, la construction de matériaux moléculaires fonctionnels par cette stratégie apparaît aujourd'hui beaucoup plus accessible. Les propriétés électroniques de ce type d'assemblage sont cependant encore assez mal connues.

Au laboratoire, des porphyrines comportant des sites de coordination externes (énamino(thio)cétone) ont été synthétisées il y a quelques années et des assemblages présentant de fortes interactions électroniques à l'état fondamental entre les sous-unités ont pu être formés par complexation autour d'un ion métallique. A travers la synthèse et l'étude de nouveaux assemblages utilisant ces briques porphyriniques, ces travaux de thèse ont contribué à déterminer la façon dont les chromophores interagissaient entre eux lorsqu'ils sont reliés par un ion métallique. Dans un premier temps, de nouveaux assemblages construits autour d'ions platine(II) ont été synthétisés. Les conditions utilisées pour leur préparation ont notamment dû être adaptées à la réactivité des ions platine(II). Les mesures faites en spectroscopie d'absorption électronique et en électrochimie ont permis de mettre en évidence un accroissement des interactions inter-porphyriniques lorsque les ions palladium(II) connecteurs étaient remplacés par des ions platine(II). La même observation a pu être faite en étudiant la photochimie de dyades composées d'une porphyrine de zinc connectée à une porphyrine base libre. Une diminution du temps de transfert d'énergie entre les porphyrines a été constatée en remplaçant le palladium(II) par du platine(II). Cette tendance a été corroborée par des calculs DFT : l'accroissement des interactions entre les sous-unités est dû à l'augmentation de la participation des orbitales du métal dans la densité électronique des molécules. De même, l'intensité des interactions augmente avec la taille du chalcogène présent dans le groupement chélatant (N-S au lieu de N-O), car le site de coordination externe est conjugué avec le système aromatique. L'étude physico-chimique des monomères complexés en périphérie a permis de déduire que l'interaction entre les porphyrines dans les assemblages reliés par liaison de

coordination était possible quand les niveaux d'énergie des sous-unités sont proches et qu'ils peuvent donc partager une orbitale moléculaire avec les orbitales d du métal.

Afin d'étudier cette délocalisation électronique sur de plus grandes distances, des assemblages contenant plus de deux porphyrines ont été préparés en solution par insertion d'une porphyrine comportant deux sites de coordination externes. Des trimères, des tétramères ainsi que leurs dérivés incluant des porphyrines de palladium(II) ou de nickel(II) ont été isolés. Une stratégie de synthèse inédite utilisant la différenciation de la réactivité des sites de coordination par déprotonation a été utilisée et a permis d'obtenir ces produits. Ces nouvelles molécules ont pu être caractérisées grâce à une étude complète par les méthodes d'analyses conventionnelles. Les résultats obtenus lors des mesures spectrophotométriques et électrochimiques faites sur les assemblages ont mis en évidence le fait que le système π des porphyrines n'était probablement pas étendu sur l'ensemble des sous-unités. Celles-ci se comportent de façon plus indépendante lorsque les deux porphyrines connectées sont différentes. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence que les systèmes porphyriniques avaient une influence les uns sur les autres à travers les ions métalliques.

Dans l'optique d'obtenir des systèmes suffisamment étendus pour pouvoir être utilisés en tant qu'objet moléculaire fonctionnel, l'idée de complexer des porphyrines difonctionnalisées entre elles après une pré-organisation sur surface a été exploitée. Pour que les molécules puissent s'auto-assembler, des chaînes grasses latérales ont été greffées aux porphyrines développées au laboratoire. Des porphyrines comportant deux sites externes énamino-cétone ainsi que de longues chaînes alkyles ont été synthétisées. Les premiers résultats obtenus par dépôt à l'interface liquide/solide et l'imagerie par STM sont très encourageants. Par co-dépôt des bis-énamino-cétoporphyrines centro-symétriques avec un ion métallique comme du nickel(II), des oligomères comportant un nombre d'unités supérieur à la dizaine sont formés.

Ces travaux pourront être étendus de différentes manières. En utilisant les monomères porphyriniques et les techniques d'assemblage développées, d'autres oligomères peuvent être envisagés. Des pentamères et hexamères pourraient être obtenus dans le cas des porphyrines complexées au nickel(II), celles-ci démontrant une bonne solubilité. La complexation autour d'ions platine(II) d'énaminothiocétones conduit à des entités nettement plus inertes et donc plus stables. Des oligomères de petite taille, qui n'ont jamais été envisagés, semblent maintenant accessibles en solution. L'étude de ces composés devrait alors être très enrichissante et servirait à compléter les résultats déjà obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Vicente, M. D. G. H. *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic press, 2000; Vol. 1.
- (2) Gouterman, M. *J. Mol. Spectr.* **1961**, *6*, 138–163.
- (3) Gouterman, M.; Wagnière, G. H.; Snyder, L. C. *J. Mol. Spectr.* **1963**, *11*, 108–127.
- (4) Harriman, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1980**, *76*, 1978–1985.
- (5) Duncan, T. V.; Susumu, K.; Sinks, L. E.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (28), 9000–9001.
- (6) Deisenhofer, J.; Michel, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28* (7), 829–847.
- (7) Huber, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28* (7), 848–869.
- (8) Durrant, J.; Hastings, G.; Joseph, D. M.; Barber, J.; Porter, G.; Klug, D. R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1992**, *89*, 11632–11636.
- (9) Ma, F.; Yu, L.-J.; Hendrikx, R.; Wang-Otomo, Z.-Y.; van Grondelle, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *139*, 591–594.
- (10) Harriman, A.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25* (1), 41–48.
- (11) Palacios, R. E.; Gould, S. L.; Herrero, C.; Hambourger, M.; Brune, A.; Kodis, G.; Liddell, P. A.; Kennis, J.; Macpherson, A. N.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77* (6), 1001–1008.
- (12) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (3), 435–461.
- (13) Maruyama, K.; Osuka, A. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62* (8), 1511–1520.
- (14) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679–701.
- (15) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- (16) Forster, T. *Ann. Phys. Rev.* **1948**, *2*, 55–75.
- (17) Tabuski, I.; Kugimiya, S.-I.; Kinnaird, M. G.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4192–4199.
- (18) Sessler, J. L.; Johnson, M. R. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 679–680.
- (19) Heiler, D.; McLendon, G.; Rogalskyj, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (2), 604–606.
- (20) Osuka, A.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (13), 4454–4456.
- (21) Sessler, J. L.; Johnson, M. R.; Lin, T.-Y. *Tetrahedron* **1989**, *45* (15), 4767–4784.
- (22) Collin, J.-P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (13), 5679–5690.
- (23) Harriman, A.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (12), 5481–5482.
- (24) Chambron, J.-C.; Harriman, A.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (16), 7419–7425.

- (25) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26* (4), 198–205.
- (26) Wasielewski, M. R.; Niemczyk, M. P.; Johnson, D. G.; Svec, W. A.; Minsek, D. W. *Tetrahedron* **1989**, *45* (15), 4785–4806.
- (27) Lee, S.-H.; Blake, I. M.; Larsen, A. G.; McDonald, J. A.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Reimers, J. R.; Crossley, M. J. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (10), 6534–6550.
- (28) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- (29) Yang, J.; Kim, D. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2012**, *370* (1972), 3802–3818.
- (30) Ohira, S.; Brédas, J.-L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (40), 7545–7550.
- (31) Lin, V. S.; DiMugno, S. G.; Therien, M. J. *Science*, **1994**, *264* (5162), 1105–1111.
- (32) Wannier, G. H. *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 191–197.
- (33) Mott, N. F. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 500–506.
- (34) Frenkel, J. J. *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276–1294.
- (35) Ponomarev, G. V.; Borovkov, V. V.; Sugiura, K.-I.; Sakata, Y. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34* (13), 2153–2156.
- (36) Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1978**, *35*, 366.
- (37) Lin, V. S.-Y.; Therien, M. J. *Chem Eur J* **1995**, *1* (9), 645–651.
- (38) Arnold, D. P.; James, D. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (11), 3460–3469.
- (39) Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Dzenis, Y.; Karotki, A.; Rebane, A.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (47), 15352–15353.
- (40) Susumu, K.; Duncan, T. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (14), 5186–5195.
- (41) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Nakamura, M.; Yumura, T.; Machida, S.; Ooyama, Y.; Shimizu, M.; Ohshita, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (15), 7432–7441.
- (42) Blake, I. M.; Rees, L. H.; Claridge, T. D. W.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (10), 1818–1821.
- (43) Susumu, K.; Shimidzu, T.; Tanaka, K.; Segawa, H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (46), 8399–8402.
- (44) Osuka, A.; Shimidzu, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (1–2), 135–137.
- (45) Ogawa, T.; Nishimoto, Y.; Yoshida, N.; Ono, N.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (1–2), 176–179.
- (46) Esdaile, L. J.; Senge, M. O.; Arnold, D. P. *Chem. Commun.* **2006**, 4192–4194.
- (47) Pereira, A. M. V. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Choua, S.; Ruppert, R. *Org. Lett.* **2011**, *13* (17), 4742–4745.
- (48) Thorley, K. J.; Hales, J. M.; Anderson, H. L.; Perry, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (37), 7095–7098.
- (49) Crossley, M. J.; Burn, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 39–40.

- (50) Sendt, K.; Johnston, L. A.; Hough, W. A.; Crossley, M. J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (31), 9299–9309.
- (51) Crossley, M. J.; Johnston, L. A. *Chem. Commun.* **2002**, 1122–1123.
- (52) Akita, M.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (12), 2894–2897.
- (53) Uno, H.; Nakamoto, K.-I.; Kuroki, K.; Fujimoto, A.; Ono, N. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (20), 5773–5784.
- (54) Jaquinod, L.; Siri, O.; Khoury, R. G.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1998**, 1261–1262.
- (55) Leznoff, C. C.; Lam, H.; Marcuccio, S. M.; Nevin, W. A.; Janda, P.; Kobayashi, N.; Lever, A. B. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 699–701.
- (56) Kobayashi, N.; Masaharu, N.; Ryoko, K.; Shin-ichiro, N.; Tetsuo, O. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2241–2244.
- (57) Lelievre, D.; Bosio, L.; Simon, J.; Andre, J. J.; Bensebaa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4475–4479.
- (58) Pawlicki, M.; Morisue, M.; Davis, N. K. S.; McLean, D. G.; Haley, J. E.; Beuerman, E.; Drobizhev, M.; Rebane, A.; Thompson, A. L.; Pascu, S. I.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Anderson, H. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (5), 1541–1547.
- (59) Zeng, W.; Ishida, M.; Lee, S.; Sung, Y. M.; Zeng, Z.; Ni, Y.; Chi, C.; Kim, D.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (49), 16814–16824.
- (60) Tsuda, A.; Nakano, A.; Furuta, H.; Yamochi, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (3), 558–561.
- (61) Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (14), 2549–2552.
- (62) Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (42), 10304–10321.
- (63) Sugiura, K.; Matsumoto, T.; Ohkouchi, S.; Naitoh, Y.; Kawai, T.; Takai, Y.; Ushiroda, K.; Sakata, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 0 (19), 1957–1958.
- (64) Drain, C. M.; Lehn, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.
- (65) Arnold, D. P.; Healy, P. C.; Hodgson, M. J.; Williams, M. L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 41–50.
- (66) Hartnell, R. D.; Arnold, D. P. *Organometallics* **2004**, *23* (3), 391–399.
- (67) Chen, Y.-J.; Chen, S.-S.; Lo, S.-S.; Huang, T.-H.; Wu, C.-C.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y. *Chem. Commun.* **2006**, 0 (9), 1015–1017.
- (68) Fukui, N.; Jiang, H.-W.; Osuka, A. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4* (5), 767–772.
- (69) Baumann, T. F.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (24), 5661–5665.
- (70) Richeter, S.; Hadj-Aïssa, A.; Taffin, C.; van der Lee, A.; Leclercq, D. *Chem. Commun.* **2007**, 2148–2150.
- (71) Longevial, J.-F.; Langlois, A.; Buisson, A.; Devillers, C. H.; Clément, S.; van der Lee, A.;

- Harvey, P. D.; Richeter, S. *Organometallics*, **2016**, *35* (5), 663–672.
- (72) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Hayashi, H.; Nakao, Y.; Kumpulainen, T.; Chukharev, V.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (3), 1825–1839.
- (73) Song, J.; Aratani, N.; Heo, J. H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (34), 11868–11869.
- (74) Gao, K.; Fukui, N.; Jung, S. I.; Yorimitsu, H.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem.* **2016**, *128* (42), 13232–13236.
- (75) Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1999**, 2323–2330.
- (76) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (21), 9759–9760.
- (77) Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11166–11180.
- (78) Ambroise, A.; Kirmaier, C.; Wagner, R. W.; Loewe, R. S.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (11), 3811–3826.
- (79) Wytko, J.; Berl, V.; McLaughlin, M.; Tykwinski, R. R.; Schreiber, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81* (11), 1964–1977.
- (80) Jiang, B.; Yang, S.-W.; Barbini, D. C.; Jones Jr, W. E. *Chem. Commun.* **1998**, 213–214.
- (81) Tsuda, A.; Osuka, A. *Science*, **2001**, *293* (5527), 79–82.
- (82) Aratani, N.; Osuka, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1–27.
- (83) Cho, H. S.; Jeong, D. H.; Cho, S.; Kim, D.; Matsuzaki, Y.; Tanaka, K.; Tsuda, A.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (49), 14642–14654.
- (84) O’Sullivan, M. C.; Sprafke, J. K.; Kondratuk, D. V.; Rinfrey, C.; Claridge, T. D. W.; Saywell, A.; Blunt, M. O.; O’Shea, J. N.; Beton, P. H.; Malfois, M.; Anderson, H. L. *Nature*, **2011**, *469* (7328), 72–75.
- (85) Piet, J. J.; Taylor, P. N.; Wegewijs, B. R.; Anderson, H. L.; Osuka, A.; Warman, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105* (1), 97–104.
- (86) Yong, C.-K.; Parkinson, P.; Kondratuk, D. V.; Chen, W.-H.; Stannard, A.; Summerfield, A.; Sprafke, J. K.; O’Sullivan, M. C.; Beton, P. H.; Anderson, H. L.; Herz, L. M. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 181–189.
- (87) Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. *Chem. Commun.* **2001**, 91–92.
- (88) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (21), 6168–6179.
- (89) Abdelhameed, M.; Langlois, A.; Karsenti, P.-L.; Richeter, S.; Ruppert, R.; Harvey, P. D. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (93), 14609–14612.
- (90) Cho, H. S.; Jeong, D. H.; Yoon, M.-C.; Kim, Y. H.; Kim, Y.-R.; Kim, D.; Jeoung, S. C.;

- Kim, S. K.; Aratani, N.; Shinmori, H.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105* (17), 4200–4210.
- (91) Maverick, A. W.; Fronczek, F. R.; Martone, D. P.; Bradbury, J. R. *J. Coord. Chem.* **1989**, *20* (2), 149–161.
- (92) Ito, S.; Hiroto, S.; Lee, S.; Son, M.; Hisaki, I.; Yoshida, T.; Kim, D.; Kobayashi, N.; Shinokubo, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 142–145.
- (93) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Graff, R.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (1), 251–263.
- (94) Carvalho, M.-A.; Dekkiche, H.; Sanchez, F.; Vincent, B.; Kanosato, M.; Kikkawa, Y.; Ruppert, R. “*Synthesis and study at a solid/liquid interface of porphyrin dimers linked by metal ions*”, Submitted to *Chem. Eur. J.*
- (95) Usón, R.; Forniés, J.; Navarro, R.; Garcia, M. P. *Inorganica Chim. Acta* **1979**, *33*, 69–75.
- (96) Koch, D.; Polborn, K.; Sünkel, K.; Beck, W. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *334*, 365–370.
- (97) Taquet, J.-P.; Siri, O.; Braunstein, P.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (22), 6944–6953.
- (98) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (12), 3055–3066.
- (99) Shafikov, M. Z.; Kozhevnikov, D. N.; Bodensteiner, M.; Brandl, F.; Czerwieniec, R. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (15), 7457–7466.
- (100) Tenne, M.; Metz, S.; Münster, I.; Wagenblast, G.; Strassner, T. *Organometallics*, **2013**, *32* (21), 6257–6264.
- (101) De Pascali, S. A.; Papadia, P.; Ciccicarese, A.; Pacifico, C.; Fanizzi, F. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *4*, 788–796.
- (102) De Pascali, S. A.; Muscella, A.; Vetrugno, C.; Marsigliante, S.; Fanizzi, F. P. *Inorganica Chim. Acta*, **2014**, *412*, 88–93.
- (103) Arnold, D. P.; Healy, P. C.; Hodgson, M. J.; Williams, M. L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607* (1–2), 41–50.
- (104) Yamaguchi, S.; Katoh, T.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6392–6393.
- (105) Yoshida, K.; Yamaguchi, S.; Osuka, A.; Shinokubo, H. *Organometallics*, **2010**, *29* (17), 3997–4000.
- (106) Richeter, S.; Jeandon, C.; Kyritsakas, N.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (24), 9200–9208.
- (107) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (24), 10241–10251.
- (108) Richeter, S.; Jeandon, C.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Chem. Commun.* **2002**, 266–267.
- (109) Richeter, S.; Jeandon, C.; Sauber, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *J.*

Porphyrins Phthalocyanines, **2002**, 6, 423–430.

- (110) Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (4), 1391–1396.
- (111) Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (8), 2864–2872.
- (112) Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (22), 7323–7344.
- (113) Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem.* **2008**, 120 (4), 693–696.
- (114) Drouet, S.; O. Paul-Roth, C.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Gareth Williams, J. A. *New J. Chem.* **2011**, 35 (2), 438–444.
- (115) *The Porphyrin Handbook*, Kasish, K. M., Smith K. M., Guillard R., Eds.; Academic Press : USA, 2000; Vol. 1.
- (116) Scheidt, W. R.; Lu, Y. T. *Struct. Bond.* **1987**, 64, 1–70.
- (117) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science*, **2002**, 295 (5564), 2418–2421.
- (118) Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K. *Nature*, **2005**, 437 (7059), 671–679.
- (119) Gomar-Nadal, E.; Puigmartí-Luis, J.; Amabilino, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (3), 490–504.
- (120) Lehn, J.-M. *Science*, **2002**, 295 (5564), 2400–2403.
- (121) Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S. *Prog. Surf. Sci.* **2004**, 75 (1), 1–68.
- (122) Descalzo, A. B.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F.; Hoffmann, K.; Rurack, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (36), 5924–5948.
- (123) Plass, K. E.; Grzesiak, A. L.; Matzger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (4), 287–293.
- (124) Madueno, R.; Räisänen, M. T.; Silien, C.; Buck, M. *Nature*, **2008**, 454 (7204), 618–621.
- (125) Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (40), 7298–7332.
- (126) Qiu, X.; Wang, C.; Zeng, Q.; Xu, B.; Yin, S.; Wang, H.; Xu, S.; Bai, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (23), 5550–5556.
- (127) Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S. *Nature*, **2001**, 413 (6856), 619–621.
- (128) Ikeda, T.; Asakawa, M.; Goto, M.; Miyake, K.; Ishida, T.; Shimizu, T. *Langmuir*, **2004**, 20 (13), 5454–5459.
- (129) Elemans, J. A. A. W.; van Hameren, R.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (10), 1251–1266.
- (130) Ariga, K.; Hill, J. P.; Wakayama, Y.; Akada, M.; Barrena, E.; de Oteyza, D. G. *J.*

Porphyrins Phthalocyanines, **2009**, *13*, 22–34.

- (131) Rauch, V.; Wytko, J. A.; Takahashi, M.; Kikkawa, Y.; Kanosato, M.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2012**, *14* (8), 1998–2001.
- (132) Ogi, S.; Sugiyasu, K.; Manna, S.; Samitsu, S.; Takeuchi, M. *Nature Chem.* **2014**, *6* (3), 188–195.
- (133) Rauch, V.; Kikkawa, Y.; Koepf, M.; Hijazi, I.; Wytko, J. A.; Campidelli, S.; Goujon, A.; Kanosato, M.; Weiss, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (38), 13437–13444.
- (134) Sugiura, K.; Matsumoto, T.; Ohkouchi, S.; Naitoh, Y.; Kawai, T.; Takai, Y.; Ushiroda, K.; Sakata, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 1957–1958.
- (135) Takagi, A.; Yanagawa, Y.; Tsuda, A.; Aratani, N.; Matsumoto, T.; Osuka, A.; Kawai, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2986–2987.
- (136) Otsuki, J. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (19), 2311–2341.
- (137) Destoop, I.; Xu, H.; Oliveras-González, C.; Ghijsens, E.; Amabilino, D. B.; De Feyter, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7477–7479.
- (138) Plamont, R.; Kikkawa, Y.; Takahashi, M.; Kanosato, M.; Giorgi, M.; Chan Kam Shun, A.; Roussel, C.; Balaban, T. S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (34), 11293–11300.
- (139) Marbach, H.; Steinrück, H.-P. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (65), 9034–9048.
- (140) Otsuki, J.; Nagamine, E.; Kondo, T.; Iwasaki, K.; Asakawa, M.; Miyake, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (29), 10400–10405.
- (141) Friedlein, R.; von Kieseritzky, F.; Braun, S.; Linde, C.; Osikowicz, W.; Hellberg, J.; Salaneck, W. R. *Chem. Commun.* **2005**, 1974–1976.
- (142) Yoshimoto, S.; Yokoo, N.; Fukuda, T.; Kobayashi, N.; Itaya, K. *Chem. Commun.* **2006**, 500–502.
- (143) Koepf, M.; Wytko, J. A.; Bucher, J.-P.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (30), 9994–10001.
- (144) Bhosale, S. V.; Bissett, M. A.; Forsyth, C.; Langford, S. J.; Neville, S. M.; Shapter, J. G.; Weeks, L.; Woodward, C. P. *Org. Lett.* **2008**, *10* (14), 2943–2946.
- (145) Visser, J.; Katsonis, N.; Vicario, J.; Feringa, B. L. *Langmuir*, **2009**, *25* (10), 5980–5985.
- (146) Shi, Z.; Lin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (15), 5376–5377.
- (147) Saywell, A.; Sprafke, J. K.; Esdaile, L. J.; Britton, A. J.; Rienzo, A.; Anderson, H. L.; O’Shea, J. N.; Beton, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9136–9139.
- (148) Coenen, M. J. J.; Khoury, T.; Crossley, M. J.; Hendriksen, B. L. M.; Elemans, J. A. A. W.; Speller, S. *ChemPhysChem*, **2014**, *15* (16), 3484–3488.
- (149) Dekkiche, H.; Kikkawa, Y.; Karmazin, L.; Jeandon, C.; Ruppert, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2016**, *20*, 292–301.

- (150) Füstner, A.; Leitner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (4), 609–612.
- (151) Yoon, N. M.; Gyoung, Y. S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2443–2450.
- (152) Arnold, L.; Puniredd, S. R.; von Malotki, C.; Pisula, W.; Koshino, N.; Higashimura, H.; Baumgarten, M.; Wagner, M.; Müllen, K. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, *16*, 564–575.
- (153) Nowak-Król, A.; Gryko, D.; Gryko, D. T. *Chem. – Asian J.* **2010**, *5* (4), 904–909.
- (154) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (5), 827–836.
- (155) Oda, K.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (9), 1444–1446.

PARTIE EXPERIMENTALE

All the NMR spectra (1D : ^1H , ^{13}C and ^{31}P ; 2D : ^1H - ^1H COSY and NOESY, ^1H - ^{31}P HMQC and NOESY) were recorded either on Bruker Avance 300, 400, 500 or 600 MHz spectrometers. Samples were analyzed in CDCl_3 or $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ and chemical shifts (δ (ppm)) are given relative to TMS. Mass spectra were obtained by ESI-TOF or MALDI-TOF (337 nm nitrogen laser for desorption, dithranol used as matrix) experiments. The ions (m/z) were analyzed on a Bruker daltonics microTOF for ESI and a Bruker Autoflex II TOF-TOF for MALDI. UV-vis spectra were recorded on a Cary 5000 UV/vis/NIR double-beam spectrometer in dichloromethane. Extinction coefficients were determined for samples with analyte concentrations ranging from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.

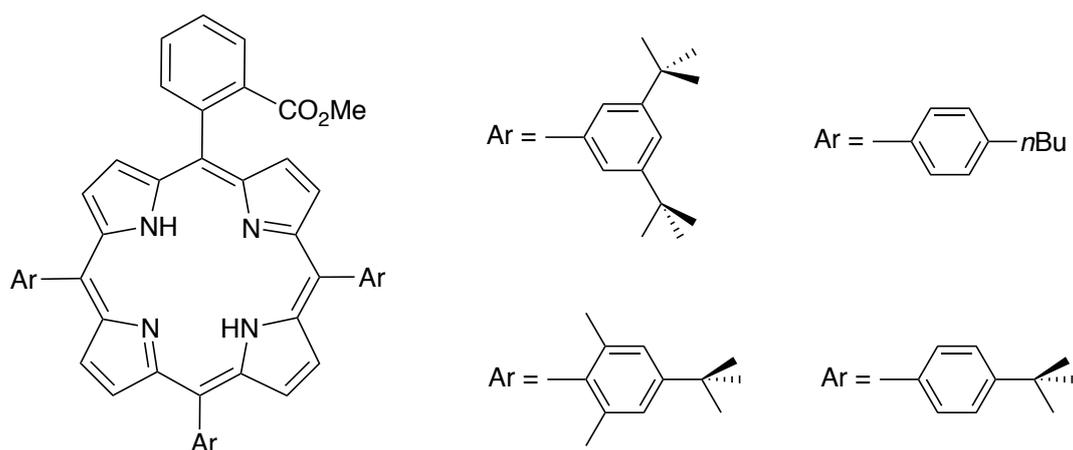
Electrochemical measurements were conducted by Pr Laurent Ruhlmann and Dr Corinne Boudon (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, Institut de Chimie, Strasbourg). The experiments were performed using a platinum wire or a glassy carbon electrode as working electrode in dry dichloromethane (molecular sieves) with NBu_4PF_6 (0.1 M) as electrolyte. Potentials were referenced to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) couple. The three-electrode cell was connected to a computerized electrochemical device Autolab (Eco Chemie BV, Utrecht, the Netherlands) driven by a GPES software for cyclic voltammetry. Spectroelectrochemical experiments were performed with an optically transparent thin-layer electrochemical cell equipped with a Pt minigrad and a Zeiss MCS 601 UV-vis-NIR diode array spectrometer for analysis. DOSY experiments were conducted by Dr Bruno Vincent (Service de RMN, Institut de Chimie, Strasbourg) on the Bruker Avance 600 MHz instrument in CDCl_3 . X-Ray analysis and solving of the structures were performed by Dr Lydia Karmazin and Dr Corinne Bally (Service de radiocristallographie, Institut de Chimie, Strasbourg) using a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Emission, excitation and lifetime measurement routine experiments were performed on a PTI QM-400 using a xenon lamp for excitation and a NIR PMT-7-B detector or on an equivalent apparatus (Pr G. Ulrich, ECPM, Strasbourg) in THF (distilled on CaH_2 or directly used high purity grade) at 298 or 77K. Full spectrum lifetimes could be visualized using the output of a Axis-TRS Streak Camera or Short life times (>10 ps). Shorter lifetimes (< 10 ps) could be determined by ultrafast transient absorption spectroscopy using a Spectronic Devices S7030 dual CCD camera as detector and excitation with the SHG of a Soltice Spectra Physics Ti-Sapphire laser ($\lambda_{\text{exc}} = 398$ nm, 75 fs pulse width) by Paul-Ludovic Karsenti (Département de chimie, Université de Sherbrooke,

Canada). Kinetic components were extracted from transient spectra by computational treatment (Goltaran). DFT calculations were performed on Gaussian09 or Spartan software using a B3LYP method and standard basis set.

Solvents used for the reactions or column chromatography were distilled from sodium/benzophenone ketyl (tetrahydrofuran, toluene) or calcium hydride (dichloromethane). Other commercially available reagents and solvents were used without further purification. Column chromatography were performed with silica gel or alumina from Merck (aluminum oxide 60 standardized or silica gel 60, 0.04-0.063 μm) and thin layer chromatography with TLC silica gel 60 F254. Size exclusion chromatography was performed using BioBeads SX-1 reticulated polystyrene microspheres and organic solvents. Nickel(II) and zinc(II) enaminoketoporphyrins **1** and **5**, nickel(II) enaminothioketoporphyrin **2**,^{1,2} nickel(II) *meso*-bromoporphyrin **111** and aldehyde **87**³ were synthesized as described elsewhere. 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **21**⁴, Pd(II) and Pt(II) complexes **34**⁵ **43a**⁶ and **43b**⁷ were prepared according to published procedures. The starting *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde **20** was obtained by esterifying 2-formylbenzoic acid with iodomethane and palladium(II) trifluoroacetate was prepared by refluxing palladium(II) acetate in trifluoroacetic acid.

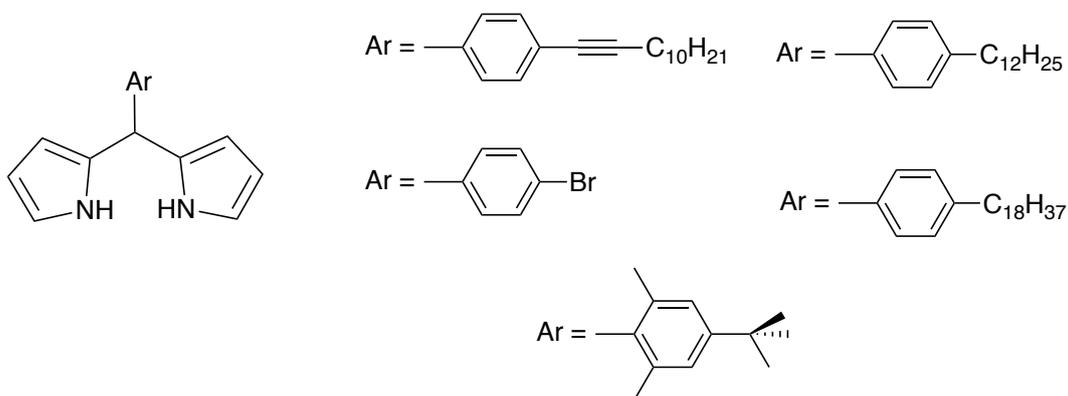
General procedure A. Synthesis of monosubstituted porphyrins (adapted from ref [8])



Argon was bubbled for 30 minutes through a solution of pyrrole (4 eq.), *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde **20** (1 eq.), and alkylated benzaldehyde (3 eq.) in freshly distilled dichloromethane (500 mL for 13.3 mmol of pyrrole). After addition of borontrifluoride etherate (5.7 mmol/L of dichloromethane), the reaction mixture was stirred for 1.5-2 hours in the dark under

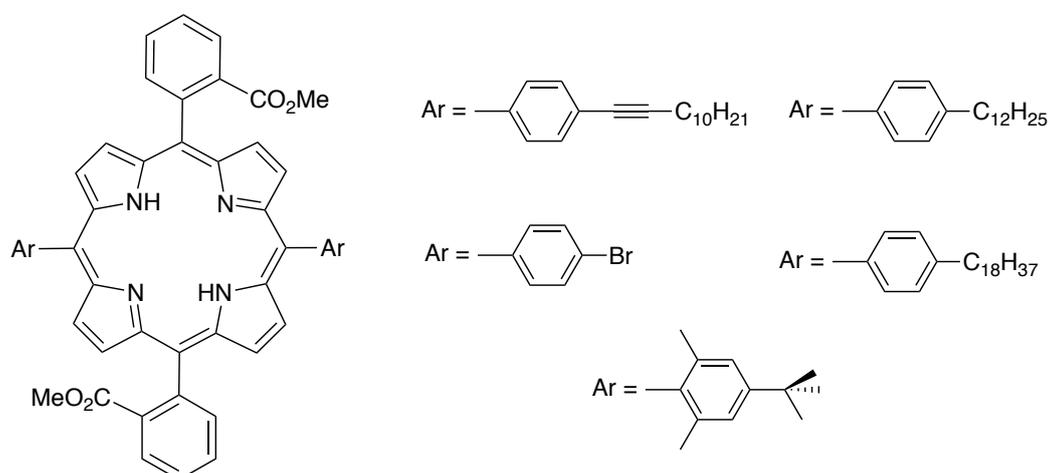
argon. After addition of chloranile (3 eq.) followed by 30 minutes of reflux, the solution was first filtered through a short alumina column, and evaporated to dryness. The dark purple residue was then chromatographed (silica gel, cyclohexane/dichloromethane).

General procedure B. Synthesis of 5-aryldipyrromethane. (adapted from ref [9])



A solution of the functionalized benzaldehyde in pyrrole (25-75 eq.) was degassed with argon for 25-30 min. Trifluoroacetic acid was added and the mixture was stirred for 5-10 min. The reaction was quenched with aqueous NaOH (0.1 M), the organic products were extracted with ethyl acetate, and the organic phase dried over sodium sulfate. The solvent was evaporated under reduced pressure and the remaining pyrrole was recovered by distillation *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography and used as such for the synthesis of A₂B₂ porphyrins (general procedure C).

General procedure C. Synthesis of 5,15-disubstituted porphyrins (adapted from ref [10])

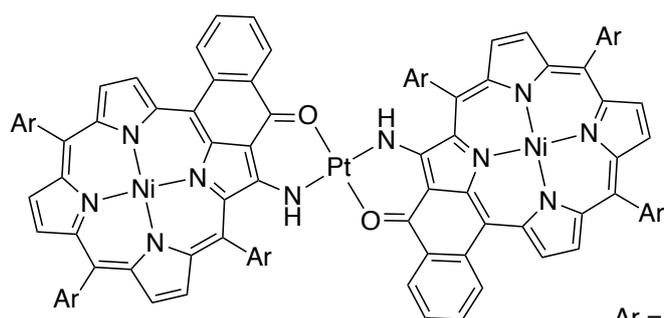


A procedure similar to the one used for the synthesis of A₃B porphyrin was used for the synthesis of difunctionalized porphyrins. Argon was bubbled for 30 to 40 minutes through a solution of freshly prepared 5-aryldipyrromethane (1 eq.) and *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde **20** (1 eq.) in dichloromethane (500 mL per 5 mmol of reactants). After addition of trifluoroacetic acid (17.7 mmol/L of dichloromethane), the solution was stirred under argon in the dark for 30-40 minutes. Chloranile (3 eq.) was then added and the solution was refluxed for 30 to 40 minutes. The crude mixture was filtered through a short column of alumina and the solvents evaporated to dryness. Purification of the crude mixture by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane) gave the pure starting free base porphyrin.

References

- (1) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (21), 6168–6179.
- (2) Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Graff, R.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (1), 251–263.
- (3) Dekkiche, H.; Kikkawa, Y.; Karmazin, L.; Jeandon, C.; Ruppert, R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 292–301.
- (4) Liu, Q.; Lu, M.; Sun, F.; Li, J.; Zhao, Y. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 4188.
- (5) Usón, R.; Forniés, J.; Navarro, R.; Garcia, M. P. *Inorganica Chim. Acta* **1979**, *33*, 69–75.
- (6) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L.; Ferreira, C. M. P.; Elding, L. I. *Inorg. Synth.* **2002**, 189–195.
- (7) De Pascali, S. A.; Papadia, P.; Ciccicarese, A.; Pacifico, C.; Fanizzi, F. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *4*, 788–796.
- (8) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (5), 827–836.
- (9) Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (4), 1391–1396.
- (10) Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (8), 2864–2872.
- (11) Fürstner, A.; Leitner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (4), 609–612.
- (12) Yoon, N. M.; Gyoung, Y. S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2443–2450.

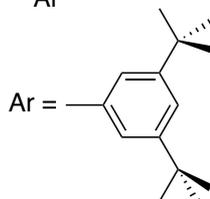
Poprhyrin dimer 10



Chemical Formula: C₁₃₈H₁₄₈N₁₀Ni₂O₂Pt

Exact Mass: 2288.01

Molecular Weight: 2291.18



A solution of enaminoketoporphyrin **1** (25 mg, 24 μ mol) in 1,2-dichlorobenzene (10 mL) was refluxed in the presence of Pt(acac)₂ (5.1 mg, 13 μ mol, 0.55 eq.) under argon for 2 days. The solvent was evaporated and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/2). The platinum(II) dimer **10** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (17.5 mg, 7.6 μ mol, 63 %).

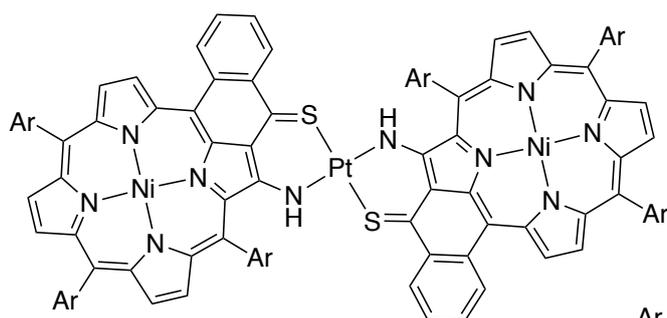
¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 75 °C) : δ = 9.12 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.82 (s, 2H, NH), 8.67 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.46 (d, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.42-8.39 (m, 4H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 8.32 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.24 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.18 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 8.05 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.00 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.90 (br t, 4H, H_{o-Ar}), 7.83-7.80 (m, 6H, 2H_{cyclPh} + 4H_{o-Ar}), 7.77 (br t, 4H, H_{o-Ar}), 7.72 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 7.69 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 1.57 (s, 36H, H_{tBu}), 1.52 (s, 36H, H_{tBu}), 1.48 ppm (s, 36H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C) : δ = 162.6, 159.4, 152.0, 149.3, 149.2, 146.2, 143.4, 143.3, 141.4, 141.2, 139.8, 138.9, 136.2, 135.2, 134.5 (CH), 132.7, 132.1 (CH), 130.95 (CH), 130.87 (CH), 129.9 (CH), 129.3 (CH), 129.0, 128.6 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 125.4 (CH), 123.1, 121.6 (CH), 121.3 (CH), 116.6, 116.0, 100.4, 35.4, 35.0, 34.5, 31.72 (CH₃), 31.70 (CH₃), 31.6 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 374 (64300), 443 (123000), 470 (90000), 516 (129000), 643 (27800), 662 (27400), 728 nm (55100 M⁻¹.cm⁻¹)

HRMS, ESI-TOF : m/z = 2310.9873. Calcd for C₁₃₈H₁₄₈N₁₀NaNi₂O₂Pt ([M + Na]⁺) : 2311.0034.

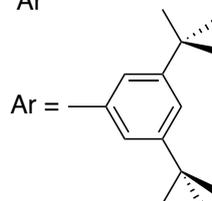
Porphyrin dimer **11**



Chemical Formula: C₁₃₈H₁₄₈N₁₀Ni₂PtS₂

Exact Mass: 2319.97

Molecular Weight: 2323.31



A solution of the enaminoketoporphyrin **2** (35.8 mg, 33 μmol) in 1,2-dichlorobenzene (10 mL) was refluxed in the presence of Pt(acac)₂ (7.1 mg, 18 μmol , 0.55 eq.) under argon for 2 hours. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/2). The platinum(II) dimer **11** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (34.5 mg, 14.8 μmol , 90 %).

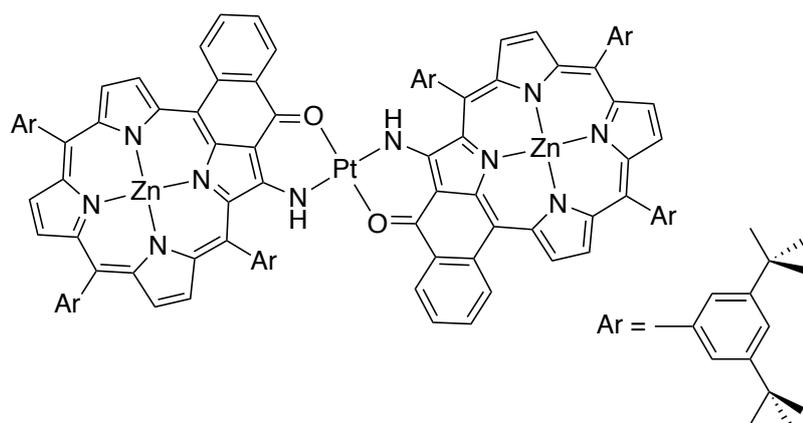
¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 75 °C) : δ = 9.32 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 9.22 (s, 2H, NH), 9.08 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.67 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.43-8.40 (m, 4H, 2H_{cyclPh} + 2H_{pyrr}), 8.32 (t, J = 1.7 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 8.29 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.23 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.06 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.02 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.84-7.80 (m, 10H, 2H_{cyclPh} + 8H_{o-Ar}), 7.76 (br d, 4H, H_{o-Ar}), 7.73 (t, J = 1.9 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 7.70 (t, J = 1.9 Hz, 2H, H_{para}), 1.61 (s, 36H, H_{tBu}), 1.52 (s, 36H, H_{tBu}), 1.47 ppm (s, 36H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C) : δ = 159.6, 151.8, 148.8, 148.6, 148.1, 145.9, 142.3, 142.2, 141.2, 139.2, 138.1, 137.9, 137.8, 137.7, 135.2, 134.6 (CH), 133.7, 132.6, 132.1, 132.0 (CH), 130.7 (CH), 130.5 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 127.42, 127.38 (CH), 127.1, 126.7, 125.1 (CH), 126.7, 125.1 (CH), 124.9, 123.6, 123.0, 122.2, 121.0, 119.8, 117.3, 116.3, 116.0, 115.8, 115.1, 102.5, 98.9, 34.7, 34.4, 34.3, 31.2 (CH₃), 31.13 (CH₃), 31.09 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 399 (94500), 465 (99600), 504 (76000), 544 (106000), 612 (20100), 668 (37100), 795 nm (15400 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 2319.9679. Calcd for C₁₃₈H₁₄₈N₁₀Ni₂PtS₂ (M⁺) : 2319.9689.

Porphyrin dimer 12



A solution of the enaminoketoporphyrin **5** (38 mg, 35 μ mol) in 1,2-dichlorobenzene (10 mL) was refluxed in the presence of $Pt(acac)_2$ (7.6 mg, 19.2 μ mol, 0.55 eq.) under argon for 2 days. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/3). The platinum(II) dimer **12** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (34.3 mg, 14.8 μ mol, 85 %).

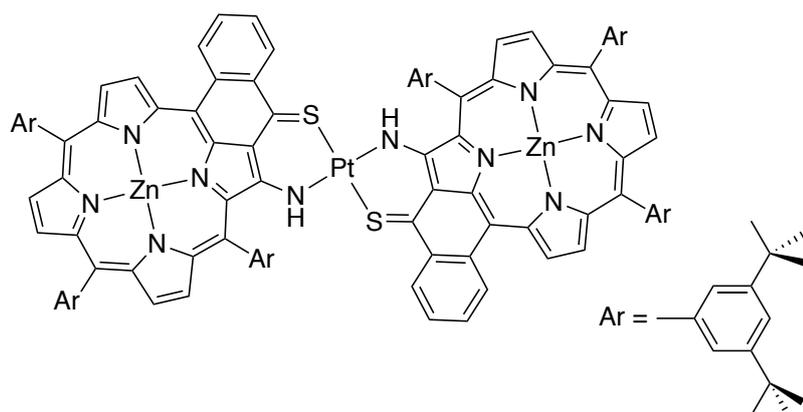
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 45 $^\circ C$): δ = 9.38 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 9.20 (s, 2H, NH), 8.71 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.89 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.67 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.51 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.49 (d, J = 4.3 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.41 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.29 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 8.12-8.06 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$ + $4H_{o-Ar}$), 8.02-7.98 (m, 6H, $2H_{pyrr}$ + $4H_{o-Ar}$), 7.96-7.91 (m, 6H, $2H_{cyclPh}$ + $4H_{o-Ar}$), 7.79 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 7.74 (br t, 2H, H_{p-Ar}), 1.62 (s, 36H, H_{tBu}), 1.56 (s, 36H, H_{tBu}), 1.50 ppm (s, 36H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 163.7, 160.0, 154.4, 152.2, 151.8, 150.7, 150.2, 148.9, 148.8, 148.0, 147.7, 141.2, 141.1, 140.9, 139.2, 138.2, 136.4 (CH), 133.4 (CH), 132.3 (CH), 131.0 (CH), 130.2 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.0, 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 128.0, 127.0 (CH), 126.6, 125.2 (CH), 121.4 (CH), 121.13 (CH), 121.08 (CH), 117.7, 116.6, 103.5, 35.6, 35.1, 35.0, 31.9 (CH_3), 31.82 (CH_3), 31.76 (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 379 (62200), 453 (105000), 481 (95600), 515 (122000), 693 (35900), 730 nm (50200 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 2299.995. Calcd for $C_{138}H_{148}N_{10}O_2PtZn_2$ (M^{+}): 2300.002.

Porphyrin dimer 13



Chemical Formula: $C_{138}H_{148}N_{10}PtS_2Zn_2$

Exact Mass: 2331.96

Molecular Weight: 2336.74

A solution of the enaminoketoporphyrin **26** (34.6 mg, 31.4 μmol) in 1,2-dichlorobenzene (10 mL) was refluxed in the presence of $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (6.8 mg, 17.3 μmol , 0.55 eq.) under argon for 2 hours. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, toluene). The platinum(II) dimer **13** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (27.3 mg, 11.8 μmol , 75 %).

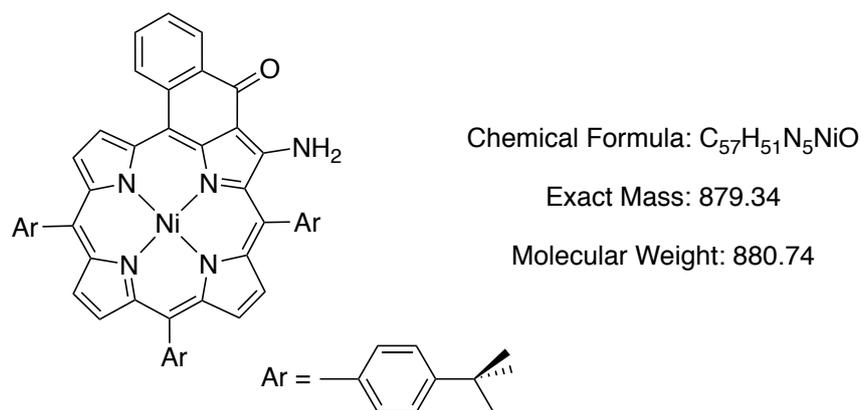
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 45 $^\circ\text{C}$): δ = 9.73 (s, 2H, NH), 9.58 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 9.34 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.91 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.71 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.50 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.47-8.46 (m, 4H, 2H_{pyrr} + $2\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 8.40 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.13-8.09 (m, 2H, H_{cyclPh}), 8.00-7.98 (m, 8H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.93-7.89 (m, 8H, 2H_{pyrr} + $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + $4\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.79 (t, J = 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 7.74 (t, J = 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 1.67 (s, 36H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.55 (s, 36H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.50 ppm (s, 36H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 160.8, 154.9, 152.1, 151.8, 150.3, 149.9, 149.4, 148.9, 148.8, 148.3, 148.0, 147.4, 142.4, 141.0, 141.0, 138.6, 137.1 (CH), 134.9, 133.5, 132.9 (CH), 132.5 (CH), 130.8 (CH), 130.5 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.4, 128.3 (CH), 128.0 (CH), 127.6, 127.5, 125.2 (CH), 122.5 (CH), 121.2 (CH), 121.1 (CH), 116.7, 105.9, 35.5, 35.1, 35.0, 31.9 (CH₃), 31.8 (CH₃), 31.7 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 402 (160000), 476 (153000), 507 (121000), 543 (161000), 705 (54800), 724 (50700), 794 nm (24600 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1166.9853. Calcd for $C_{138}H_{150}N_{10}PtS_2Zn_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^{2+}$): 1166.9859.

Porphyrin 14



Porphyrin **14** was obtained following the multistep procedure described for the synthesis of **1** starting from the nickel(II) porphyrin containing 4-*tert*butylphenyle as solubilizing group with similar yields.

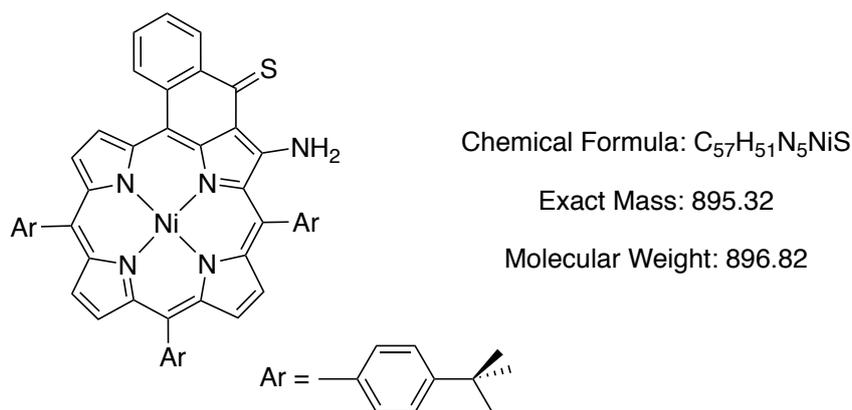
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.18 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.74 (d, 1H, J = 5.1 Hz, H_{pyrr}), 8.55 (dd, 1H, J = 7.9, 1.3 Hz, H_{cyclPh}), 8.50 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.42 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.35 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.33 (d, 1H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.13 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 7.86 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{o-Ar}), 7.83 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{o-Ar}), 7.79-7.71 (m, 5H, H_{cyclPh} + 2H_{o-Ar} + 2H_{m-Ar}), 7.67 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{m-Ar}), 7.64 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{m-Ar}), 7.51 (ddd, 1H, J = 7.9, 7.5, 1.0 Hz, H_{cyclPh}), 1.54-1.52 ppm (3s, 27H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 165.5, 163.3, 152.3, 150.8, 150.7, 146.0, 143.8, 143.5, 142.0, 141.0, 140.9, 139.8, 139.1, 136.94, 136.89, 136.8, 135.0 (CH), 134.7, 133.7 (CH), 133.1 (CH), 132.8 (CH), 132.5, 131.9 (CH), 131.7 (CH), 130.7 (CH), 129.6 (CH), 128.9, 128.4 (CH), 126.5 (CH), 125.9 (CH), 125.2, 124.8, 124.1 (CH), 124.0 (CH), 121.7, 115.7, 114.7, 99.8, 35.0, 34.9, 31.6 (CH₃), 31.5 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 461 (106000), 599(11200), 651 nm (22100 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 880.3503. Calcd for C₅₇H₅₂N₅NiO ([M + H]⁺) : 880.3520.

Porphyrin 15



Starting from porphyrin **14** (340 mg, 0.38 mmol), porphyrin **15** could be obtained (297 mg, 0.33 mmol, 87 %) following the same procedure as described for the synthesis of **2**.

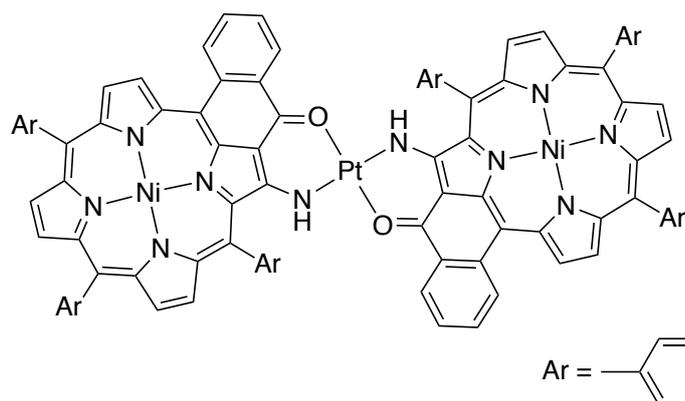
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 12.25 (s, 1H, NH), 9.13-9.10 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{cyclPh}), 8.71 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.45 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.39 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.86-7.79 (m, 6H, H_{o-Ar}), 7.74-7.63 (m, 7H, 6H_{m-Ar} + 1H_{cyclPh}), 7.54-7.50 (br ddd, H_{cyclPh}), 6.16 (s, 1H, NH), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.52 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 193.5, 164.2, 152.6, 151.0, 150.9, 144.2, 143.9, 142.9, 141.5, 141.1, 140.3, 138.9, 136.8, 136.7, 135.1 (CH), 134.7 (CH), 134.2, 133.2 (CH), 132.9 (CH), 132.2 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 130.9 (CH), 130.83 (CH), 130.77 (CH), 130.4 (CH), 129.8, 129.4 (CH), 126.5 (CH), 126.0 (CH), 124.3, 124.2 (CH), 124.1 (CH), 122.9, 121.1, 119.1, 103.9, 35.1, 34.89, 34.88, 31.62 (CH₃), 31.59 (CH₃), 31.56 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 380 (55800), 421 (69500), 464 (50600), 487 (90100), 557 (8300), 623 (11500), 668 nm (22000 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : *m/z* = 896.3291. Calcd for C₅₇H₅₂N₅NiS ([M + H]⁺) : 896.3352.

Porphyrin dimer 16



Chemical Formula: C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂O₂Pt

Exact Mass: 1951.64

Molecular Weight: 1954.54

A solution of porphyrin **14** (50 mg, 56.8 μmol) in 1,2-dichlorobenzene (20 mL) was refluxed in the presence of Pt(acac)₂ (13.4 mg, 34 μmol , 0.6 eq.) under argon for 2 days. The solvent was evaporated and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/2). The platinum(II) dimer **16** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (36.9 mg, 18.9 μmol , 66 %).

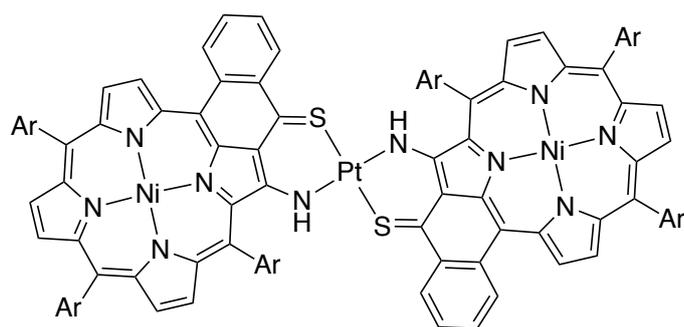
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.06 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.79 (br s, 2H, NH), 8.66 (d, 2H, J = 4.8 Hz, H_{pyrr}), 8.50 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{cyclPh}), 8.38-8.33 (m, 6H, 2H_{cyclPh} + 4H_{pyrr}), 8.26 (d, 2H, J = 4.6 Hz, H_{pyrr}), 8.02-7.84 (m, 20H, 2H_{cyclPh} + 2H_{pyrr} + 4H_{m-Ar} + 12H_{o-Ar}), 7.72-7.65 (m, 10H, 2H_{cyclPh} + 8H_{m-Ar}), 1.62 (s, 18H, H_{tBu}), 1.58 (s, 18H, H_{tBu}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 162.9, 159.4, 152.3, 150.8, 150.7, 146.4, 143.54, 143.46, 141.5, 140.2, 139.1, 137.0, 136.9, 136.0, 134.9 (CH), 134.7, 134.0 (CH), 133.4, 133.1 (CH), 132.7 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 129.7 (CH), 129.0, 128.6 (CH), 126.0 (CH), 125.5, 124.4, 124.12 (CH), 124.07 (CH), 122.0, 115.9, 115.3, 100.7, 96.2, 35.0, 34.9, 31.65 (CH₃), 31.61 (CH₃), 31.5 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 374 (85400), 442 (157000), 471 (117000), 515 (158000), 644 (32700), 661 (36700), 727 nm (61400 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1951.6368. Calcd for C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂O₂Pt (M⁺) : 1951.6380.

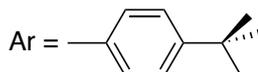
Porphyrin dimer 17



Chemical Formula: C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂PtS₂

Exact Mass: 1983.59

Molecular Weight: 1986.72



A solution of porphyrin **15** (50 mg, 55.8 μmol) in chlorobenzene (30 mL) was refluxed in the presence of Pt(acac)₂ (11.0 mg, 27.9 μmol , 0.5 eq.) under argon for 6-7 hours. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, toluene/cyclohexane, 1/1). The *cis*-complex was isolated and transformed into the *trans*-complex by refluxing it in 1,2-dichloroethane for 4 hours. Purification by column chromatography afforded the platinum (II) dimer **17** after recrystallization from dichloromethane/methanol (25.4 mg, 12.8 μmol , 46 %).

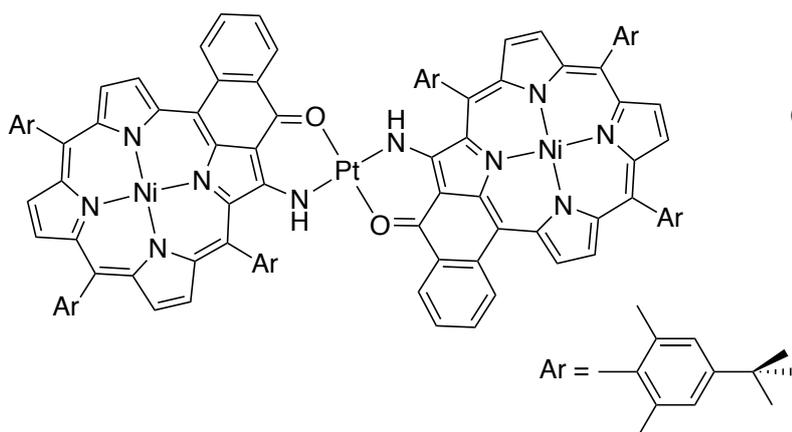
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.28 (s, 2H, NH), 9.12 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 9.01 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.65 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.34-8.32 (m, 6H, 4H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 8.20 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.04-8.02 (m, 4H, H_{o-Ar}), 7.94-7.82 (m, 16H, 8H_{o-Ar} + 4H_{m-Ar} + 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 7.70-7.64 (m, 10H, 8H_{m-Ar} + 2H_{cyclPh}), 1.70 (s, 18H, H_{tBu}), 1.57 (s, 18H, H_{tBu}), 1.56 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 160.0, 152.4, 150.4, 148.5, 146.3, 142.6, 142.5, 141.1, 139.7, 138.1, 135.9, 135.7, 134.4 (CH), 133.1, 132.4 (CH), 132.2, 132.0 (CH), 131.4 (CH), 130.5 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.0, 126.1 (CH), 125.4 (CH), 124.1, 123.7 (CH), 123.6 (CH), 122.7, 119.8, 114.2, 102.3, 98.9, 34.6, 34.21, 34.21, 31.2 (CH₃), 31.04 (CH₃), 31.01 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 339 (33100), 387 (68100), 449 (67400), 497 (60200), 532 (72700), 604 (16200), 655 (24200), 713 (13400), 745 (8300), 780 nm (9800 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1983.5823. Calcd for C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂PtS₂ (M⁺) : 2119.826.

Porphyrin dimer **18**



Chemical Formula: C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂O₂Pt

Exact Mass: 2119.83

Molecular Weight: 2122.92

A solution of porphyrin **24** (40 mg, 41 μ mol) and Pt(acac)₂ (8.1 mg, 21 μ mol, 0.5 eq.) in 1,2-dichlorobenzene (20 mL) was refluxed under argon for 2 days. After cooling, the solvent was evaporated under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1). The platinum(II) dimer **18** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (15 mg, 7.1 μ mol, 34 %).

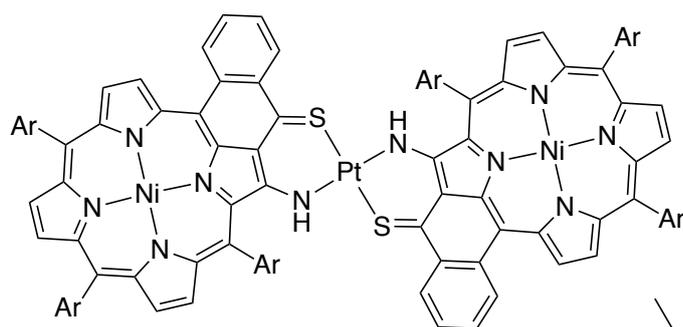
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C) : δ = 9.03 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.86 (s, 2H, NH), 8.56 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.42-8.32 (m, 4H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 8.11-8.06 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.93-7.84 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.74-7.68 (m, 4H, 2H_{cyclPh} + 2H_{pyrr}), 7.64 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.29 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.11 (s, 12H, H_{Me}), 2.00 (s, 12H, H_{Me}), 1.93 (s, 12H, H_{Me}), 1.57 (s, 18H, H_{tBu}), 1.52 (s, 18H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 163.1, 159.7, 152.5, 150.8, 145.5, 143.4, 142.7, 141.9, 140.8, 139.8, 138.9, 138.5, 138.2, 137.9, 136.9, 136.5, 136.2, 136.1, 134.4 (CH), 134.2 (CH), 133.6, 133.5, 131.4 (CH), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 129.3, 129.1 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 126.1 (CH), 125.7 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 122.6, 120.3, 116.0, 113.9, 100.0, 34.9, 34.59, 34.56, 31.7 (CH₃), 31.62 (CH₃), 31.59 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.52 (CH₃), 21.46 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 370 (68000), 438 (126000), 474 (91600), 510 (141000), 639 (25500), 660 (28000), 701 (23200), 725 nm (56700 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 2119.607. Calcd for C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂O₂Pt (M⁺) : 2119.826.

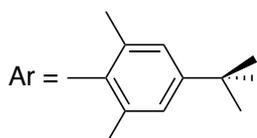
Porphyrin dimer **19**



Chemical Formula: C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂PtS₂

Exact Mass: 2151.78

Molecular Weight: 2155.04



A solution of porphyrin **25** (31 mg, 32 μmol) and Pt(acac)₂ (6.2 mg, 16 μmol , 0.5 eq.) in 1,2-dichlorobenzene (15 mL) was refluxed under argon for 2 hours. After cooling, the solvent was evaporated under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1). The platinum(II) dimer **19** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (20 mg, 9.3 μmol , 58 %).

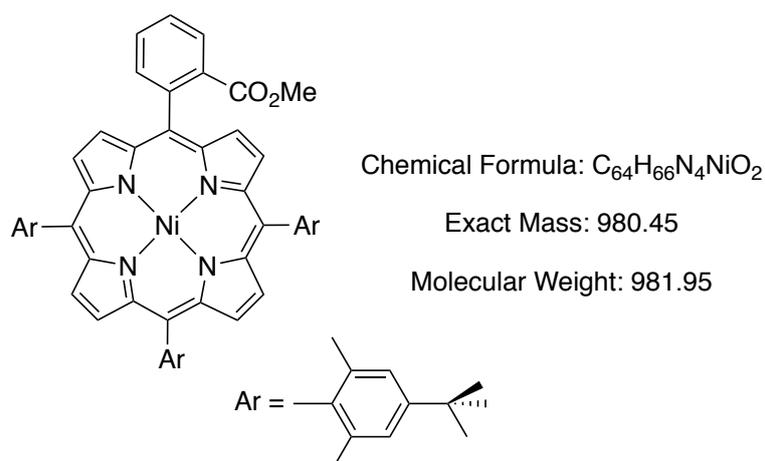
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C) : δ = 9.35 (s, 2H, NH), 9.17 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.98 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.37 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.10-8.04 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.89 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.70-7.62 (m, 8H, 2H_{pyrr} + 4H_{m-Ar} + 2H_{cyclPh}), 7.33 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.28 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.07 (s, 12H, H_{Me}), 2.00 (s, 12H, H_{Me}), 1.93 (s, 12H, H_{Me}), 1.65 (s, 18H, H_{tBu}), 1.51 (s, 18H, H_{tBu}), 1.48 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 160.5, 152.8, 150.9, 149.4, 145.9, 143.0, 142.4, 141.3, 139.9, 139.4, 138.7, 138.5, 138.1, 137.8, 136.02, 135.95, 135.1 (CH), 134.9, 133.8 (CH), 133.4, 133.1, 132.8 (CH), 131.7 (CH), 131.0 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.6, 126.2, 125.7, 124.0, 123.9, 122.5, 121.1, 113.1, 102.5, 35.0, 34.60, 34.57, 31.8 (CH₃), 31.61 (CH₃), 31.58 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 399 (90000), 461 (87300), 505 (70200), 539 (105000), 616 (18300), 664 (33600), 717 (13000), 794 nm (14700 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 2151.618. Calcd for C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂PtS₂ (M⁺) : 2151.781.

Porphyrin 22



The monofunctionalized free base porphyrin was obtained from the reaction of 2,6-dimethyl-4-*tert*butylbenzaldehyde **21** and *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde in a 2/2 ratio (4 batches in 700 mL dichloromethane following procedure **A**) after separation by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1.5/1 with a few drops of triethylamine). The crude product (1.9 g, 2.0 mmol) was then dissolved in chlorobenzene (80 mL) and refluxed with an excess of Ni(acac)₂ (0.63 g, 2.5 mmol, 1.2 eq.) for 3 hours under argon. After cooling the solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified on alumina (dichloromethane). Porphyrin **22** was isolated (1.9 g, 1.9 mmol, overall yield of 20 %) after evaporation of the solvent and crystallization from dichloromethane/methanol.

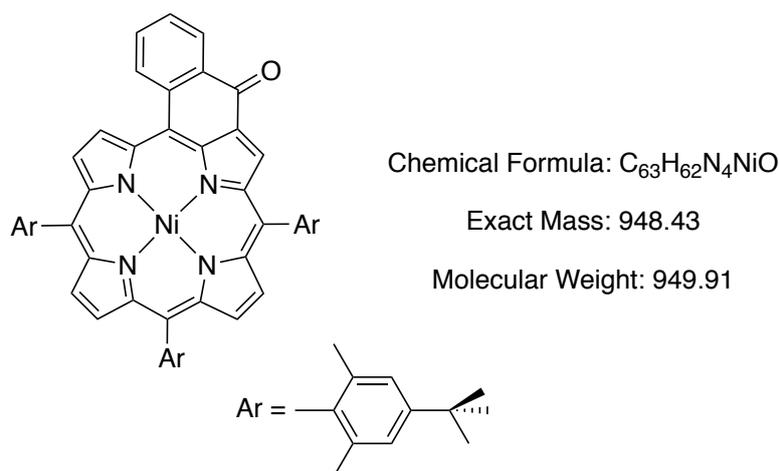
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.51-8.45 (m, 6H, H_{pyrr}), 8.43 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.25-8.15 (m, 1H, H_{Ph-ester}), 8.06-7.95 (m, 1H, H_{Ph-ester}), 7.73-7.66 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 7.35-7.28 (m, 6H, H_{m-Ar}), 2.78 (s, 3H, COOCH₃), 1.83 (s, 6H, H_{Me}), 1.81 (s, 3H, H_{Me}), 1.81 (s, 3H, H_{Me}), 1.75 (s, 6H, H_{Me}), 1.47 ppm (s, 27H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.9, 150.8, 142.7, 142.62, 142.59, 142.5, 141.7, 138.63, 138.60, 138.59, 138.58, 137.42, 137.38, 135.5 (CH), 134.3, 134.0, 131.4 (CH), 131.3 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 126.5 (CH), 123.92 (CH), 123.90 (CH), 123.88 (CH), 117.5, 117.3, 117.1, 51.6 (CH₃), 34.68, 31.7 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 416 (293000), 530 (20500), 567 nm (2700 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF : *m/z* = 980.45. Calcd for C₆₄H₆₆N₄NiO₂ (M⁺) : 980.45.

Porphyrin 23



A solution of porphyrin **22** (1.94 g, 1.97 mmol) and lithium hydroxide (11.4 g, 480 mmol) in a dioxane/water mixture (320 mL, 8.5/1) was heated to reflux for 6 hours under argon. After cooling, dichloromethane (200 mL) was added to the mixture, the aqueous phase was removed and the remaining organic solvents were evaporated. The residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane, 1% acetic acid). To a solution of the crude acid (1.5 g, 1.55 mmol) in dry toluene (500 mL) was added oxalyl chloride (~400 eq.) and this mixture was stirred for 2 hours at room temperature. The solution was partly evaporated (about 150 mL) which allowed to remove the excess of oxalyl chloride from the reaction mixture. After cooling, SnCl₄ (5 mL, 43.3 mmol, 28 eq.) was added, and the solution stirred for 30 min at room temperature. Then, the solution was diluted with dichloromethane (400 mL) and the excess of Lewis acid was neutralized with a sufficient amount of aqueous NaOH. The organic layer was washed several times with water, dried over sodium sulfate and the solvents evaporated under reduced pressure. The product **23** (0.92 g, 0.97 mmol, 63 %) was isolated after purification by column chromatography (dichloromethane/cyclohexane, 1/1) and crystallization from dichloromethane and methanol.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.21 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.97 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.47-8.45 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{cyclPh}), 8.28 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.18 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06-7.95 (br dd, 1H, H_{cyclPh}), 7.71-7.65 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.47-7.41 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.35 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.32 (2s, 4H, H_{m-Ar}), 1.94 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.90 (s, 6H, H_{Me}), 1.51 (2s, 18H, H_{tBu}), 1.43 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

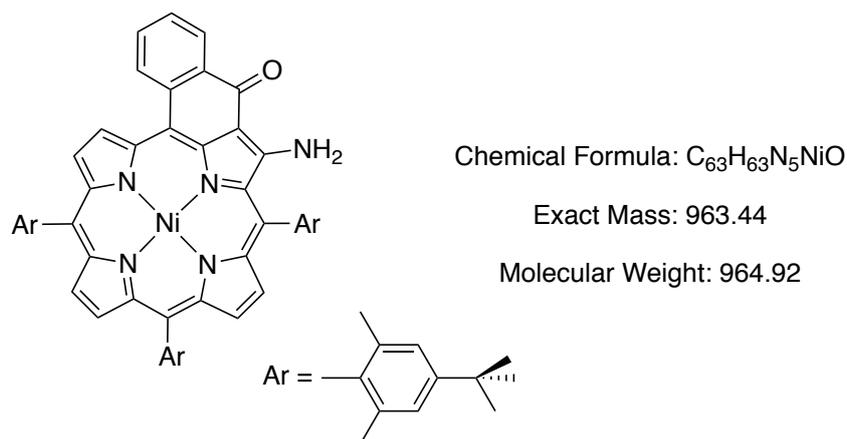
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 183.0, 151.3, 151.2, 145.1, 144.8, 143.9, 143.4, 142.8, 141.2, 141.0, 140.0, 138.9, 138.4, 138.18, 138.17, 135.9, 135.7, 135.34 (CH), 135.29, 135.26, 133.71 (CH), 133.70, 133.5 (CH), 133.1 (CH), 132.9 (CH), 132.84 (CH), 132.75 (CH), 132.1 (CH),

131.3 (CH), 129.3 (CH), 127.4 (CH), 124.4, 124.12, 124.09, 119.8, 117.1, 108.3, 31.63 (CH₃), 34.65, 34.64, 34.63, 31.59 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.79 (CH₃), 21.78 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 382 (33500), 463 (117000), 645 (17600), 689 nm (20100 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF : m/z = 948.42. Calcd for C₆₃H₆₂N₄NiO (M⁺) : 948.43.

Porphyrin 24



A solution of the ketoporphyrin **23** (120 mg, 0.126 mmol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (128 mg, 1.50 mmol, 12 eq.) and sodium hydroxide (630 mg, 15.7 mmol, 125 eq.) in a toluene/ethanol mixture (40 mL, 5/1) was heated to reflux for 1.5 hours. After cooling, the mixture was diluted with dichloromethane (50 mL) and washed twice with water (2 x 40 mL). The organic layer was separated, dried over Na₂SO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane) and the product **24** was obtained (88 mg, 0.91 mmol, 72 %) after recrystallization from dichloromethane/methanol.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.17 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.56 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.50 (s, 1H, NH), 8.48 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.26 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.19-8.15 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{cyclPh}), 8.12 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.73 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.56-7.48 (m, 1H, H_{cyclPh}), 7.47 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.31 (s, 2H, H_{m-Ar}), 5.40 (s, 1H, NH), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.94 (s, 6H, H_{Me}), 1.90 (s, 6H, H_{Me}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

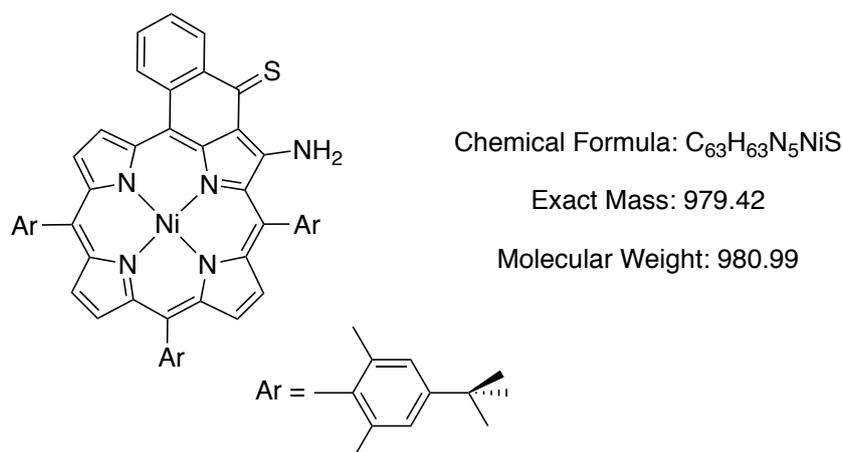
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 181.1, 159.6, 152.6, 151.0, 150.9, 143.7, 142.7, 142.2, 141.03, 140.99, 140.9, 140.8, 139.6, 138.4, 138.1, 137.8, 136.2, 136.1, 134.9 (CH), 134.3 (CH), 133.52, 133.46, 131.9 (CH), 131.7 (CH), 131.6 (CH), 130.9 (CH), 130.3 (CH), 129.1 (CH), 128.8, 127.2 (CH), 126.1 (CH), 125.8 (CH), 124.01 (CH), 123.97 (CH), 121.7, 118.3, 117.8, 111.8, 102.2,

31.64 (CH₃), 31.61 (CH₃), 34.8, 34.63, 34.61, 31.56 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.4 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 401 (41000), 460 (149000), 602 (15100), 651 nm (30100 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 964.4421. Calcd for C₆₃H₆₄N₅NiO ([M + H]⁺) : 964.4459.

Porphyrin 25



A solution of porphyrin **24** (150 mg, 9.16 mmol) and Lawesson's reagent (1.0 g, 0.93 mmol, 6 eq.) in toluene (60 mL) was heated to reflux for 1.5 hours. After cooling, the solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/1). The enaminothioketoporphyrin **25** was obtained (120 mg, 0.12 mmol, 79 %) after recrystallization from dichloromethane/methanol.

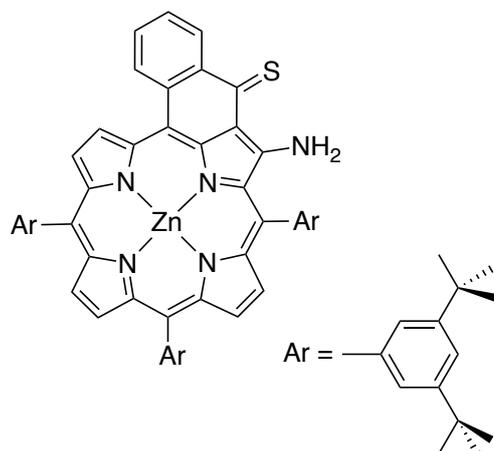
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 12.18 (d, J = 5.0 Hz, 1H, NH), 9.19-9.03 (m, 2H, H_{cyclPh} + H_{pyrr}), 8.45 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.21 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.18 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.16-8.12 (m, 2H, H_{cyclPh} + H_{pyrr}), 8.07 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.73 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.53 (ddd, J = 8.1, 7.0, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.49 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.30 (s, 2H, H_{m-Ar}), 6.31 (d, J = 5.0 Hz, 1H, NH), 1.96 (s, 6H, H_{Me}), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 193.6, 163.6, 152.9, 151.1, 151.0, 143.6, 143.1, 142.8, 141.2, 140.8, 140.3, 140.0, 138.2, 138.0, 137.6, 136.9, 135.91, 135.85, 134.9, 134.7 (CH), 134.2 (CH), 133.3, 131.8 (CH), 131.7 (CH), 131.2 (CH), 130.6 (CH), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 129.5, 129.0 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 124.04 (CH), 123.99 (CH), 122.7, 122.4, 119.1, 117.9, 103.5, 34.8, 34.62, 34.60, 31.61 (CH₃), 31.58 (CH₃), 31.5 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.4 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 383 (65600), 426 (73000), 471 (59800), 493 (110000), 567 (8400), 641 (16300), 676 (24900), 692 nm (24200 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF : m/z = 979.41. Calcd for C₆₃H₆₃N₅NiS (M⁺) : 979.42.

Porphyrin 26



Chemical Formula: C₆₉H₇₅N₅SZn

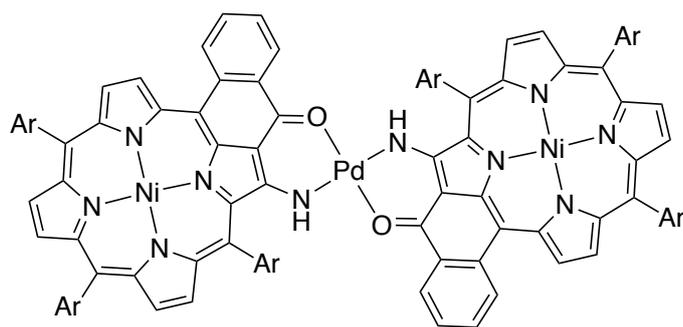
Exact Mass: 1069.50

Molecular Weight: 1071.83

The nickel(II) porphyrin **5** (210 mg, 197 μ mol) was suspended in a TFA/H₂SO₄ solution (12 mL, 5/1). This mixture was stirred for 20 min. and then poured on ice. Dichloromethane (15 mL) was added, and after neutralization of the aqueous layer with concentrated sodium hydroxide, the organic layer was washed with water (3 x 25 mL), separated and dried over sodium sulfate. After evaporation of the solvent under reduced pressure in the presence of triethylamine, the crude free base (140 mg) was dissolved in chloroform (30 mL) and stirred with Zn(OAc)₂·2H₂O (45 mg, 210 μ mol, 1.1 eq.) in methanol (2 mL) for 15 min. The solvents were removed and the crude zinc(II) porphyrin **26** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (95 mg, 86 μ mol, 43% yield for the crude solid).

This compound was extremely sensitive to light and air in solution and could not be characterized properly. The isolated crude solid was directly used for the preparation of dimers and dyads.

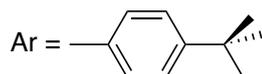
Porphyrin dimer **27**



Chemical Formula: C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 1862.58

Molecular Weight: 1865.93



A solution of monomer **14** (50 mg, 56.8 μmol) in toluene (30 mL) was heated to reflux in the presence of Pd(OAc)₂ (7.6 mg, 34 μmol , 0.6 eq.) under argon overnight. The solvent was evaporated and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/2). The palladium(II) dimer **27** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (41.5 mg, 22.2 μmol , 78 %).

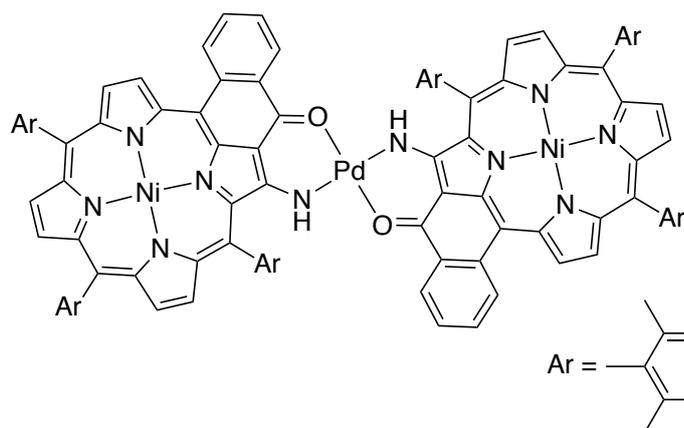
¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 75 °C) : δ = 9.04 (br d, 2H, H_{pyrr}), 8.65 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H_{pyrr}), 8.47 (d, 2H, J = 7.8 Hz, H_{cyclPh}), 8.37-8.33 (m, 6H, 2H_{cyclPh} + 4H_{pyrr}), 8.20 (d, 2H, J = 3.7 Hz, H_{pyrr}), 7.99-7.95 (m, 10H, 4H_{o-Ar} + 4H_{m-Ar} + 2H_{pyrr}), 7.90-7.83 (m, 10H, 2H_{cyclPh} + 8H_{o-Ar}), 7.70-7.64 (m, 10H, 2H_{cyclPh} + 8H_{m-Ar}), 8.10-7.50 (br, 2H, NH), 1.62 (s, 18H, H_{tBu}), 1.58 (s, 18H, H_{tBu}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 180.9, 160.2, 152.6, 150.9, 150.8, 144.4, 143.3, 142.3, 141.3, 141.2, 141.0, 140.7, 139.3, 136.9, 136.5, 135.3 (CH), 134.9 (CH), 134.5, 133.5, 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.4 (CH), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 131.1 (CH), 131.0 (CH), 129.5 (CH), 129.1, 126.3 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 124.14 (CH), 124.08 (CH), 123.7, 119.8, 119.6, 112.1, 102.7, 35.0, 34.9, 31.64 (CH₃), 31.62 (CH₃), 31.57 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 427 (81400), 472 (95500), 499 (132000), 637 (25900), 696 nm (43200 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 1862.79. Calcd for C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂O₂Pd (M⁺⁺) : 1862.58.

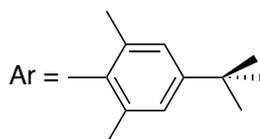
Porphyrin dimer **28**



Chemical Formula: C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂O₂Pd

Exact Mass: 2030.77

Molecular Weight: 2034.25



A solution of porphyrin **24** (60 mg, 62 μ mol) and Pd(OAc)₂ (7 mg, 31 μ mol, 0.5 eq.) in toluene (20 mL) was refluxed under argon overnight. After cooling, the solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/toluene, 2/1). Porphyrin dimer **28** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (6/1) (61 mg, 30 μ mol, 96 %).

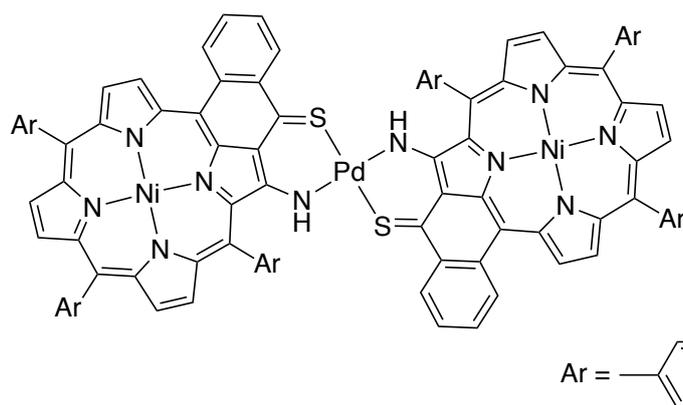
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C) : δ = 9.01 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.52 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.37 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.35 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.09 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.08 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.83 (ddd, J = 8.3, 7.1, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.79 (s, 2H, NH), 7.75-7.68 (m, 4H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 7.64 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.32 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.28 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.08 (s, 12H, H_{Me}), 1.99 (s, 12H, H_{Me}), 1.92 (s, 12H, H_{Me}), 1.56 (s, 18H, H_{tBu}), 1.50 (s, 18H, H_{tBu}), 1.48 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 165.7, 163.7, 152.4, 150.81, 150.80, 145.1, 143.7, 142.8, 142.4, 140.5, 139.4, 139.0, 138.4, 138.2, 137.9, 137.3, 136.14, 136.08, 134.3 (CH), 134.0 (CH), 133.7, 132.5, 131.3 (CH), 130.6 (CH), 130.2 (CH), 129.6 (CH), 129.1, 128.8 (CH), 127.7 (CH), 126.6 (CH), 125.6 (CH), 125.2 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.0, 120.0, 114.8, 114.2, 99.2, 34.9, 34.60, 34.57, 31.7 (CH₃), 31.63 (CH₃), 31.59 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.50 (CH₃), 21.47 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 426 (108000), 469 (121000), 497 (191000), 637 (33900), 697 nm (63400 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 2030.641. Calcd for C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂O₂Pd (M⁺) : 2030.765.

Porphyrin dimer **29**



Chemical Formula: C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂PdS₂

Exact Mass: 1894.53

Molecular Weight: 1898.05

A solution of monomer **15** (50 mg, 55.8 μmol) in toluene (30 mL) was refluxed in the presence of Pd(OAc)₂ (6.2 mg, 27.9 μmol, 0.5 eq.) under argon for 2 hours. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by column chromatography (silica gel, toluene/cyclohexane, 1/1). The cis-complex was isolated and transformed into the trans-complex by refluxing it in 1,2-dichloroethane for 30 minutes. The palladium(II) dimer **29** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (50.4 mg, 26.5 μmol, 95 %) of all the recovered product.

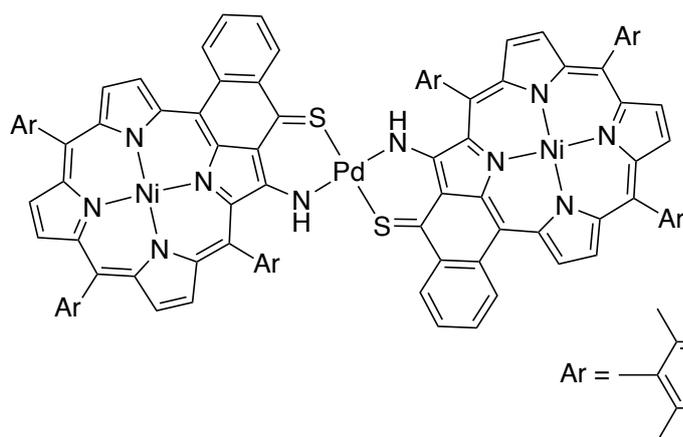
¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 75 °C) : δ = 9.12 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 9.01 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.63-8.61 (m, 4H, 2NH + 2H_{pyrr}), 8.35-8.31 (m, 6H, 4H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 8.20 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.02 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, H_{o-Ar}), 7.91-7.82 (m, 16H, 8H_{o-Ar} + 4H_{m-Ar} + 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 7.69-7.64 (m, 10H, 8H_{m-Ar} + 2H_{cyclPh}), 1.69 (s, 18H, H_{tBu}), 1.57 (s, 18H, H_{tBu}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 165.8, 154.9, 152.4, 150.40, 150.36, 146.2, 142.9, 142.6, 140.8, 139.3, 138.6, 138.1, 135.74, 135.67, 134.5 (CH), 133.9 (CH), 133.1, 133.0, 132.4 (CH), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 131.2 (CH), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 126.0 (CH), 125.8, 124.9 (CH), 124.7, 123.7 (CH), 123.6 (CH), 122.8, 119.8, 114.4, 101.4, 98.9, 34.6, 34.21, 34.20, 31.2 (CH₃), 31.04 (CH₃), 31.02 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 364 (59200), 399 (93900), 413 (87200), 455 (104000), 487 (87100), 532 (97400), 607 (16700), 668 (36200), 695 (26600), 746 nm (21000 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : *m/z* = 1894.5391. Calcd for C₁₁₄H₁₀₀N₁₀Ni₂O₂PtS₂ (M⁺) : 1894.5310.

Porphyrin dimer 30



Chemical Formula: C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂PdS₂

Exact Mass: 2062.72

Molecular Weight: 2066.37

A solution of porphyrin **25** (40 mg, 41 μ mol) and Pd(OAc)₂ (4.5 mg, 20 μ mol, 0.5 eq.) in 1,2-dichloroethane (20 mL) was refluxed under argon for 5 hours. After cooling, the solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1). The square planar *cis*-dimer was found as side-product. Dimer **30** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (28 mg, 14 μ mol, 68 %).

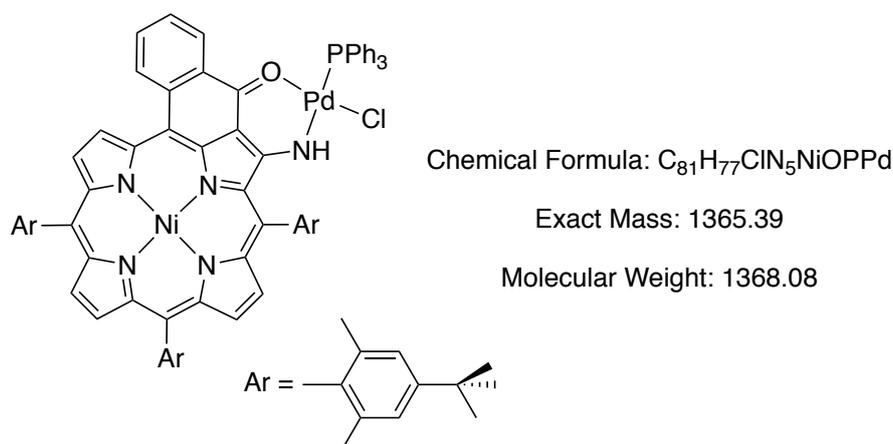
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C) : δ = 9.16 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.97 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.59 (s, 2H, NH), 8.35 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.32 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.08 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.05 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.83 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.73-7.64 (m, 8H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh} + 4H_{m-Ar}), 7.32 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.28 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.06 (s, 12H, H_{Me}), 2.00 (s, 12H, H_{Me}), 1.92 (s, 12H, H_{Me}), 1.64 (s, 18H, H_{tBu}), 1.50 (s, 18H, H_{tBu}), 1.47 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 166.3, 155.8, 152.8, 150.9, 145.7, 143.4, 142.4, 141.0, 139.9, 139.5, 138.6, 138.5, 138.1, 137.9, 135.92, 135.90, 134.5 (CH), 134.0, 133.9 (CH), 132.9, 132.2, 131.7 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 126.3, 126.2 (CH), 125.2 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.1, 121.2, 113.3, 101.7, 35.0, 34.59, 34.57, 31.8 (CH₃), 31.61 (CH₃), 31.58 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 394 (87200), 407 (84800), 440 (109000), 473 (82800), 518 (152000), 651 (34700), 675 (31200), 733 nm (31400 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 2062.731. Calcd for C₁₂₆H₁₂₄N₁₀Ni₂PdS₂ (M⁺) : 2062.719.

Porphyrin 35



To a solution of porphyrin **24** (120 mg, 0.13 mmol) and triethylamine (0.09 mL, 0.63 mmol, 5 eq.) in dichloromethane (80 mL) was added [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ (68 mg, 0.078 mmol, 0.63 eq.) portionwise. The mixture was stirred for 30 min at room temperature and then filtered through alumina. The resulting solution was evaporated to dryness and the product **35** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (144 mg, 0.105 mmol, 84 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.95 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.36 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.13 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.08 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.01 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.97 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.92-7.77 (m, 7H, NH + 6H_{o-PPh}), 7.61 (ddd, *J* = 8.3, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.58-7.52 (m, 3H, H_{p-PPh}), 7.51-7.41 (m, 8H, 6H_{m-PPh} + 2H_{m-Ar}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.28 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.10-7.04 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 6.87 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 5.30 (s, 1H, NH), 1.98 (s, 6H, H_{Me}), 1.96 (s, 6H, H_{Me}), 1.92 (s, 6H, H_{Me}), 1.50 (2s, 18H, H_{tBu}), 1.48 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

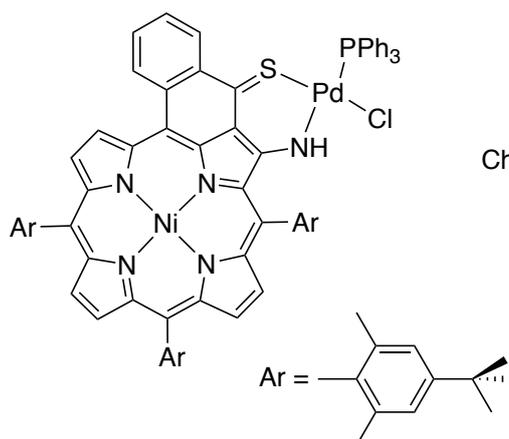
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 164.6, 162.3, 152.6, 150.8, 144.9, 143.5, 142.54, 142.46, 140.4, 139.3, 138.9, 138.2, 138.0, 137.1, 137.0, 136.2, 136.1, 135.1 (CH), 135.0 (CH), 134.2 (CH), 133.5 (CH), 132.94, 132.90, 132.8, 131.4 (CH), 130.84 (CH), 130.82 (CH), 130.4 (CH), 130.2 (CH), 129.4 (CH), 129.3, 129.2, 128.84, 128.80 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 124.3 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 122.8, 119.9, 115.0, 112.8, 99.2, 34.8, 34.60, 34.58, 31.9 (CH₃), 31.63 (CH₃), 31.61 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 (CH₃), 21.4 ppm (CH₃).

³¹P NMR (160 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 24.7 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 416 (49200), 460 (61000), 482 (85100), 628 (12500), 647 (11500), 683 nm (26000 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF : *m/z* = 1365.39. Calcd for C₈₁H₇₇ClN₅NiOPPd ([M]⁺) : 1365.39.

Porphyrin 36



Chemical Formula: C₈₁H₇₇ClN₅NiPPdS

Exact Mass: 1381.37

Molecular Weight: 1384.14

To a solution of porphyrin **25** (30 mg, 31 μ mol) and toluidine (0.20 mL of a 100mg/mL solution in THF, 31 μ mol, 1 eq.) in dichloromethane (20 mL) was added [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ (20 mg, 18 μ mol, 0.6 eq.) portionwise. The mixture was stirred for 30 min at room temperature and then evaporated to dryness. The residue was diluted with dichloromethane (30 mL) and filtered through alumina. The product **36** (45 mg, 31 μ mol, quant.) was obtained after evaporation of the solvent.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.58 (d, J = 2.4 Hz, 1H, NH), 8.92 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.42 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.35 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.11 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.05 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.01 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.93-7.84 (m, 7H, 6H_{o-PPh} + 1H_{pyrr}), 7.70 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.55 (ddd, J = 7.2, 5.2, 1.7 Hz, 3H, H_{p-PPh}), 7.52-7.45 (m, 8H, 6H_{m-PPh} + 2H_{m-Ar}), 7.41 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.27 (s, 2H, H_{m-Ar}), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.47 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

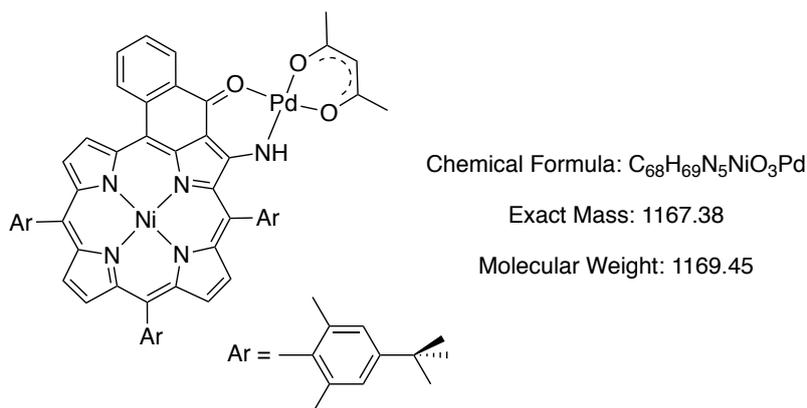
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 164.2, 153.0, 151.0, 146.0, 143.3, 142.3, 141.1, 139.6, 139.4, 138.4, 138.2, 138.1, 137.36, 137.36, 136.1, 136.0, 135.7 (CH), 135.56 (CH), 134.5 (CH), 134.1 (CH), 134.0, 132.6, 132.08 (CH), 132.05, 132.0, 131.1, 131.0 (CH), 130.7 (CH), 130.13, 130.10, 129.5 (CH), 129.3 (CH), 129.1, 128.8 (CH), 128.60 (CH), 128.59 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 126.7 (CH), 126.2, 125.2 (CH), 124.11 (CH), 124.06 (CH), 123.2, 121.6, 114.4, 101.8, 34.9, 34.74, 34.71, 31.9, (CH₃) 31.7 (CH₃), 21.8-21.3 ppm (CH₃).

³¹P NMR (160 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 30.8 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 380 (42100), 428 (86900), 466 (61000), 497 (82300), 637 (16800), 671 (18300), 704 nm (24700 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1346.4025. Calcd for C₈₁H₇₇N₅NiPPdS (M⁺) : 1346.4040.

Porphyrin 37



To a solution of porphyrin **24** (30 mg, 31 μ mol) in dry THF (15 mL) was added potassium *tert*butoxide (3.5 mg, 31 μ mol, 1 eq.) under argon. After 5-10 min, the deprotonated porphyrin was added *via* cannula to a solution of Pd(PPh₃)Cl(acac) (16 mg, 31 μ mol, 1 eq.) in dry THF (15 mL) at 0 °C, and the mixture was stirred at room temperature overnight. A few spatulas of NH₄Cl were added and the solvent was evaporated under reduced pressure. The products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1 then 1/1). Porphyrin **37** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (11 mg, 9.4 μ mol, 30 %).

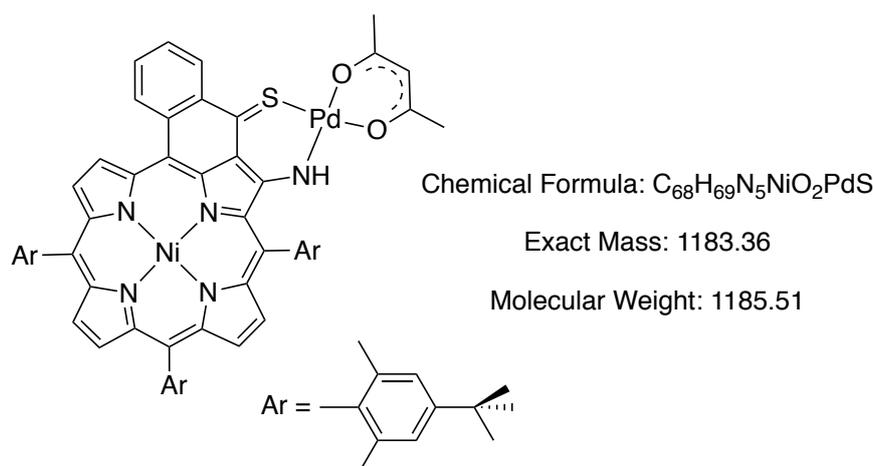
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.03 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.79 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.38 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.32 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.08 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.07 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.00 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.77 (ddd, J = 8.3, 7.1, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.74 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.53 (ddd, J = 8.0, 7.0, 1.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.41 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.27 (s, 2H, H_{m-Ar}), 6.97 (s, 1H, NH), 5.45 (s, 1H, CH_{acac}), 2.20 (s, 3H, CH_{3-acac}), 2.00 (s, 3H, CH_{3-acac}), 1.98 (s, 6H, H_{Me}), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.90 (s, 6H, H_{Me}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.48 (s, 9H, H_{tBu}), 1.47 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 187.5, 185.8, 165.9, 163.3, 152.1, 150.8, 144.6, 143.6, 142.8, 141.8, 140.5, 139.3, 139.1, 138.2, 138.0, 137.9, 137.2, 136.1, 136.0, 134.4 (CH), 133.8 (CH), 133.3, 131.6, 131.3 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.6, 127.8 (CH), 127.3 (CH), 125.6 (CH), 125.0 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.0, 120.0, 115.2, 114.5, 101.1, 99.7, 34.7, 34.59, 34.56, 31.7 (CH₃), 31.61 (CH₃), 31.57 (CH₃), 26.3 (CH₃), 26.2 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.44 (CH₃), 21.36 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 419 (46300), 458 (54800), 483 (77500), 629 (12200), 645 (11500), 684 nm (27100 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1167.3783. Calcd for C₆₈H₆₉N₅NiO₃Pd ([M]⁺) : 1167.3800.

Porphyrin 38



A solution of Kacac in THF (2.25 mL at 40 mM, 88 μ mol, 3 eq.) was added to a solution of porphyrin **36** (42 mg, 29 μ mol) in dry THF (30 mL) and the mixture was stirred overnight at 35 °C then two additional hours at 60 °C. After evaporation of the solvent, the product was separated by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/1) and porphyrin **38** was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol (23 mg, 19 μ mol, 66 %).

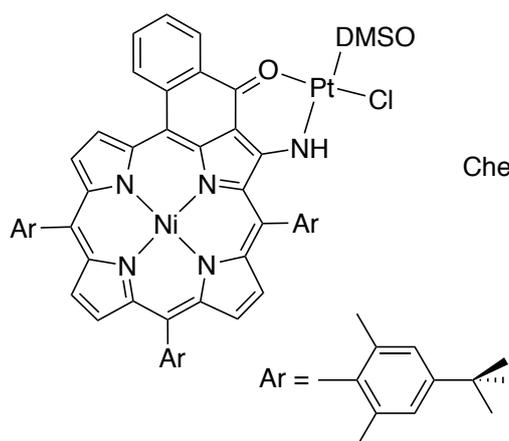
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.17 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 9.00 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.43-8.36 (m, 2H, NH + H_{pyrr}), 8.36-8.29 (br dd, 1H, H_{cyclPh}), 8.11-8.04 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.01 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.79 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.4 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.59 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.55 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.42 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.26 (s, 2H, H_{m-Ar}), 5.39 (s, 1H, CH_{acac}), 2.09 (s, 3H, CH_{3-acac}), 2.04 (s, 3H, CH_{3-acac}), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.93 (s, 6H, H_{Me}), 1.89 (s, 6H, H_{Me}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.46 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 186.4, 186.0, 165.1, 153.6, 152.2, 150.94, 150.91, 145.6, 143.4, 142.4, 141.0, 139.4, 139.2, 138.51, 138.45, 138.1, 137.9, 135.87, 135.85, 134.5 (CH), 134.1 (CH), 133.7, 133.0, 132.9, 131.8 (CH), 131.4, 130.9 (CH), 130.2 (CH), 129.24 (CH), 129.16 (CH), 129.0 (CH), 128.0 (CH), 127.6, 125.6 (CH), 125.4 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.1, 121.3, 113.4, 101.8, 100.1, 92.8, 34.7, 34.60, 34.55, 31.60 (CH₃), 31.56 (CH₃), 27.8 (CH₃), 26.8 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.4 (CH₃), 21.3 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 385 (36300), 428 (64500), 467 (42600), 496 (54000), 645 (13600), 668 (13300), 707 nm (20800 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1183.3534. Calcd for C₆₈H₆₉N₅NiO₂PdS ([M]⁺) : 1183.3571.

Porphyrin 39



Chemical Formula: $C_{65}H_{68}ClN_5NiO_2PtS$

Exact Mass: 1270.38

Molecular Weight: 1272.58

To a solution of porphyrin **24** (50 mg, 51 μ mol) and triethylamine (0,03 mL, 300 μ mol, 6 eq.) in dry THF (20 mL) was added $KPt(DMSO)Cl_3$. The mixture was stirred overnight at 40 °C, then one additional day at 60 °C. After evaporation of the solvents, the product **39** was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/1) and crystallization from dichloromethane/methanol (10 mg, 7.8 μ mol, 15 %).

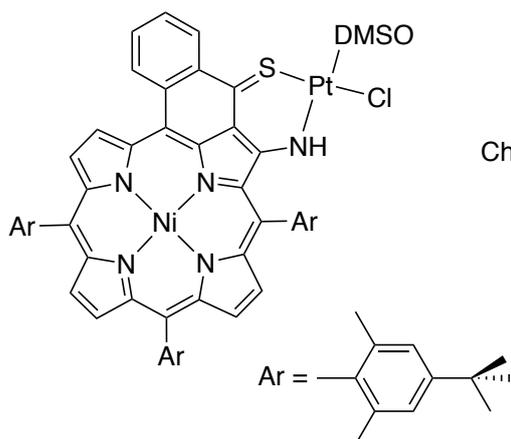
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : δ = 9.06 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.68 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.44 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.40-8.36 (br dd, 1H, H_{cyclPh}), 8.16 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.14 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.07-7.96 (m, 3H, $2H_{pyrr}$ + NH), 7.83 (ddd, J = 8.4, 7.1, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.55 (ddd, J = 8.1, 7.1, 1.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.50 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.30 (s, 2H, H_{m-Ar}), 3.58 (s, 6H, CH_3 -DMSO), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.93 (s, 6H, H_{Me}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : δ = 163.7, 159.3, 153.0, 151.0, 144.6, 143.3, 143.1, 140.9, 140.8, 140.0, 139.3, 138.2, 137.88, 137.85, 137.3, 137.1, 136.0, 135.9, 134.5 (CH), 134.3 (CH), 132.6, 132.0, 131.6 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 129.4 (CH), 128.9, 128.6 (CH), 126.53, 126.50 (CH), 125.7 (CH), 124.03 (CH), 123.98 (CH), 123.1, 120.5, 115.9, 114.6, 100.4, 43.7 (CH_3), 34.8, 34.63, 34.60, 31.7 (CH_3), 31.63 (CH_3), 31.60 (CH_3), 21.7 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 363 (26500), 416 (43700), 460 (53000), 484 (71300), 627 (11600), 654 (12800), 682 nm (22700 $M^{-1}.cm^{-1}$).

MALDI-TOF : m/z = 1270.358. Calcd for $C_{65}H_{68}N_5ClNiO_2PtS$ ($[M]^{+}$) : 1270.378.

Porphyrin 40



Chemical Formula: $C_{65}H_{68}ClN_5NiOPtS_2$

Exact Mass: 1286.36

Molecular Weight: 1288.64

To a solution of porphyrin **25** (50 mg, 51 μ mol) and toluidine (0.33 mL of a 100 mg/mL solution in THF, 51 μ mol, 1 eq.) in THF (20 mL) was added $KPt(DMSO)Cl_3$ (19 mg, 51 μ mol, 1 eq.). The mixture was stirred for 1 day at room temperature and then 2 additional hours at 50 $^{\circ}C$. When the reaction reached equilibrium, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was chromatographed (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 3/1 then dichloromethane) and the product **40** (31 mg, 24 μ mol, 48 %) was isolated.

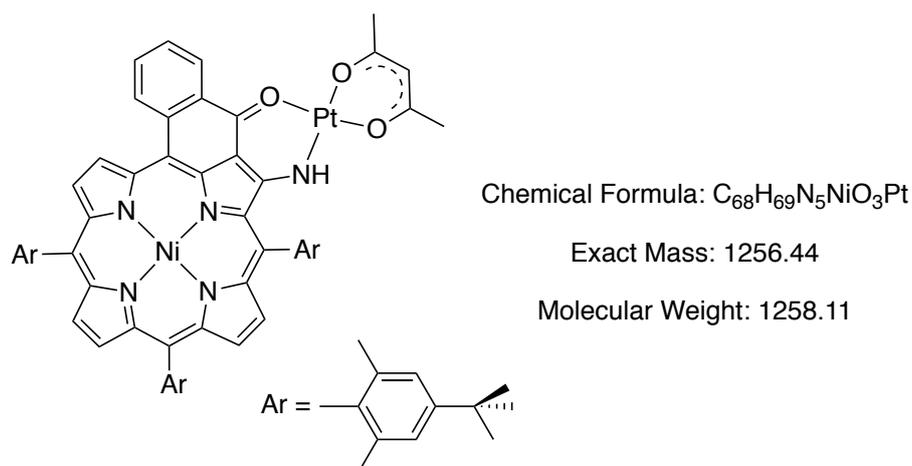
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 $^{\circ}C$) : δ = 9.53 (s, 1H, NH), 9.22 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 9.05 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.44 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.37 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 8.15 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.13 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.07 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.89 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.85 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 7.59 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 7.51 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.29 (s, 2H, H_{m-Ar}), 3.66 (s, 6H, $H_{Me-DMSO}$), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.93 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.48 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^{\circ}C$) : δ = 160.0, 153.2, 151.04, 151.02, 148.5, 145.3, 143.8, 142.9, 142.6, 141.3, 139.9, 138.74, 138.70, 138.1, 137.8, 137.4, 135.83, 135.81, 135.0 (CH), 134.2 (CH), 133.6, 133.4, 132.2, 132.0 (CH), 131.9, 131.1 (CH), 130.6 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 127.8, 126.9, 126.7 (CH), 125.9 (CH), 124.03 (CH), 123.96 (CH), 122.9, 121.3, 114.6, 102.7, 46.3 (CH_3), 34.8, 34.62, 34.59, 31.8 (CH_3), 31.61 (CH_3), 31.57 (CH_3), 21.6 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 385 (33800), 426 (69000), 470 (39600), 498 (56000), 641 (12200), 672 (15500), 700 nm (17300 $M^{-1}.cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1325.3220. Calcd for $C_{65}H_{68}ClKN_5NiOPtS_2$ ($[M + K]^+$) : 1325.3191.

Porphyrin 41



A solution of platinum(II) dimer **18** (20 mg, 9.4 mmol) in a acetylacetone/1,2-dichlorobenzene mixture (1/3, 20 mL) was refluxed under argon overnight. The solvents were removed under vacuum and the residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 2/1). After recrystallization from dichloromethane/methanol the porphyrin **41** was obtained (3 mg, 2.4 mmol, 13 %).

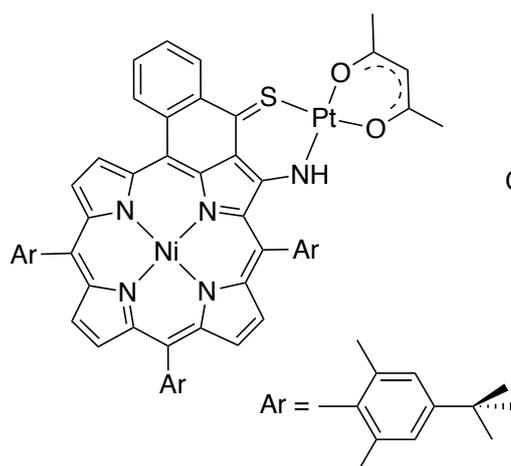
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.05 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.88 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.40 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.09 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.08 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.03-8.97 (m, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr} + NH), 7.84 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.75 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.54 (ddd, *J* = 8.0, 7.0, 1.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.41 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.27 (s, 2H, H_{m-Ar}), 5.56 (s, 1H, CH_{acac}), 2.12 (s, 3H, CH_{3-acac}), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.96 (s, 6H, H_{Me}), 1.90 (s, 6H, H_{Me}), 1.89 (s, 3H, CH_{3-acac}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.47 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 185.5, 184.5, 163.0, 159.2, 152.1, 150.8, 145.0, 143.2, 142.7, 141.3, 140.7, 139.6, 138.9, 138.2, 138.1, 137.8, 136.2, 136.1, 136.0, 134.3 (CH), 134.2 (CH), 133.1, 132.5, 131.4 (CH), 130.9 (CH), 130.3 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 129.0, 127.9 (CH), 126.7 (CH), 125.6 (CH), 125.3 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 122.5, 120.2, 116.2, 113.9, 102.8 (CH), 100.4, 34.7, 34.60, 34.57, 31.7 (CH₃), 31.62 (CH₃), 31.58 (CH₃), 26.5 (CH₃), 26.4 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 (CH₃), 21.4 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 370 (36000), 426 (60000), 462 (58500), 488 (84500), 636 (14300), 652 (12800), 691 nm (31300 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : *m/z* = 1257.4475. Calcd for C₆₈H₇₀N₅NiO₃Pt ([M + H]⁺) : 1257.4386.

Porphyrin 42



Chemical Formula: $C_{68}H_{69}N_5NiO_2PtS$

Exact Mass: 1272.42

Molecular Weight: 1274.17

A solution of porphyrin **40** (31 mg, 24 μ mol) in dry THF (15 mL) was refluxed with Kacac (0.96 mL of a 0.125 M solution in THF, 120 μ mol, 5 eq.) for one day. The mixture was then washed with water (15 mL), the organic layer was separated, dried over Na_2SO_4 and the solvent evaporated under reduced pressure. The product **42** was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 2/1) and recrystallized from dichloromethane/methanol (19 mg, 15 μ mol, 30 %).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 9.26 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 9.10 (s, 1H, NH), 9.02 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.41 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.34 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 8.10 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.07 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.03 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.87 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 7.58 (ddd, J = 8.1, 7.0, 1.2 Hz, 1H, $H_{cycloPh}$), 7.55 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.42 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.32 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.26 (s, 2H, H_{m-Ar}), 5.49 (s, 1H, C_{H-acac}), 2.04 (s, 3H, CH_3-acac), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.98 (s, 3H, CH_3-acac), 1.93 (s, 6H, H_{Me}), 1.89 (s, 6H, H_{Me}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.46 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 184.6, 158.4, 152.2, 150.9, 145.8, 142.7, 142.3, 141.2, 139.8, 139.0, 138.6, 138.4, 138.1, 137.8, 136.1, 136.0, 135.2 (CH), 134.2, 134.0 (CH), 133.1, 133.0, 132.5, 131.8 (CH), 131.2 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 126.0 (CH), 125.6 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 122.1, 121.0, 112.7, 102.8, 101.9, 34.8, 34.60, 34.56, 31.61 (CH_3), 31.57 (CH_3), 27.9 (CH_3), 26.7 (CH_3), 21.6 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

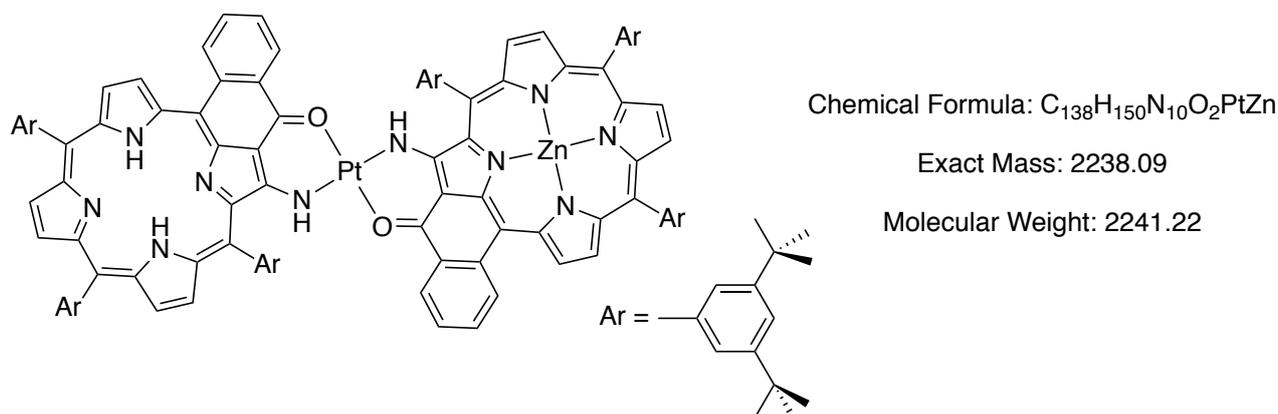
UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 388 (45700), 436 (65700), 467 (50000), 498 (63600), 649 (15100), 669 (14200), 712 nm (23400 $M^{-1}.cm^{-1}$).

MALDI-TOF : m/z = 1272.432. Calcd for $C_{68}H_{69}N_5NiO_2PtS$ (M^+) : 1272.417.

Dimer 47 and dyad 48

A small quantity of dichloromethane/TFA (0,6 mL, 10/1) was added to a solution of dimer **13** (25 mg, 10.7 μmol) in dichloromethane/toluene (6 mL, 5/1). After 10 min, the reaction was quenched with water (10 mL). The organic fraction was separated, dried over sodium sulfate and filtered on alumina (dichloromethane, 1% triethylamine). After evaporation of the solvents, the residue was dissolved in chloroform (10 mL) and stirred with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mg, 4.6 μmol) in MeOH (1 mL) for 15 min. After removal of the solvents, the different products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1, 1% triethylamine). The dimer **47** (12.8 mg, 5.8 μmol , 54%) and the dyad **48** (8.3 mg, 3.6 μmol , 34%) were obtained as pure compounds after recrystallization from dichloromethane/methanol.

Dyad 48



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 45 $^\circ\text{C}$): δ = 9.38-9.37 (m, 2H, H_{pyrr}), 9.30 (s, 1H, NH), 9.19 (s, 1H, NH), 8.92-8.88 (m, 2H, H_{cyclPh}), 8.71-8.70 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.66-8.63 (m, 2H, H_{cyclPh}), 8.56 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.51 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.49 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.43 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.41-8.39 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.30-8.29 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 8.12-8.06 (m, 7H, H_{pyrr} + $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + $4\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 8.02 (d, J = 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 8.00-7.98 (m, 3H, 1H_{pyrr} + $2\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.97-7.90 (m, 6H, $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + $4\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.80-7.78 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 7.75-7.74 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 1.62-1.50 (6s, 108H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), -0.11 ppm (s, 2H, NH_{Fb}).

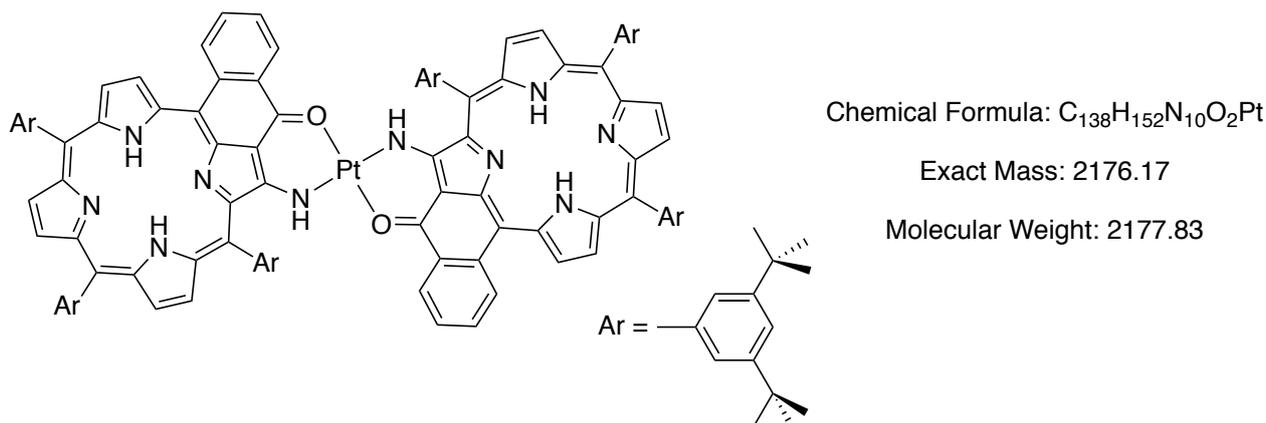
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 163.7, 163.2, 161.9, 160.0, 154.4, 153.7, 153.4, 153.1, 152.3, 152.0, 151.7, 150.7, 150.2, 149.0, 148.9, 148.8, 148.0, 147.7, 145.1, 142.1, 141.2, 141.1, 140.9, 140.7, 139.2, 139.0, 138.5, 138.3, 137.8, 137.4, 136.5, 136.4 (CH), 136.2 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 132.4 (CH), 131.0 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.52 (CH), 129.46, 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 129.0, 128.85 (CH), 128.79 (2 CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.43 (CH), 128.39 (CH), 128.1 (CH), 128.0, 127.04 (CH), 126.98 (CH), 126.5, 125.9 (CH), 125.8

(CH), 125.7 (CH), 125.2 (CH), 125.1, 124.9, 121.6 (CH), 121.4 (CH), 121.3 (CH), 121.2 (CH), 121.13 (CH), 121.08 (CH), 117.7, 117.1, 116.5, 115.4, 103.8, 103.5, 35.6, 35.1, 35.0, 31.9 (CH₃), 31.81 (CH₃), 31.75 (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 377 (91800), 452 (160000), 479 (128000), 519 (139000), 647 (29300), 686 (32600), 746 nm (46500 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1119.0387. Calcd for C₁₃₈H₁₅₀N₁₀O₂PtZn (M²⁺): 1119.0436.

Dimer 47



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C): δ = 9.38 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 9.30 (s, 2H, NH), 8.91 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.70 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.63 (dd, J = 7.7 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.56 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.43 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.39 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.29 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 8.11-8.06 (m, 8H, 2H_{cyclPh} + 2H_{pyrr} + 4H_{o-Ar}), 8.02 (d, J = 1.8 Hz, 4H, H_{o-Ar}), 7.97-7.93 (m, 6H, 2H_{cyclPh} + 4H_{o-Ar}), 7.79 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 7.75 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 1.62 (s, 36H, H_{tBu}), 1.55 (s, 36H, H_{tBu}), 1.50 (s, 36H, H_{tBu}), -0.11 ppm (s, 4H, NH_{Fb}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 163.2, 161.9, 153.7, 153.4, 153.1, 152.0, 149.0, 148.9, 145.1, 142.1, 140.7, 139.0, 138.5, 137.8, 137.5, 136.5 (CH), 136.2 (CH), 133.3 (CH), 133.2, 129.7 (CH), 129.53 (CH), 129.47, 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.84 (CH), 125.80 (CH), 125.7 (CH), 125.1, 124.9, 121.6 (CH), 121.3 (CH), 121.2 (CH), 117.1, 115.5, 103.8, 35.6, 35.12, 35.06, 31.9 (CH₃), 31.8 (CH₃), 31.7 (CH₃).

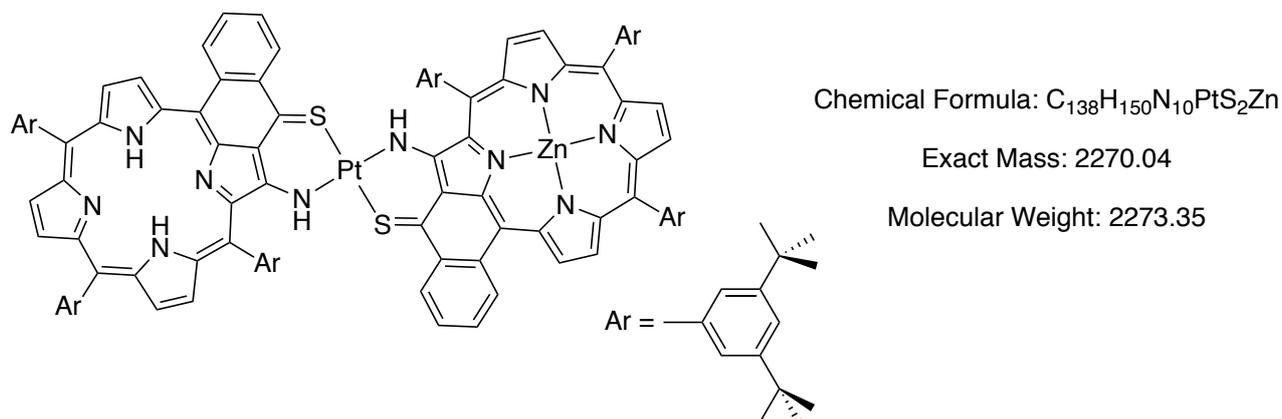
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 376 (80600), 453 (106000), 524 (110000), 598 (37300), 655 (23900), 752 nm (46800 M⁻¹.cm⁻¹)

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1089.1021. Calcd for C₁₃₈H₁₅₄N₁₀O₂Pt ([M + H]²⁺): 1089.0952.

Dimer 49 and dyad 50

A small quantity of dichloromethane/TFA (0,6 mL, 10/1) was added to a solution of dimer **14** (25 mg, 10.7 μmol) in dichloromethane/toluene (6 mL, 5/1). After 10 min, the reaction was quenched with water (10 mL). The separated organic fraction was dried over sodium sulfate and filtered on alumina (dichloromethane, 1% triethylamine). After evaporation of the solvents, the residue was dissolved in chloroform (10 mL) and stirred with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mg, 4.6 μmol) in MeOH (1 mL) for 15 min. After removal of the solvent, the different products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 2/1 with 1% triethylamine). The dyad **50** (8.3 mg, 3.6 μmol , 34%) along with dimer **49** (12.8 mg, 5.8 μmol , 54%) were obtained after crystallization from dichloromethane/methanol.

Dyad 50



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 45 $^\circ\text{C}$): δ = 9.82 (s, 1H, NH), 9.74 (s, 1H, NH), 9.58-9.54 (m, 2H, H_{cyclPh}), 9.36 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 9.34 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.94-8.90 (m, 2H, H_{cyclPh}), 8.71-8.70 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.58 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.50 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.47-8.46 (m, 3H, $2\text{H}_{p\text{-Ar}}$ + H_{pyrr}), 8.42-8.40 (m, 3H, H_{pyrr}), 8.13-8.09 (m, 2H, H_{cyclPh}), 8.05 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.03 (d, J = 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 8.00-7.98 (m, 6H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.96-7.89 (m, 7H, $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + $4\text{H}_{o\text{-Ar}}$ + H_{pyrr}), 7.80-7.79 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 7.76-7.74 (m, 2H, $\text{H}_{p\text{-Ar}}$), 1.67-1.50 (6s, 108H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), -0.15 ppm (s, 2H, NH_{FB}).

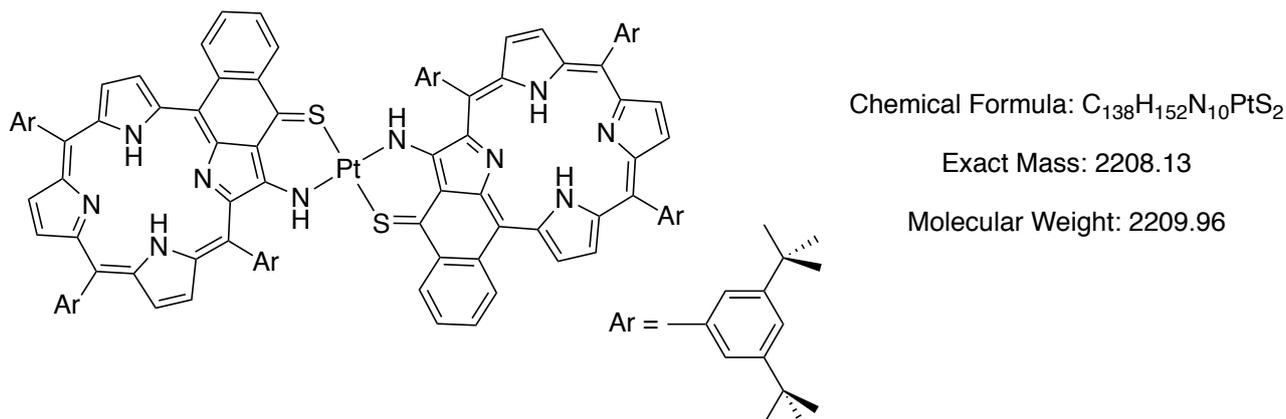
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 162.9, 160.8, 154.9, 154.1, 153.5, 152.3, 152.1, 151.8, 150.4, 150.3, 149.9, 149.8, 149.4, 149.1, 148.93, 148.90, 148.8, 148.3, 148.0, 147.4, 146.6, 142.4, 141.04, 140.99, 140.6, 140.5, 138.6, 137.9, 137.7, 137.1 (CH), 137.0 (CH), 136.3, 134.9, 134.7, 133.6, 133.5 (CH), 133.4, 133.3 (CH), 132.9 (CH), 132.5 (CH), 130.8 (CH), 130.5 (CH), 129.53 (CH), 129.49 (CH), 129.45 (CH), 129.4 (CH), 129.24, 129.15 (CH), 129.04, 129.01 (CH), 128.7 (CH), 128.54 (CH), 128.53 (CH), 128.39 (CH), 128.36, 128.3 (CH), 128.2, 127.97 (CH), 128.0

(CH), 127.6, 127.5, 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.73, 125.70 (CH), 125.2 (CH), 124.3, 122.7 (CH), 122.5 (CH), 121.4 (CH), 121.2 (CH), 121.1 (CH), 116.7, 114.7, 106.0, 105.9, 35.5, 35.1, 35.02, 35.01, 31.91 (CH₃), 31.90 (CH₃), 31.78 (CH₃), 31.76 (CH₃), 31.7 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 399 (119000), 485 (129000), 548 (89900), 620 (22500), 701 (32500), 793 nm (15400 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 2270.0420. Calcd for C₁₃₈H₁₅₀N₁₀PtS₂Zn (M⁺) : 2270.0426.

Dimer 49



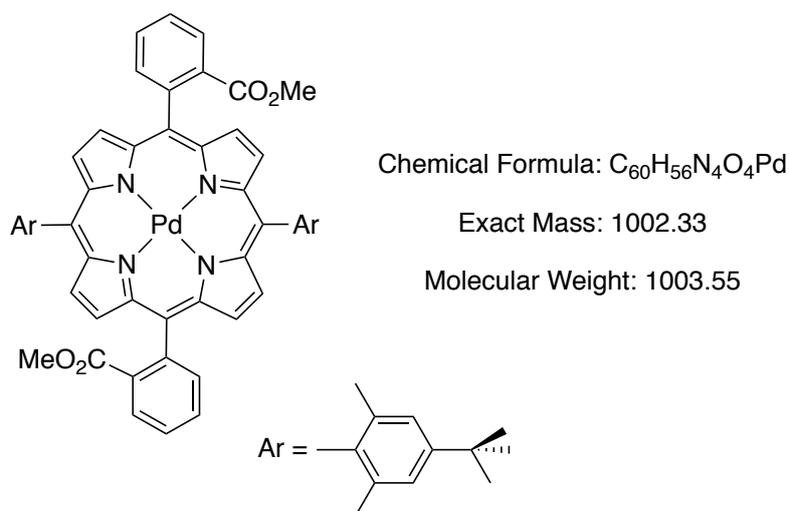
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 45 °C) : δ = 9.82 (s, 2H, NH), 9.54 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 9.36 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.93 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.71 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.58 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.46 (t, J = 1.8 Hz, 2H, H_{p-Ar}), 8.43 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.41 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.11 (ddd, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.06 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.03 (d, J = 1.8 Hz, 4H, H_{o-Ar}), 8.00 (d, J = 1.8 Hz, 4H, H_{o-Ar}), 7.96-7.92 (m, 6H, 2H_{cyclPh} + 4H_{o-Ar}), 7.80 (t, 2H, J = 1.8 Hz, H_{p-Ar}), 7.75 (t, 2H, J = 1.8 Hz, H_{p-Ar}), 1.67 (s, 36H, H_{tBu}), 1.56 (s, 36H, H_{tBu}), 1.51 (s, 36H, H_{tBu}), -0.15 ppm (s, 4H, NH_{Fb}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 162.9, 154.1, 153.5, 152.3, 150.3, 149.8, 149.1, 148.9, 146.6, 142.2, 140.6, 140.5, 138.2, 137.9, 137.7, 137.0 (CH), 136.3, 134.7, 133.54 (CH), 133.52, 133.3 (CH), 129.49 (CH), 129.45 (CH), 129.2, 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.8, 125.7 (CH), 124.3, 122.7 (CH), 121.4 (CH), 121.2 (CH), 114.7, 106.0, 35.5, 35.1, 35.0, 31.9 (CH₃), 31.8 (CH₃), 31.7 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 396 (128000), 487 (155000), 554 (93900), 618 (29900), 699 (29100), 793 nm (15800 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1105.0718. Calcd for C₁₃₈H₁₅₄N₁₀S₂Pt ([M + H]²⁺) : 1105.0721.

Porphyrin 53



The crude bisfunctionalized free base porphyrins were obtained from the reaction of *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde with 5-(2,6-dimethyl-4-*tert*butylphenyl)-dipyrromethane **51** (2 batches in 700 mL dichloromethane, general procedure C) after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 2/1). The product (1.37 g, ~1.5 mmol) was dissolved in a benzonitrile/dimethylformamide mixture (90 mL, 2/1) and heated to reflux with PdCl₂ (0.4 g, 2.25 mmol, 1.5 eq.) and NaOAc (0.62 g, 75 mmol, 5 eq.) for 2 hours under argon. After cooling, the mixture was diluted with dichloromethane (90 mL) and washed with water (2-3 times with 150 mL). The organic fraction was separated and dried over Na₂SO₄. The solvents were removed under reduced pressure and finally with the trap to trap technique. After purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 2/1), the two atropisomeric forms of porphyrin **53** ($\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$) were isolated (1.37 g, 1.35 mmol, overall yield of 19 %).

Atropisomer $\alpha\beta$:

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.61 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_{pyrr}), 8.58 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, H_{pyrr}), 8.40-8.32 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 8.23-8.15 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 7.95-7.79 (m, 4H, H_{Ph-ester}), 7.42 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.57 (s, 6H, COOCH₃), 1.85 (s, 12H, H_{Me}), 1.57 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 168.2, 151.0, 142.0, 141.1, 141.0, 138.6, 137.9, 135.7 (CH), 134.4, 130.30 (CH), 129.99 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.3 (CH), 123.9 (CH), 120.03, 120.01, 51.4 (CH₃), 34.7, 31.7 (CH₃), 21.9 ppm (CH₃).

Atropisomer $\alpha\alpha$:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 8.66 (d, J = 4.9 Hz, 4H, H_{pyrr}), 8.62 (d, J = 4.8 Hz, 4H, H_{pyrr}), 8.44-8.35 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 8.30-8.20 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.97-7.79 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.46 (d, J = 2.0 Hz, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 2.86 (s, 6H, COOCH_3), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.87 (s, 6H, H_{Me}), 1.62 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

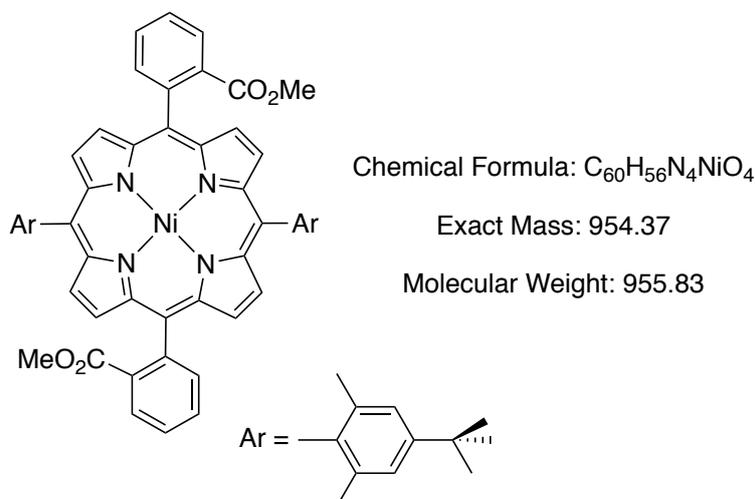
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 168.0, 151.0, 142.2, 141.12, 141.07, 138.74, 138.71, 138.0, 135.9 (CH), 134.3, 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.34 (CH), 128.32 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 120.03, 120.00, 51.7 (CH_3), 34.8, 31.8 (CH_3), 22.1 (CH_3), 22.0 ppm (CH_3).

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomer

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 419 (300000), 527 (24200), 560 nm (2200 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

ESI-TOF : m/z = 1002.33. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (M^{++}) : 1002.33.

Porphyrin 54



The starting free-base porphyrin was the same as the one used for the synthesis of palladium(II) porphyrin **53**. The product (1.2 g, ~1.3 mmol) was dissolved in chlorobenzene (80 mL) and refluxed with an excess of $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.41 g, 1.6 mmol, 1.2 eq.) for 1.5 hours under argon. After cooling, the solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/1). Porphyrin **54** was obtained (1.2 g, 1.3 mmol, quant.) after evaporation of the solvents.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

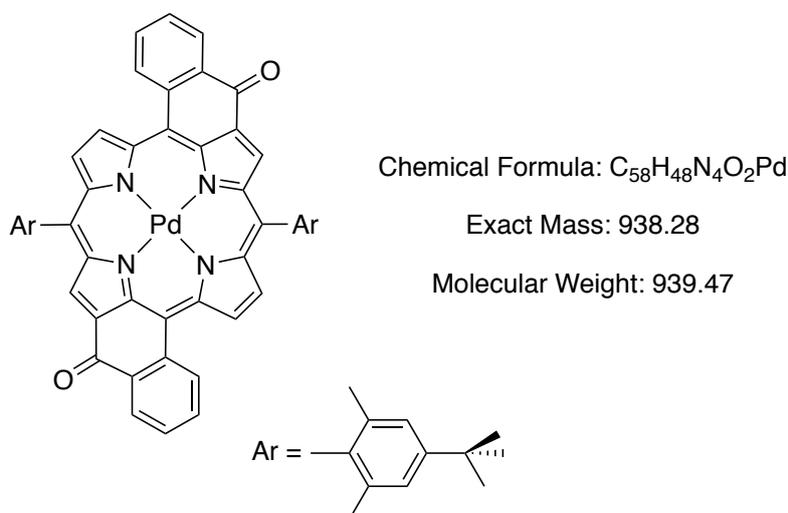
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 8.57-8.54 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.53-8.51 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.32-8.28 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 8.14-8.10 and 8.09-8.06 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.83-7.76 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.40 and 7.36, 7.38 (2s + s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 2.88 and 2.81 (2s, 6H, COOCH_3), 1.95 and 1.79, 1.87 (2s + s, 12H, H_{Me}) 1.55 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 167.9, 167.8, 150.9, 150.8, 142.70, 142.67, 142.60, 142.58, 141.7, 141.6, 138.6, 138.53, 138.50, 137.40, 137.36, 135.5 (CH), 135.4 (CH), 134.1, 134.0, 131.3 (CH), 131.07 (CH), 131.05 (CH), 130.03, 129.87 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 123.93 (CH), 123.89 (CH), 123.8 (CH), 117.7, 117.63, 117.62, 117.60, 34.9, 34.7, 31.7 (CH_3), 21.9 (CH_3), 21.8 (CH_3), 21.7 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 417 (133800), 531 (9600), 563 nm (18500 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

ESI-TOF : m/z = 993.33. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{KN}_4\text{NiO}_4$ ($[\text{M} + \text{K}]^+$) : 993.33.

Porphyrin **53**



A solution of palladium(II) porphyrin **53** (2.87 g, 2.86 mmol) and lithium hydroxide (16.5 g, 690 mmol, 240 eq.) in a dioxane/water mixture (320 mL, 8.5/1) was heated to reflux for 12 hours. Once cooled, the mixture was diluted with dichloromethane (200 mL), neutralized with a sufficient amount of acetic acid, then diluted with water (300 mL). The organic layer was separated and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was then dissolved in toluene (650 mL) and partly evaporated under argon to remove residual traces of water. Oxalyl chloride (45 mL, 66.6 g, 525 mmol, 180 eq.) was added and the mixture was stirred for 1.5 hours at room temperature and then heated under reflux for 30 min. The excess reagent was eliminated by distillation of the solution (up to 160 mL of toluene). After addition of SnCl₄ (8.3 mL, 71.5 mmol, 25 eq.), the solution was stirred for 30 minutes at room temperature. After dilution with dichloromethane (500 mL), the acidic species were quenched with a sufficient amount of aqueous NaOH. The organic phase was washed twice with water (2 x 600 mL) and dried over Na₂SO₄. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was chromatographed (silica gel, toluene/cyclohexane, 2/1 with 0.75 % ethyl acetate). The desired centrosymmetric diketone **55** (0.95 g, 1.01 mmol, 35 %) was isolated. The second isomer **56** with a plane of symmetry (1.2 g, 1.27 mmol, 44 %) was also obtained.

Centrosymmetric isomer :

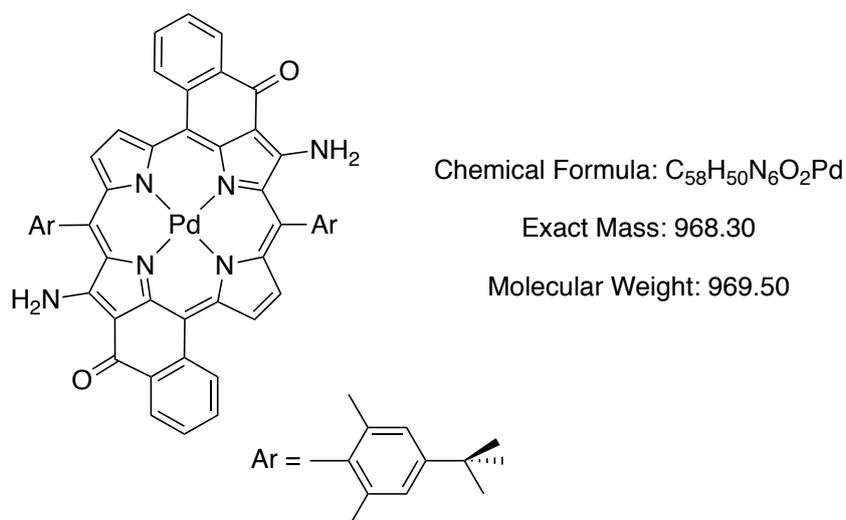
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.08 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.88 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.48 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.39 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.25 (dd, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.76 (ddd, *J* = 8.3, 7.3, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.55-7.46 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.39 (s, 4H, H_{m-Ar}), 1.93 (s, 12H, H_{Me}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 182.8, 151.7, 143.0, 141.9, 141.2, 140.7, 140.4, 139.8, 138.2, 136.0 (CH), 135.4, 134.9, 133.6, 133.5 (CH), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 131.4 (CH), 129.6 (CH), 128.2 (CH), 126.9 (CH), 126.40, 124.36 (CH), 115.1, 34.7, 31.7 (CH_3), 21.9 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 466 (144000), 489 (70500), 675 (29200), 699 (20900), 763 nm ($17700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 939.2874. Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$) : 939.2904.

Porphyrin 57



A solution of diketoporphyrin **55** (0.95 g, 1 mmol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (0.84 g, 10 mmol, 10 eq.) and sodium hydroxide (2.0 g, 50 mmol, 50 eq.) in a toluene/ethanol mixture (180 mL, 5/1) was heated to reflux for 2 hours. After cooling, trifluoroacetic acid (12 mL, 160 mmol, 160 eq.) was added and the mixture refluxed for another 1.5 hours. The reaction media was then quenched with triethylamine (15-20 mL), diluted with dichloromethane (200 mL), washed twice with water (2 x 250 mL), and finally washed with a saturated aqueous NaHCO_3 solution (200 mL). The organic phase was separated, dried over Na_2SO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/toluene, 2/1 with 2.5 % ethanol) and the product **57** was isolated (0.65 g, 670 μmol , 67 %) after recrystallization from dichloromethane/methanol.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 9.16 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.64 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.58 (s, 2H, NH), 8.52 (dd, J = 8.1, 1.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.32 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.81 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.6 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.66-7.55 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.54 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 5.43 (s, 2H, NH), 1.96 (s, 12H, H_{Me}), 1.56 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

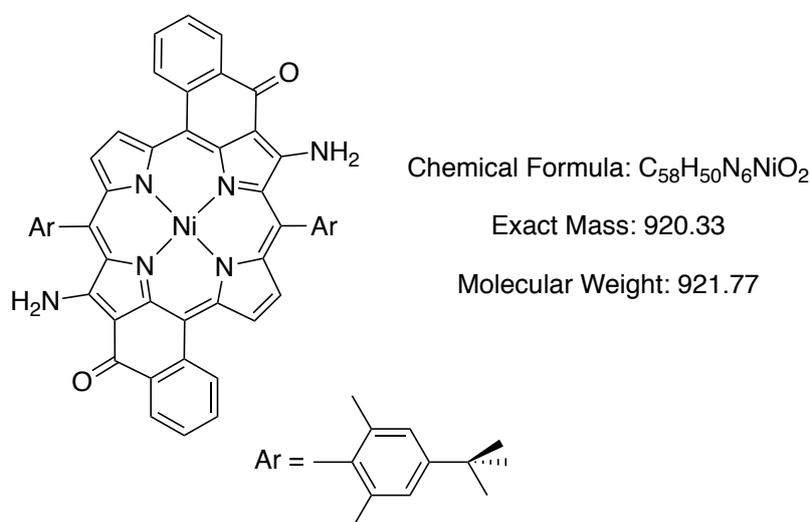
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 181.0, 157.6, 153.0, 140.2, 140.0, 139.8, 139.5, 137.9, 135.8 (CH), 134.1, 133.9, 131.6 (CH), 130.4 (CH), 129.9 (CH), 128.2, 127.4 (CH), 127.1 (CH), 126.0 (CH), 120.3, 110.5, 110.1, 34.9, 31.6 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 485 (204000), 652 (22600), 682 (17000), 730 nm (53900 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 968.3061. Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$ ($[\text{M}]^{*+}$) : 968.3044.

Crystal data : Monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$, a = 17.6828(16) Å, b = 10.6727(10) Å, c = 12.1247(11) Å, α = 90°, β = 104.041(2)°, γ = 90°, V = 2219.85 Å³, Z = 2, T = 173 K, $\text{MoK}\alpha$ = 0.71073, R -Factor = 3.96 %.

Porphyrin 58



The centrosymmetric diketone produced from porphyrin **54** was obtained in 28 % yield and could be aminated in 53 % yield to afford bis-enaminoketone **58** by using almost the same conditions as the one previously described for compound **57**.

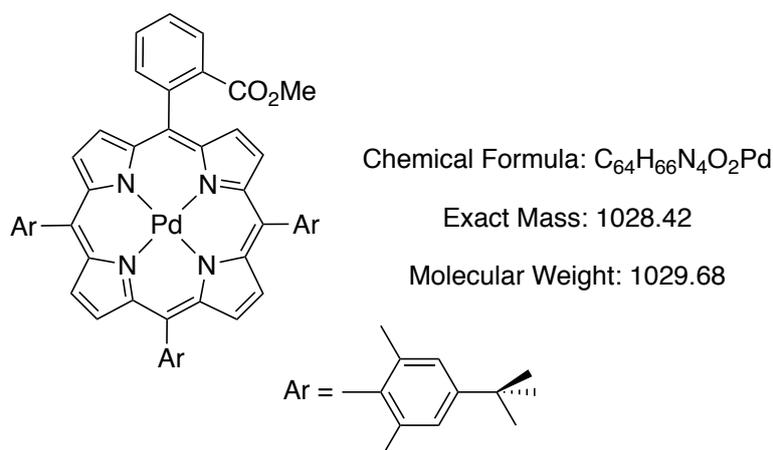
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 9.01 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.54 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.29 (br s, 2H, NH), 8.28-8.15 (m, 4H, 2H_{pyrr} + $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$), 7.82-7.68 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.60-7.52 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.48 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 5.30 (br s, 2H, NH), 1.99 (br s, 12H, H_{Me}), 1.52 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 180.8, 157.9, 152.8, 141.2, 140.4, 140.1, 138.7, 137.9, 134.6 (CH), 133.8, 133.0, 131.9 (CH), 131.7 (CH), 131.0, 129.6, 127.3 (CH), 127.1 (CH), 125.8, 118.5, 111.7, 106.7, 34.8, 31.6 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 487 (188000), 664 (25900), 699 (17400), 757 nm (50600 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 920.3359. Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{NiO}_2$ (M^{*+}) : 920.3343.

Porphyrin 59

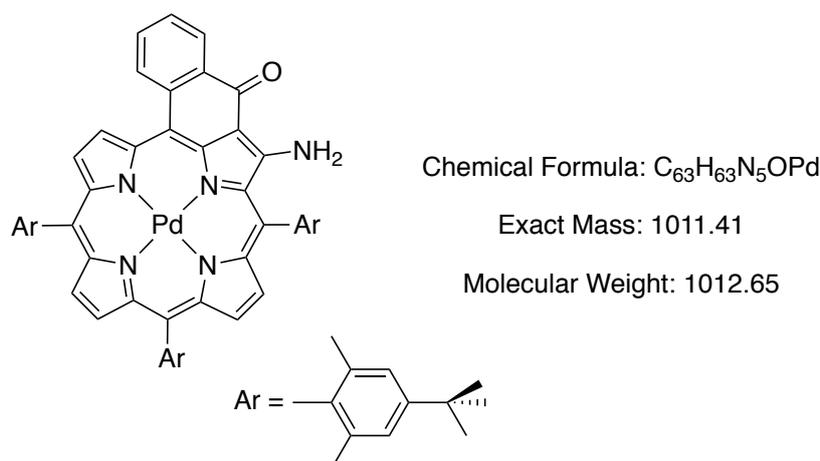


The crude monofunctionalized free base porphyrin was obtained from the reaction of 2,6-dimethyl-4-*tert*butylbenzaldehyde and *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde in a 3/1 ratio with pyrrole (2 batches in 700 mL dichloromethane, general procedure **A**) after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1.5/1 with a few drops of triethylamine). The product (1.6 g, ~ 1.7 mmol) was dissolved in a benzonitrile/dimethylformamide mixture (45 mL, 2/1) and refluxed with an excess of $PdCl_2$ (0.60 g, 3.4 mmol, 2 eq.) and NaOAc (0.71 g, ~5 eq.) for 30-45 minutes under argon. The solvents were removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 1.5/1 ; solid deposit). The porphyrin **59** was obtained (1.19 g, 1.1 mmol, overall yield of 12%) after evaporation of the solvents.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : δ = 8.60 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.58 (s, 4H, H_{pyrr}), 8.57 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.43-8.28 (m, 1H, $H_{Ph-ester}$), 8.21-8.11 (m, 1H, $H_{Ph-ester}$), 7.93-7.76 (m, 2H, $H_{Ph-ester}$), 7.47-7.37 (m, 6H, H_{m-Ar}), 2.71 (s, 3H, $COOCH_3$), 1.92 (s, 3H, H_{Me}), 1.87 (s, 6H, H_{Me}), 1.86 (s, 6H, H_{Me}), 1.86 (s, 3H, H_{Me}), 1.57 ppm (s, 27H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : δ = 168.1, 150.9, 142.1, 141.10, 140.98, 140.9, 138.8, 138.72, 138.70, 137.92, 137.88, 135.8 (CH), 134.3, 130.19 (CH), 130.16 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.3 (CH), 123.92 (CH), 123.89 (CH), 123.87 (CH), 119.9, 119.6, 119.5, 51.5 (CH₃), 34.7, 31.7 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.03 (CH₃), 21.99 (CH₃), 21.96 ppm (CH₃).

Porphyrin 60



A procedure similar to the synthesis of porphyrin **1**, **14** and **24** was used for the synthesis of enaminoketoporphyrin **60** starting from porphyrin **59**. Porphyrin **59** was hydrolyzed quantitatively in the same conditions as those described earlier. A smaller excess of oxalyl chloride (30 eq.) was used for the cyclization reaction. The ketoporphyrin was aminated almost quantitatively and the final product **60** was isolated with an overall yield of 85 %.

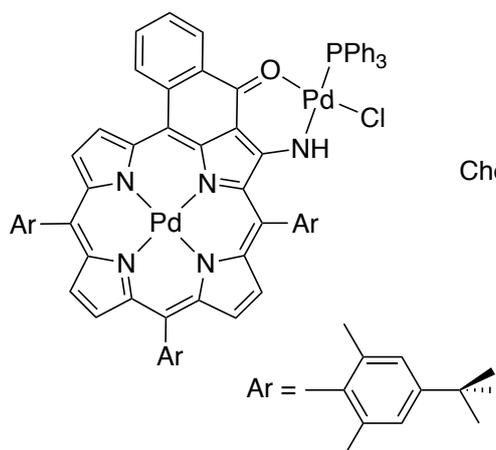
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : 9.34 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.77 (s, 1H, NH), 8.67 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.59-8.51 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{cyclPh}), 8.34 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.32 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.20 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.81 (ddd, *J* = 8.3, 7.2, 1.6 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.65-7.55 (m, 1H, H_{cyclPh}), 7.54 (s, 2H, H_{*m*-Ar}), 7.41 (s, 2H, H_{*m*-Ar}), 7.37 (s, 2H, H_{*m*-Ar}), 5.53 (s, 1H, NH), 1.93 (s, 6H, H_{Me}), 1.92 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.52 (s, 9H, H_{*t*Bu}), 1.52 (s, 9H, H_{*t*Bu}), 1.49 (s, 9H, H_{*t*Bu}).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : 181.3, 158.7, 152.8, 151.05, 151.03, 142.0, 141.8, 141.5, 141.2, 140.5, 140.14, 140.10, 139.8, 138.5, 138.3, 137.9, 137.2, 137.0, 136.1 (CH), 134.3, 133.8, 132.3 (CH), 131.5 (CH), 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 128.1 (CH), 127.8, 127.3 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 124.1, 124.01 (CH), 123.95 (CH), 120.5, 119.9, 110.6, 105.9, 34.9, 34.69, 34.66, 31.69 (CH₃), 31.65 (CH₃), 31.6 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.4 (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 470 (157000), 540 (6600), 587 (16800), 622 (26100), 635 nm (43400 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : *m/z* = 1011.4135. Calcd for C₆₃H₆₃N₅OPd (M⁺) : 1011.4083.

Porphyrin 61



Chemical Formula: C₈₁H₇₇ClN₅OPd₂

Exact Mass: 1413.36

Molecular Weight: 1415.80

To a solution of porphyrin **60** (150 mg, 0.15 mmol) and triethylamine (0.06 mL, 0.44 mmol, 3 eq.) in dichloromethane (60 mL) was added [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ (65 mg, 0.074 mmol, 0.5 eq.). The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solvents were removed under reduced pressure. The product **61** (194 mg, 0.14 mmol, 93 %) was isolated after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 2/1) and recrystallization from dichloromethane/methanol.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.15 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.43 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.21 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.20 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17-8.15 (m, 2H, NH + H_{pyrr}), 8.01 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.88 (m, 6H, H_{o-PPh}), 7.70 (ddd, *J* = 8.4, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.60-7.54 (m, 3H, H_{p-PPh}), 7.52 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.51-7.44 (m, 6H, H_{m-PPh}), 7.37 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.12 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 6.97 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 1.94 (s, 6H, H_{Me}), 1.92 (s, 6H, H_{Me}), 1.91 (s, 6H, H_{Me}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

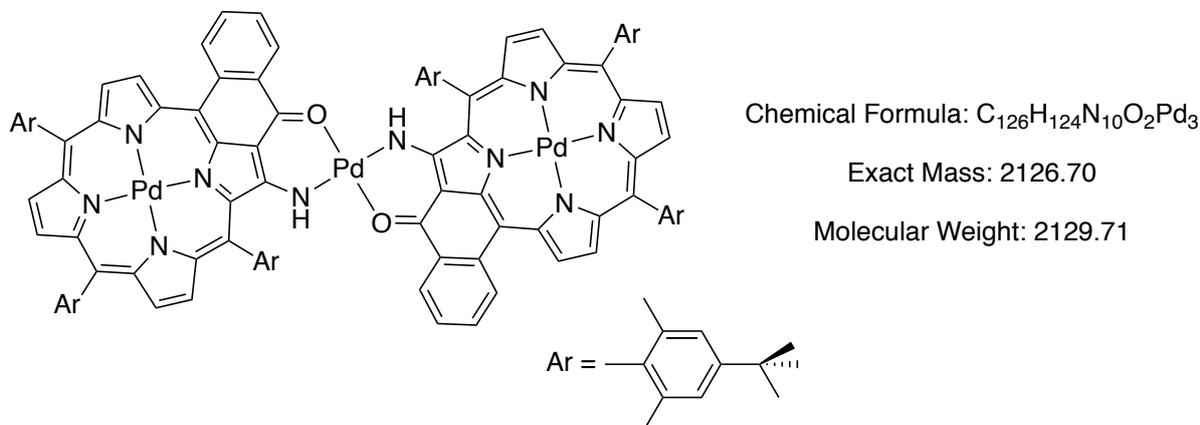
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 164.9, 161.6, 152.9, 150.9, 143.7, 142.9, 142.8, 140.7, 139.3, 138.38, 138.35, 138.3, 138.2, 137.9, 137.3, 137.0, 135.14 (CH), 135.06 (CH), 134.8 (CH), 133.9, 132.1 (CH), 131.8 (CH), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 129.5, 129.3, 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.84, 128.76 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.4 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.0, 124.4 (CH), 123.94 (CH), 123.89 (CH), 122.5, 116.3, 112.5, 102.6, 67.1, 34.8, 34.66, 34.63, 31.8 (CH₃), 31.68 (CH₃), 31.65 (CH₃), 21.74 (CH₃), 21.69 (CH₃), 21.5 ppm (CH₃).

³¹P NMR (160 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 24.6 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 417 (57600), 456 (69000), 484 (156000), 612 (15300), 635 (15700), 664 nm (50400 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : $m/z = 1413.214$. Calcd for $C_{81}H_{77}ClN_5OPd_2 (M^+)$: 1413.362.

Porphyrin dimer **62**



A solution of porphyrin **60** (30 mg, 30 μmol) and palladium(II) acetate (3.3 mg, 15 μmol , 0.5 eq.) in toluene (30 mL) was refluxed for 12h under argon. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/toluene, 2/1). The porphyrin dimer **62** (11 mg, 5 μmol , 34 %) was obtained after evaporation of the solvents and recrystallization from dichloromethane/methanol.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 45 $^\circ\text{C}$) : $\delta = 9.27$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.80-8.73 (2 br dd, 4H, H_{cyclPh}), 8.48 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.24-8.18 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.17-8.14 (m, 4H, $\text{H}_{\text{pyrr}} + 2\text{NH}$), 7.97-7.89 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.86-7.80 (m, 4H, $2\text{H}_{\text{cyclPh}} + 2\text{H}_{\text{pyrr}}$), 7.75 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.40 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.36 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 2.10 (s, 12H, H_{Me}), 1.97 (s, 12H, H_{Me}), 1.93 (s, 12H, H_{Me}), 1.62 (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.56 (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.53 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

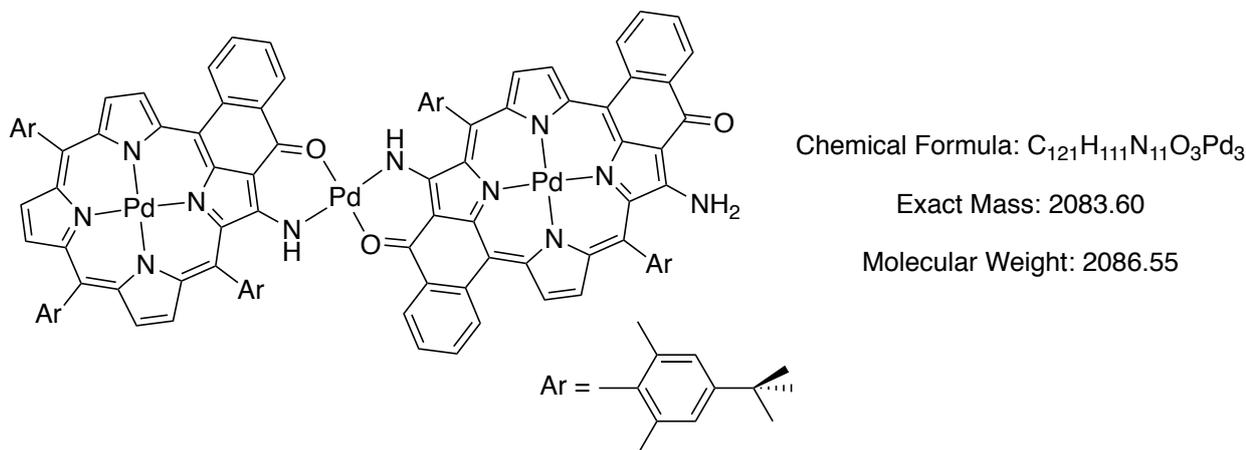
UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 423 (96000), 467 (96400), 498 (220000), 621 (29900), 637 (27100), 677 nm (70900 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

MALDI-TOF : $m/z = 2126.169$. Calcd for $C_{126}H_{124}N_{10}O_2Pd_3 (M^+)$: 2126.701.

Porphyrin dimer **63** and porphyrin trimer **64**

Porphyrin **57** (63 mg, 65 μmol) and potassium *tert*-butoxide (9.7 mg, 96 μmol , 1.33 eq.) were dissolved in dry THF (20 mL) and stirred for 10 minutes. The resulting mixture was transferred *via* cannula into a solution of porphyrin **61** (136 mg, 96 μmol , 1.33 eq) in dry THF (30 mL) at 0 °C. After 30 minutes at 0 °C, the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, toluene/cyclohexane, 2/1 with 1.5 % ethanol then toluene/dichloromethane, 3/1 with 1.5 % ethanol). The monofunctionalized dimer **63** (34 mg, 16.3 μmol , 25 %) was obtained after evaporation of the solvents and the porphyrin trimer **64** (27 mg, 8.4 μmol , 13 %) was obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol.

Dimer **63**



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 9.28 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 9.13-9.09 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.86-8.74 (m, 4H, H_{cyclPh}), 8.64 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.50 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.46 (s, 1H, NH), 8.27 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.25-8.21 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.18 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.10-8.03 (m, 3H, H_{pyrr} + 2NH), 8.01-7.93 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.92-7.84 (m, 3H, H_{pyrr} + 2 H_{cyclPh}), 7.82-7.78 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.76 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.75 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.65-7.59 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.54 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.40 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.36 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 5.26 (s, 1H, NH), 2.13 (s, 6H, H_{Me}), 2.10 (s, 6H, H_{Me}), 2.02 (s, 6H, H_{Me}), 1.98 (s, 6H, H_{Me}), 1.94 (s, 6H, H_{Me}), 1.63 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.58 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.57 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.56 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.53 ppm (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

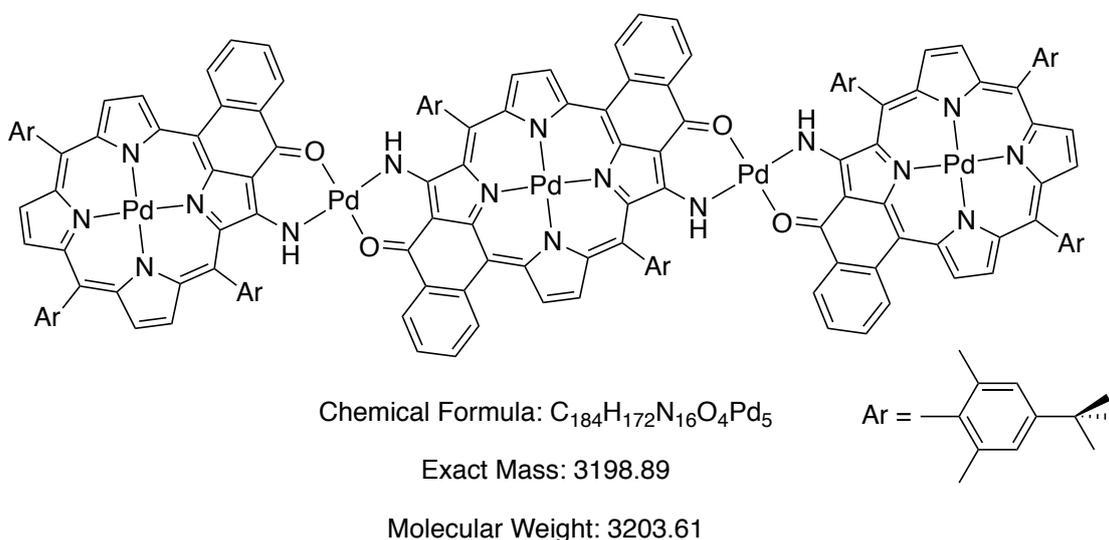
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 180.9, 166.3, 166.2, 162.7, 162.0, 156.3, 152.9, 152.8, 152.7, 150.9, 143.6, 143.2, 142.7, 142.5, 141.4, 141.0, 140.9, 139.4, 139.3, 138.7, 138.6, 138.54, 138.51, 138.4, 138.3, 138.2, 138.0, 137.9, 137.5, 137.2, 137.0, 135.7 (CH), 135.3 (CH), 135.1

(CH), 134.6, 134.2, 134.02, 133.99, 132.3 (CH), 131.5, 131.4 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 130.4 (CH), 130.1 (CH), 129.94 (CH), 129.86 (CH), 129.8, 129.7 (CH), 129.3, 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.4, 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (CH), 124.0, 123.9 (CH), 122.7 (CH), 115.8, 115.4, 114.5, 114.0, 111.2, 110.5, 106.5, 103.0, 35.00, 34.96, 34.9, 34.69, 34.66, 31.8 (CH₃), 31.70 (CH₃), 31.67 (CH₃), 31.6 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.63 (CH₃), 21.62 (CH₃), 21.3 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 425 (56300), 476 (76000), 508 (188000), 617 (17600), 672 (40100), 717 (13300), 780 nm (38200 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 2084.6049. Calcd for C₁₂₁H₁₁₂N₁₁O₃Pd₃ ([M+H]⁺) : 2084.6103.

Trimer 64



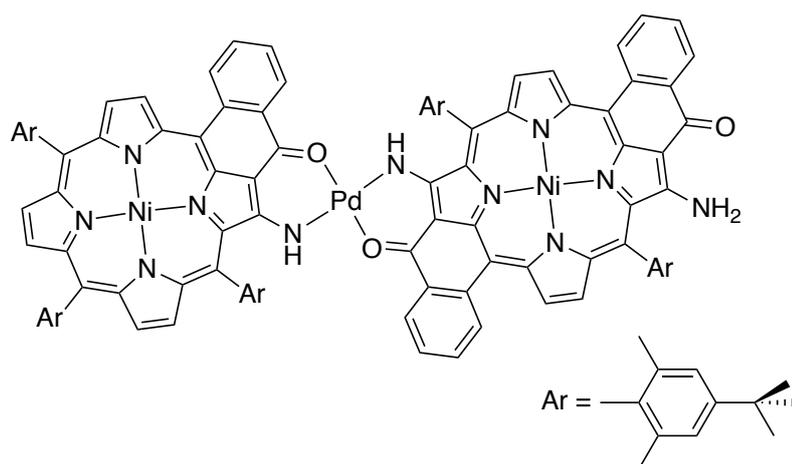
UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 429 (96200), 468 (104000), 501 (141000), 515 (127000), 620 (27400), 636 (27300), 678 48800), 760 (8500), 784 (6600), 853 nm (45300 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 3198.951. Calcd for C₁₈₄H₁₇₂N₁₆O₄Pd₅ (M⁺) : 3198.892.

Porphyrin dimer **65** and porphyrin trimer **66**

Porphyrin **58** (60 mg, 65 μmol) and potassium *tert*butoxide (9.7 mg, 86 μmol , 1.33 eq.) were dissolved in dry THF (30 mL) and stirred for 10 minutes. The resulting mixture was transferred *via* cannula into a solution of porphyrin **35** (118 mg, 86 μmol , 1.33 eq) in dry THF (30 mL) at 0 °C. After 30 minutes at 0 °C, the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, toluene/cyclohexane, 2/1 with 1 % ethanol then toluene/dichloromethane, 2/1 with 1.5 % ethanol). The monofunctionalized dimer **65** (46 mg, 23.1 μmol , 35 %) was directly isolated after this column, but the porphyrin trimer **66** (37 mg, 12 μmol , 18 %) was obtained after an additional purification by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and recrystallization from dichloromethane/methanol.

Dimer **65**



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 9.02 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.94 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.87 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.58 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.54-8.51 (2 br dd, 2H, H_{cyclPh}), 8.46 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.39-8.36 (m, 2H, H_{cyclPh} + H_{pyrr}), 8.25-8.21 (m, 1H, NH + H_{cyclPh}), 8.18 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.10 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.08 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.94 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.88-7.82 (m, 3H, 2 H_{cyclPh} + NH), 7.78-7.70 (m, 5H, 3 H_{cyclPh} + H_{pyrr} + NH), 7.66 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.64 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.58-7.53 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.46 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.33 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.28 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 5.09 (s, 1H, NH), 2.08 (s, 6H, H_{Me}), 2.04 (br s, 6H, H_{Me}), 1.99 (s, 6H, H_{Me}), 1.92 (s, 6H, H_{Me}), 1.59 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.54 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.52 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.50 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.48 ppm (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

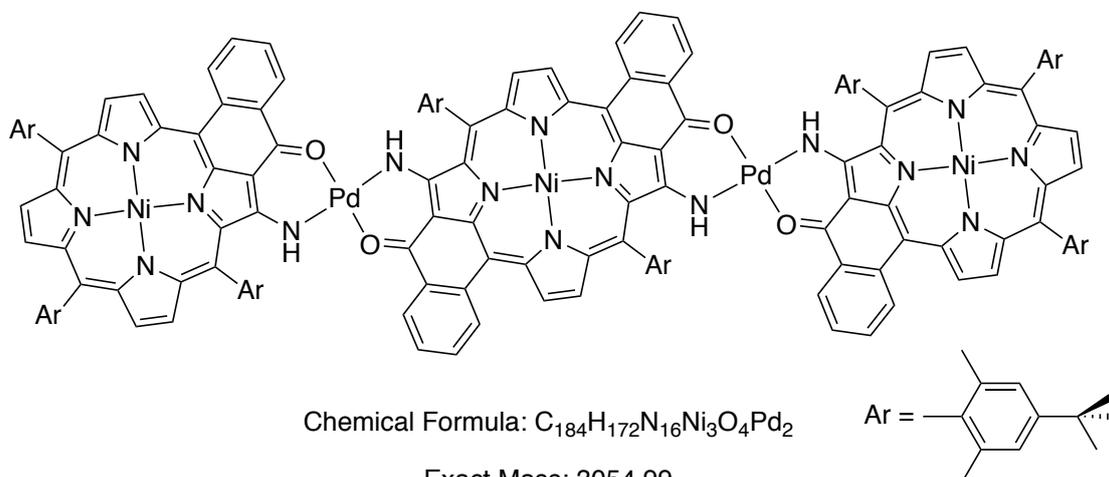
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 180.6, 165.8, 165.7, 163.6, 162.5, 162.4, 156.4, 152.7, 152.6, 152.4, 150.8, 145.0, 143.7, 142.8, 142.4, 141.7, 141.3, 140.5, 139.7, 139.4, 139.14, 139.05,

138.7, 138.6, 138.5, 138.4, 138.2, 137.9, 137.8, 137.3, 136.7, 136.12, 136.07, 134.7 (CH), 134.3 (CH), 134.03 (CH), 133.98, 133.8 (CH), 133.7, 133.1, 133.0, 132.4, 131.6 (CH), 131.4 (CH), 131.1 (CH), 130.6 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.5, 129.1 (CH), 129.0, 128.8 (CH), 128.2 (CH), 127.9, 127.7 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.6 (CH), 126.0 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.1, 120.9, 120.1, 114.9, 114.4, 114.3, 114.2, 111.7, 108.1, 103.0, 102.9, 99.3, 34.9, 34.84, 34.80, 34.59, 34.57, 31.72 (CH₃), 31.68 (CH₃), 31.62 (CH₃), 31.58 (CH₃), 31.5 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.48 (CH₃), 21.46 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 426(84400), 456 (100000), 510 (230000), 635 (24300), 678 (44800), 694 (43000), 738 (16100), 814 nm (41100 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 1987.555. Calcd for C₁₂₁H₁₁₁N₁₁Ni₂O₃Pd (M⁺) : 1987.661.

Trimer 66



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.03 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.88 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.61 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.47 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.41-8.36 (m, 4H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 8.12-8.07 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.00 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.95 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.89-7.81 (m, 4H, H_{cyclPh}), 7.80-7.73 (m, 8H, 4H_{cyclPh} + 2NH + 2H_{pyrr}), 7.68-7.63 (m, 10H, 8H_{m-Ar} + 2NH), 7.64 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.33 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.29 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.09 (s, 12H, H_{Me}), 2.04 (br s, 12H, H_{Me}), 2.00 (s, 12H, H_{Me}), 1.93 (s, 12H, H_{Me}), 1.60 (s, 18H, H_{tBu}), 1.55 (s, 18H, H_{tBu}), 1.51 (s, 18H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

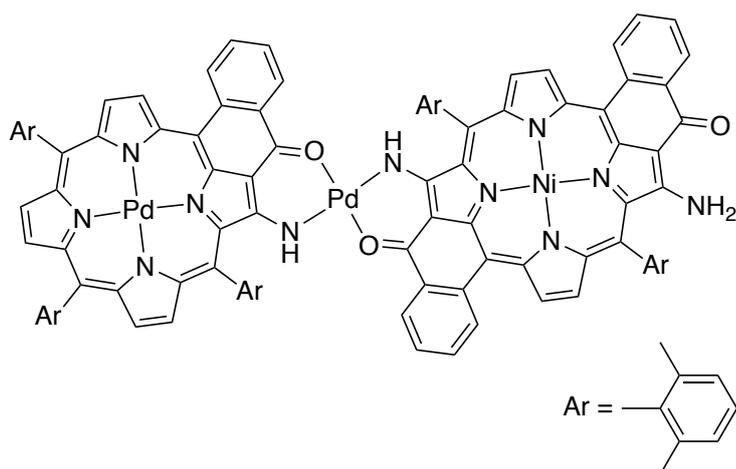
UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 423 (101000), 452 (106000), 488 (197000), 526 (191000), 636 (31300), 692 (57600), 793 (12600), 883 nm (45000 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 3054.641. Calcd for C₁₈₄H₁₇₂N₁₆Ni₃O₄Pd₂ (M⁺) : 3054.988.

Porphyrin dimer 67 and porphyrin trimer 68

Porphyrin **58** (60 mg, 65 μmol) and potassium *tert*butoxide (10 mg, 89 μmol , 1.4 eq.) were dissolved in dry THF (30 mL) and stirred for 10 minutes. The resulting mixture was slowly transferred *via* cannula into a solution of porphyrin **61** (122 mg, 87 μmol , 1.33 eq) in dry THF (30 mL) at room temperature. After 30 minutes, the mixture was heated to 45 °C and stirred overnight. A few spatulas of ammonium chloride were added and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 2/1). The monofunctionalized dimer **69** (53 mg, 26 μmol , 40 %) was directly isolated after this column, but the trimer **70** (37 mg, 12 μmol , 18 %) was isolated from a mixture of several apolar oligomers by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol.

Dimer 67



Chemical Formula: C₁₂₁H₁₁₁N₁₁NiO₃Pd₂

Exact Mass: 2035.63

Molecular Weight: 2038.83

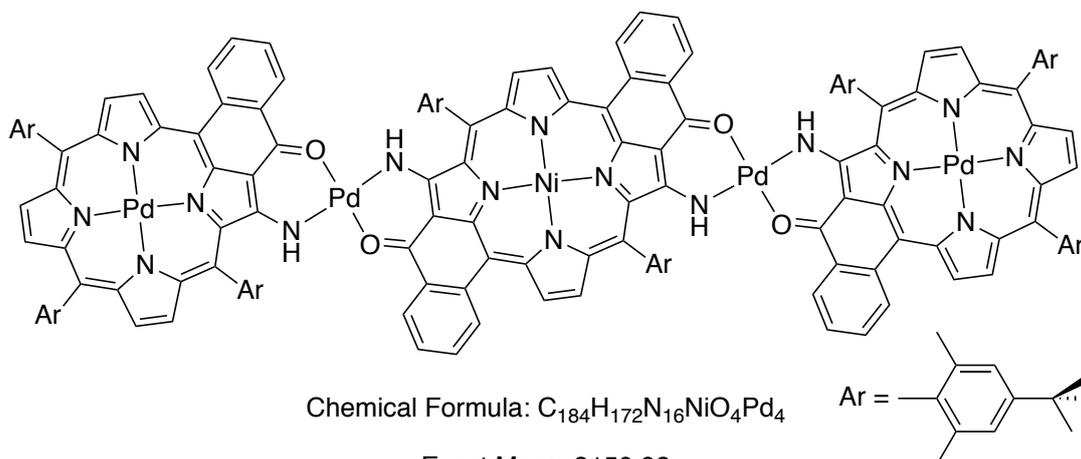
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.26 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.95 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.89 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.78 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.71 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.64 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.53 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.49-8.45 (m, 2H, H_{cyclPh} + H_{pyrr}), 8.25-8.18 (m, 4H, H_{cyclPh} + 3H_{pyrr}), 8.16 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.03 (s, 1H, NH), 7.98 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.95 (ddd, J = 8.3, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 7.89-7.82 (m, 4H, 2H_{cyclPh} + NH + H_{pyrr}), 7.81-7.78 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.75-7.65 (m, 5H, H_{cyclPh} + 4H_{m-Ar}), 7.58-7.54 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.47 (br s, 3H, 2H_{m-Ar} + NH), 7.39 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.35 (s, 2H, H_{m-Ar}), 5.10 (br s, 1H, NH), 2.13 (br s, 6H, H_{Me}), 2.07 (s, 6H, H_{Me}), 2.02 (br s, 6H, H_{Me}), 1.96 (s, 6H, H_{Me}), 1.92 (s, 6H, H_{Me}), 1.61 (s, 9H, H_{tBu}), 1.5 δ (s, 9H, H_{tBu}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.52 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 180.7, 166.0, 165.8, 162.7, 162.3, 156.4, 152.7, 152.6, 150.9, 143.7, 143.6, 143.1, 142.7, 141.7, 141.3, 140.9, 139.7, 139.4, 139.1, 138.63, 138.60, 138.5, 138.4, 138.3, 138.2, 137.8, 136.7, 135.4 (CH), 134.6 (CH), 134.4 (CH), 134.0, 133.8 (CH), 133.7, 133.1, 132.2 (CH), 131.60 (CH), 131.57, 131.1 (CH), 129.9 (CH), 129.7, 129.6 (CH), 129.24, 129.15 (CH), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 127.9, 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 125.8 (CH), 125.73 (CH), 125.70 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 122.7, 121.0, 115.3, 114.6, 114.4, 114.3, 111.8, 108.1, 103.1, 102.8, 34.9, 34.8, 34.7, 34.6, 31.73 (CH_3), 31.70 (CH_3), 31.68 (CH_3), 31.64 (CH_3), 31.55 (CH_3), 21.74 (CH_3), 21.66 (CH_3), 21.6 (CH_3), 21.3 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 421 (68200), 475 (86900), 508 (183000), 619 (20800), 640 (18300), 675 (51700), 735 (12200), 813 (30700).

MALDI-TOF : m/z = 2035.455. Calcd for $\text{C}_{121}\text{H}_{111}\text{N}_{11}\text{NiO}_3\text{Pd}_2$ (M^+) : 2035.629.

Trimer 68



Exact Mass: 3150.92

Molecular Weight: 3155.88

^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 65 °C) : δ = 9.30 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.92 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.82 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.76-8.72 (br dd, 2H, H_{cyclPh}), 8.66 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.54 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.52 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.25 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.23 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.18 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.10 (s, 2H, NH), 8.02-7.97 (m, 4H, $2\text{H}_{\text{pyrr}} + \text{H}_{\text{cyclPh}}$), 7.91-7.81 (m, 8H, $6\text{H}_{\text{cyclPh}} + 2\text{H}_{\text{pyrr}}$), 7.77-7.71 (m, 10H, $2\text{NH} + 8\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.43 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.37 (s, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 2.20 (br s, 12H, H_{Me}), 2.12 (s, 12H, H_{Me}), 2.01 (s, 12H, H_{Me}), 1.95 (s, 12H, H_{Me}), 1.68 (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.62 (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.59 (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.55 ppm (s, 18H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

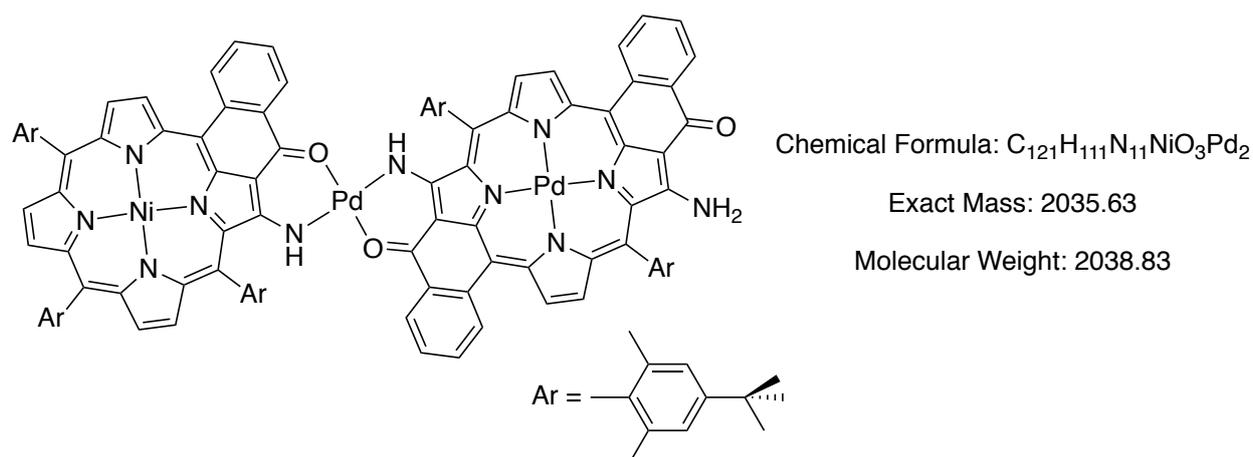
UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 423 (122000), 464 (115000), 490 (123000), 525 (208000), 624 (42100), 637 (36200), 679 (86300), 797 (11800), 882 nm ($46300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

MALDI-TOF : m/z = 3150.645. Calcd for $\text{C}_{184}\text{H}_{172}\text{N}_{16}\text{NiO}_4\text{Pd}_4$ (M^+) : 3150.924.

Porphyrin dimer 69 and porphyrin trimer 70

Porphyrin **57** (46 mg, 48 μmol) and potassium *tert*butoxide (7 mg, 63 μmol , 1.33 eq.) were dissolved in dry THF (20 mL) and stirred for 10 minutes. The resulting mixture was transferred *via* cannula into a solution of porphyrin **35** (86 mg, 63 μmol , 1.33 eq) in dry THF (30 mL) at 0 °C. After 30 minutes, the mixture was heated to 35 °C and stirred overnight. A few spatulas of ammonium chloride were added and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 2/1). The monofunctionalized dimer **67** (27 mg, 13 μmol , 28 %) was directly obtained from this column. Trimer **68** (6 mg, 2 μmol , 4 %) was isolated from a mixture of several apolar oligomers by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and recrystallized from dichloromethane/methanol.

Dimer 69



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 9.13-9.07 (m, 2H, H_{pyrr}), 9.06 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.79 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.71 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.70-8.64 (br dd, 1H, H_{cyclPh}), 8.68-8.62 (br dd, 1H, H_{cyclPh}), 8.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.45-8.39 (m, 2H, H_{cyclPh} + H_{pyrr}), 8.26 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.14 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.11-8.10 (m, 2H, H_{pyrr} + NH), 8.07 (s, 1H, NH), 8.04 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.02 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.97-7.87 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.87-7.78 (m, 4H, $3\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + H_{pyrr}), 7.77 (s, 1H, NH), 7.74 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.69 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.66-7.59 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.55 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.35 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.31 (s, 2H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 5.28 (s, 1H, NH), 2.12 (s, 12H, H_{Me}), 2.02 (s, 12H, H_{Me}), 1.95 (s, 6H, H_{Me}), 1.62 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.58 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.56 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.52 (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$), 1.50 ppm (s, 9H, $\text{H}_{t\text{Bu}}$).

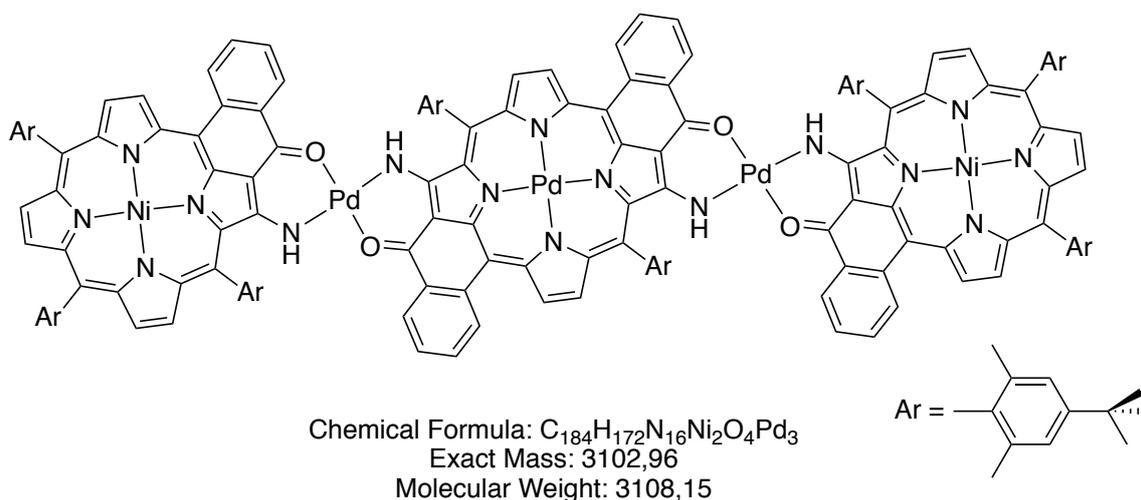
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 180.8, 166.2, 165.7, 165.5, 163.5, 162.9, 162.0, 156.3, 152.9, 152.8, 152.5, 150.8, 145.0, 143.7, 142.8, 142.5, 142.4, 141.3, 141.0, 140.5, 139.4, 139.3,

139.1, 138.68, 138.65, 138.3, 138.2, 138.0, 137.8, 137.42, 137.35, 136.12, 136.06, 135.7 (CH), 135.0 (CH), 134.3 (CH), 134.2 (CH), 134.1 (CH), 134.04 (CH), 134.00 (CH), 133.99, 133.7, 132.4, 132.3, 131.4 (CH), 130.61 (CH), 130.57 (CH), 130.3 (CH), 130.1 (CH), 130.0, 129.91 (CH), 129.88 (CH), 129.80 (CH), 129.75 (CH), 129.74 (CH), 129.69, 129.2, 128.9 (CH), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.4, 126.0 (CH), 125.84 (CH), 125.82 (CH), 125.76 (CH), 125.2 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.1, 122.7, 120.1, 115.8, 114.8, 114.2, 114.0, 111.1, 110.4, 106.4, 99.4, 35.0, 34.9, 34.60, 34.58, 31.72 (CH₃), 31.68 (CH₃), 31.63 (CH₃), 31.60 (CH₃), 21.62 (CH₃), 21.59 (CH₃), 21.52 (CH₃), 21.48 (CH₃), 21.3 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 425 (74600), 509 (233000), 664 (40300), 695 (36600), 781 (49200), 845 nm (4000 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 2035.829. Calcd for C₁₂₁H₁₁₁N₁₁NiO₃Pd₂ (M⁺) : 2035.629.

Trimer 70

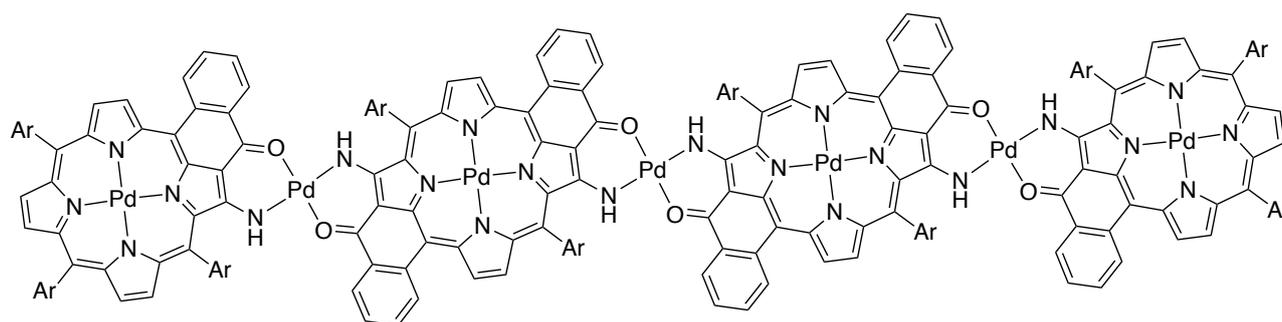


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 50 °C) : δ = δ 9.12-8.97 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.78 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.72 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.66 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.44-8.36 (m, 4H, 2H_{cyclPh} + 2H_{pyrr}), 8.13-8.06 (m, 6H, 4H_{pyrr} + 2NH), 7.99 (d, J = 4.8 Hz, 4H, H_{pyrr}), 7.94-7.84 (m, 4H, H_{cyclPh}), 7.84-7.76 (m, 8H, 4H_{cyclPh} + 2H_{pyrr} + 2NH), 7.74 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.68 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.34 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.30 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.15 (s, 12H, H_{Me}), 2.12 (s, 12H, H_{Me}), 2.01 (s, 12H, H_{Me}), 1.94 (s, 12H, H_{Me}), 1.63 (s, 18H, H_{tBu}), 1.56 (s, 18H, H_{tBu}), 1.52 (s, 18H, H_{tBu}), 1.49 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 423 (92400), 450 (98300), 489 (99200), 525 (201000), 514 (26000), 637 (29600), 671 (42100), 695 (42200), 760 (12800), 844 nm (45000 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 3102.901. Calcd for C₁₈₄H₁₇₂N₁₆Ni₂O₄Pd₃ (M⁺) : 3102.956.

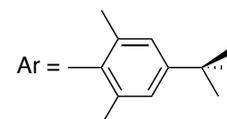
Porphyrin tetramer **71**



Chemical Formula: $C_{242}H_{220}N_{22}O_6Pd_7$

Exact Mass: 4271.08

Molecular Weight: 4277.51

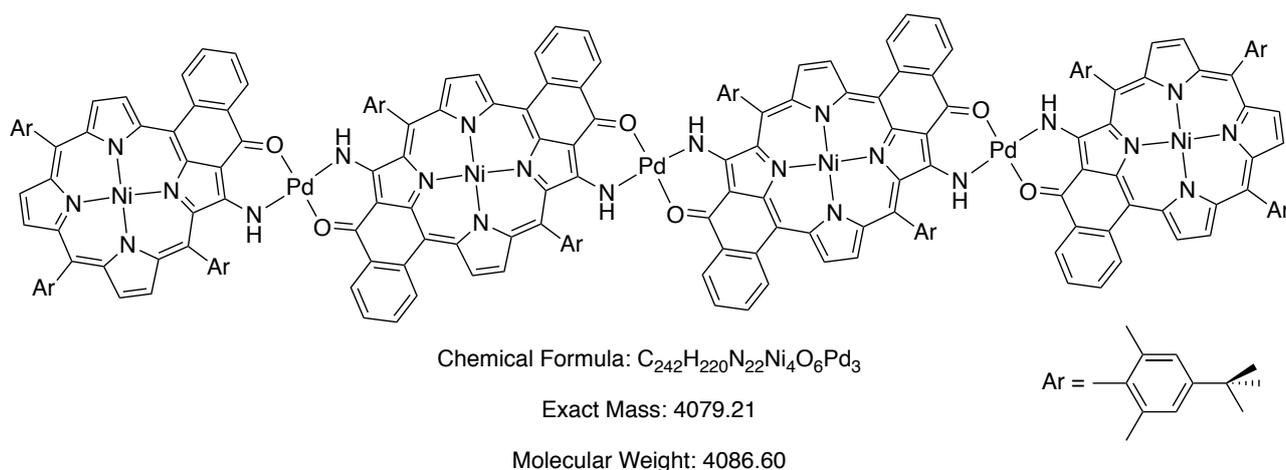


Porphyrin **63** (26 mg, 12 mmol) was dissolved with triethylamine (0.04 mL, ~6 eq.) in dry THF (15 mL). A solution of palladium(II) trifluoroacetate (0.02 mol.L^{-1} in THF, 0.31 mL, 6 mmol, 0.5 eq) was slowly added and the reaction mixture was stirred for 6 hours at 60 °C. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene). The porphyrin tetramer **71** (8 mg, 2mmol, 32 %) was isolated after recrystallization from dichloromethane/methanol.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 428 (123300), 465 (142000), 506 (170000), 527 (187000), 620 (45500), 678 (70200), 765 (27000), 861 nm ($107000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

MALDI-TOF : m/z = 4271.382. Calcd for $C_{242}H_{220}N_{22}O_6Pd_7$ (M^+) : 4271.083.

Porphyrin tetramer **72**



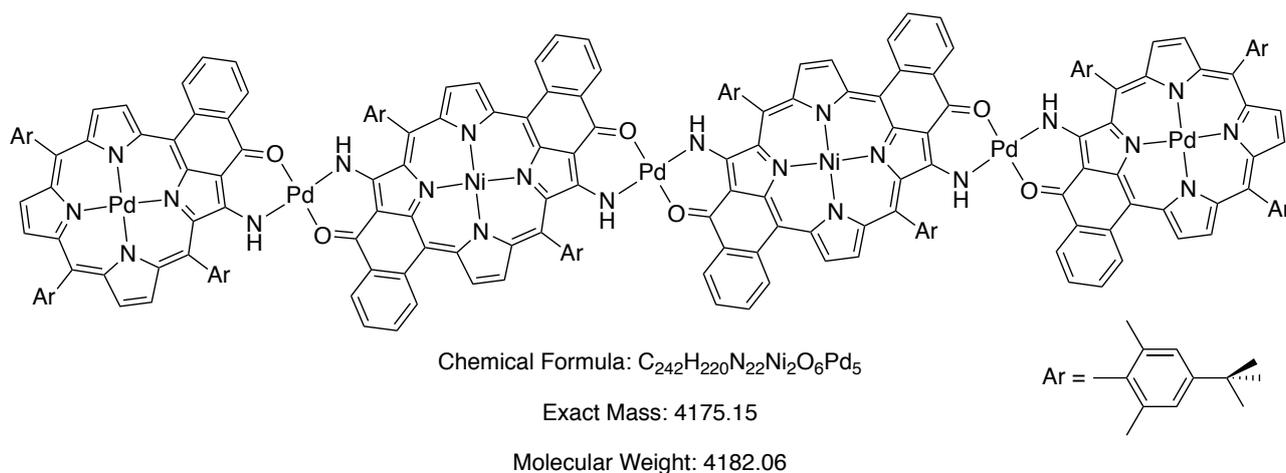
Porphyrin **65** (67 mg, 34 μmol) was dissolved with potassium *tert*butoxide (3.8 mg, 34 μmol , 1 eq.) in dry THF (50 mL). The solution was stirred for 10 minutes and palladium (II) trifluoroacetate (0.01 mol.L⁻¹ in THF, 1.68 mL, 17 μmol , 0.5 eq) was slowly added. After 12 hours the reaction mixture was diluted with dichloromethane (30 mL), washed with water (30 mL) and the organic phase was separated and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvents, the residue was purified by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and the tetramer **72** (18 mg, 4.4 μmol , 13 %) was isolated after recrystallization from dichloromethane/methanol.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.06 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.92-8.90 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.65-8.61 (m, 4H, H_{cyclPh}), 8.55 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.52 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.50 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.43-8.39 (m, 4H, 2H_{cyclPh}+ 2H_{pyrr}), 8.13 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.11 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.02 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.98 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.92-7.82 (m, 8H, H_{cyclPh}), 7.81-7.75 (m, 8H, 4H_{cyclPh} + 2NH + 2H_{pyrr}), 7.71-7.65 (m, 14H, 12H_{m-Ar} + 2NH), 7.62 (s, 2H, NH), 7.36 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.31 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.42-1.84 (br s, 24H, H_{Me}), 2.11 (s, 12H, H_{Me}), 2.03 (s, 12H, H_{Me}), 1.95 (s, 12H, H_{Me}), 1.63 (s, 18H, H_{tBu}), 1.60 (s, 18H, H_{tBu}), 1.57 (s, 18H, H_{tBu}), 1.53 (s, 18H, H_{tBu}), 1.51 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 424 (155000), 453 (159000), 488 (166000), 538 (342000), 628 (47300), 689 (102000), 790 (28300), 886 nm (100000 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 4079.618. Calcd for C₁₈₄H₁₇₂N₁₆Ni₃O₄Pd₂ (M⁺) : 4079.210.

Porphyrin tetramer **73**



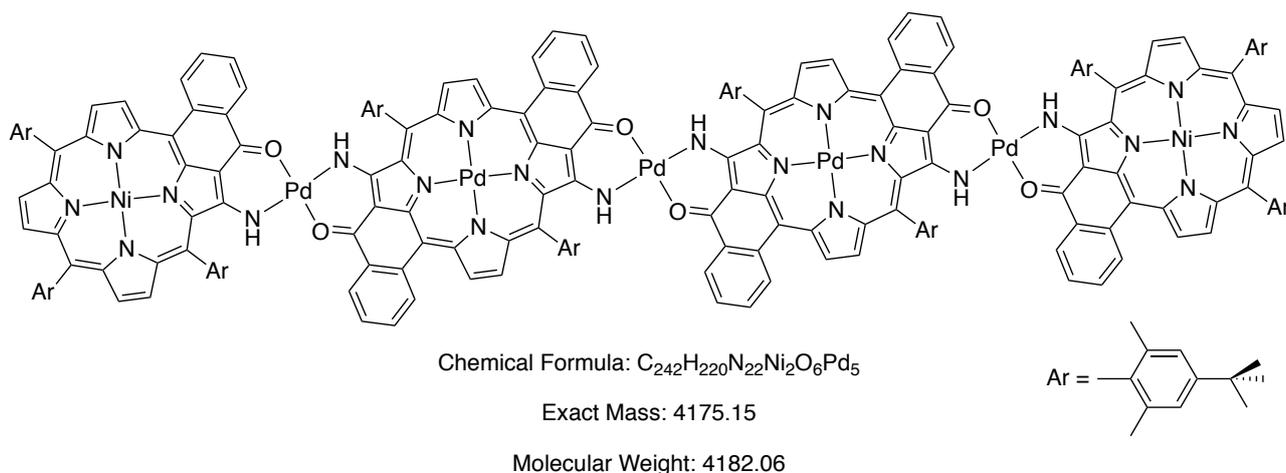
To a solution of porphyrin **67** (50 mg, 25 μ mol) and triethylamine (0.04 mL, \sim 6 eq.) in dry THF (30 mL) was added palladium(II) trifluoroacetate (0.02 mol.L⁻¹ in THF, 0.61 mL, 12.3 μ mol, 0.5 eq). The mixture was stirred at 45 °C overnight and the solvents were removed under reduced pressure. The product **73** (17 mg, 4 μ mol, 33 %) was obtained after purification by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and recrystallization from dichloromethane/methanol.

¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 65 °C) : δ = 9.30 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.94-8.92 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.83 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.74 (d, J = 7.8 Hz 2H, H_{cyclPh}), 8.63 (d, J = 7.9 Hz 2H, H_{cyclPh}), 8.53 (d, J = 8.0 Hz 2H, H_{cyclPh}), 8.57-8.49 (m, 6H, 4H_{cyclPh} + 2H_{pyrr}), 8.26 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.23 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.19 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.12 (s, 2H, NH), 8.03-7.99 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.98 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.96 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.94-7.81 (m, 12H, 10H_{cyclPh} + 2H_{pyrr}), 7.76 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.75 (s, 2H, NH), 7.73 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.70 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.64 (s, 2H, NH), 7.43 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.38 (s, 4H, H_{m-Ar}), 2.21 (s, 12H, H_{Me}), 2.19 (s, 12H, H_{Me}), 2.12 (s, 12H, H_{Me}), 2.01 (s, 12H, H_{Me}), 1.95 (s, 12H, H_{Me}), 1.69 (s, 18H, H_{tBu}), 1.63 (s, 18H, H_{tBu}), 1.62 (s, 18H, H_{tBu}), 1.59 (s, 18H, H_{tBu}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 423 (152000), 459 (141000), 490 (158000), 536 (321000), 623 (55800), 636 (47500), 682 (117000), 794 (24000), 886 nm (89300 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 4182.493.

Porphyrin tetramer **74**

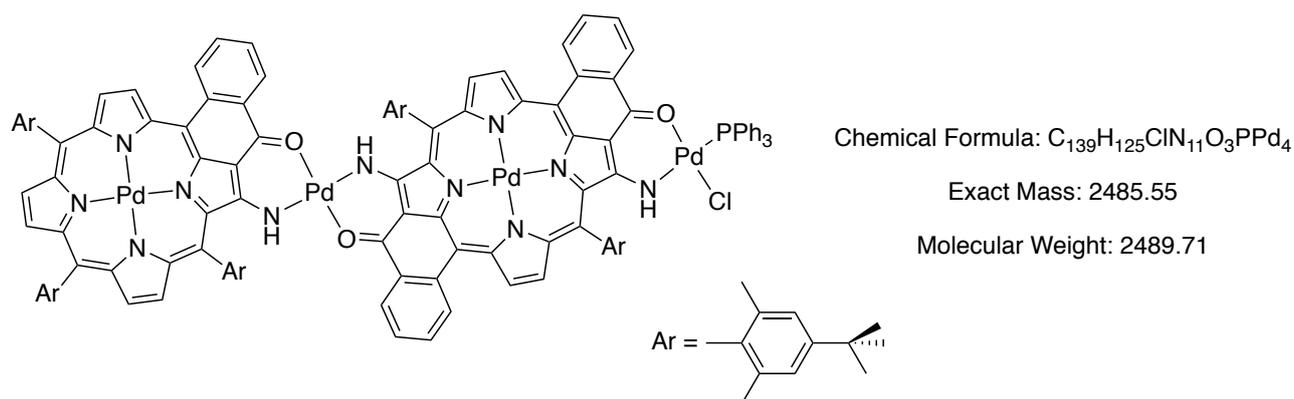


To a solution of porphyrin **69** (27 mg, 13 μmol) and triethylamine (0.02 mL, ~ 6 eq.) in dry THF (15 mL) was added palladium(II) trifluoroacetate (0.02 mol.L⁻¹ in THF, 0.33 mL, 6.6 μmol , 0.5 eq). The mixture was stirred at 50 °C overnight and the solvents were removed under reduced pressure. The product **74** (8 mg, 1.9 μmol , 29 %) was obtained after purification by size exclusion chromatography (BioBeads SX-1, toluene) and recrystallization from dichloromethane/methanol.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 428 (114000), 456 (131000), 499 (141000), 531 (175000), 611 (35800), 644 (36200), 670 (52000), 705 (46700), 767 (24200), 861 nm (105000 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF : m/z = 4175.522. Calcd for $C_{242}H_{220}N_{22}Ni_2O_6Pd_5$ (M^+) : 4175.147.

Porphyrin dimer 75



To a solution of the porphyrin dimer **63** (90 mg, 43 μ mol) and triethylamine (0.03 mL, 170 μ mol, 4 eq.) in dry THF (30 mL) was added $[Pd(PPh_3)_2Cl]_2$ (21 mg, 24 μ mol, 0.55 eq.). The mixture was stirred for 1.5 hours at room temperature. The solvents were evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/toluene/dichloromethane, 1.5/1/1). The product **75** was isolated (67 mg, 27 μ mol, 62%) after recrystallization from dichloromethane/methanol.

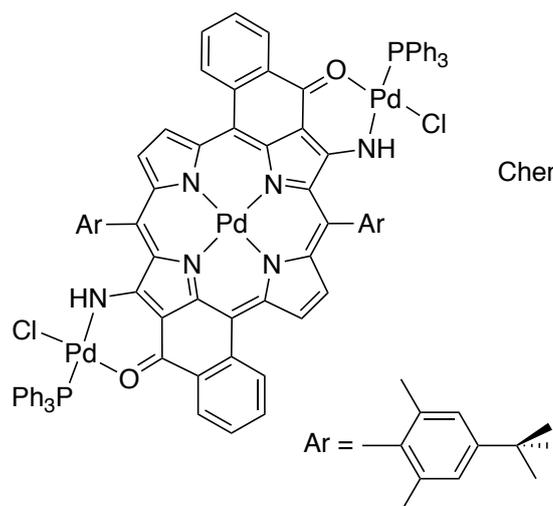
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 9.27 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 9.09 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.97 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.85-8.74 (m, 4H, H_{cyclPh}), 8.66 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 8.48 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22-8.15 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.08 (s, 1H, NH), 8.02-7.98 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{cyclPh}), 7.97-7.82 (m, 10H, $3H_{cyclPh}$ + $6H_{o-PPh}$ + H_{pyrr}), 7.75 (br s, 4H, H_{m-Ar}), 7.69 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.59-7.52 (m, 6H, $3H_{p-PPh}$ + $2H_{meta}$ + NH), 7.48 (br ddd, 7H, $6H_{m-PPh}$ + NH), 7.41 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.36 (s, 2H, H_{m-Ar}), 7.19-7.12 (br ddd, 1H, H_{cyclPh}), 7.01 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H_{cyclPh}), 2.14 (s, 6H, H_{Me}), 2.10 (s, 6H, H_{Me}), 2.02 (s, 6H, H_{Me}), 1.98 (s, 6H, H_{Me}), 1.94 (s, 6H, H_{Me}), 1.63 (s, 9H, H_{tBu}), 1.59 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 ppm (s, 9H, H_{tBu}).

^{31}P NMR (160 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 24.6 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 420 (40400), 457 (39400), 486 (52800), 515 (104000), 616 (122200), 638 (10900), 670 (26800), 753 (6700), 833 nm (27200 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 2483.5589. Calcd for $C_{139}H_{125}ClN_{11}O_3PPd_4$ (M^+): 2485.5527.

Porphyrin 78



Chemical Formula: C₉₄H₇₈Cl₂N₆O₂P₂Pd₃

Exact Mass: 1772.21

Molecular Weight: 1775.81

To a solution of porphyrin **57** (85 mg, 88 μ mol) and triethylamine (0.06 mL, \sim 6 eq.) in dichloromethane (30 mL) was added dropwise a solution of [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ (51 mg, 58 μ mol, 0.665 eq.) in dichloromethane (20 mL). After 30 minutes, the solvents were evaporated and the products were separated by column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 1/1 with 1% ethanol to dichloromethane/toluene, 2/1 with 1 % ethanol and 0.66 % triethylamine). The monofunctionalized porphyrin **77** (57 mg, 41 μ mol, 47 %) and the disubstituted porphyrin **78** (62 mg, 35 μ mol, 40 %) were obtained after recrystallization from dichloromethane/methanol.

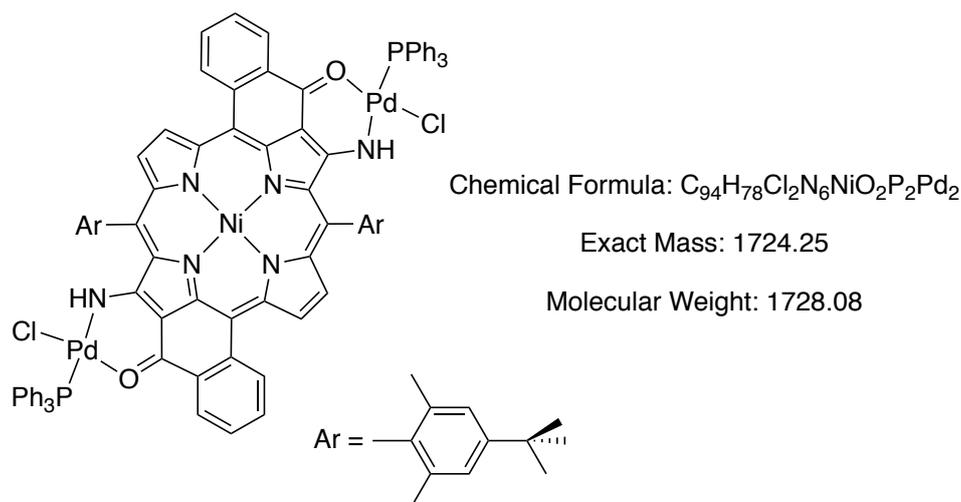
The reaction was also performed using 1.2 eq. of [Pd(PPh₃)₂Cl]₂ (44 mg, 50 μ mol) compared to porphyrin **57** (40 mg, 50 μ mol) and lead to the formation the disubstituted porphyrin **78** in 74 % yield (54 mg, 30 μ mol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.97 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.63 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.15 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.94 (d, J = 3.7 Hz, 2H, NH), 7.91-7.81 (m, 12H, H_{o-PPh}), 7.75-7.64 (m, 2H, H_{cyclPh}), 7.62-7.53 (m, 6H, H_{p-PPh}), 7.53-7.42 (m, 16H, 4H_{m-Ar} + 12H_{m-PPh}), 7.17-7.10 (m, 2H, H_{cyclPh}), 6.92 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 1.97 (s, 12H, H_{Me}), 1.54 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 406 (32300), 507 (133000), 606 (4300), 663 (24200), 749 (9600), 824 nm (54000 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1772.2189. Calcd for C₉₄H₇₈Cl₂N₆O₂P₂Pd₃ (M⁺) : 1772.2175.

Porphyrin 80



A procedure similar to the one used for the synthesis of porphyrins **77** and **78** was used for the nickel(II) porphyrins. Starting from porphyrin **58** (90 mg, 98 μ mol), 57 mg of $[Pd(PPh_3)_2Cl]_2$ (65 μ mol, 0.665 eq.) were used. Monosubstituted porphyrin **79** could be obtained in 60 % yield (77 mg, 58 μ mol) and disubstituted porphyrin **80** in 16 % yield (28 mg, 16 μ mol) after column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 1/1 with 1.5 % ethanol).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 8.81 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.35 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.12 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.88-7.80 (m, 12H, H_{o-PPh}), 7.70 (d, J = 3.9 Hz, 2H, NH), 7.65-7.58 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.57-7.51 (m, 6H, H_{p-PPh}), 7.49-7.38 (m, 16H, $12H_{m-PPh}$ + $4H_{m-Ar}$), 7.13-7.06 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 6.85 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 2.01 (br s, 12H, H_{Me}), 1.50 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

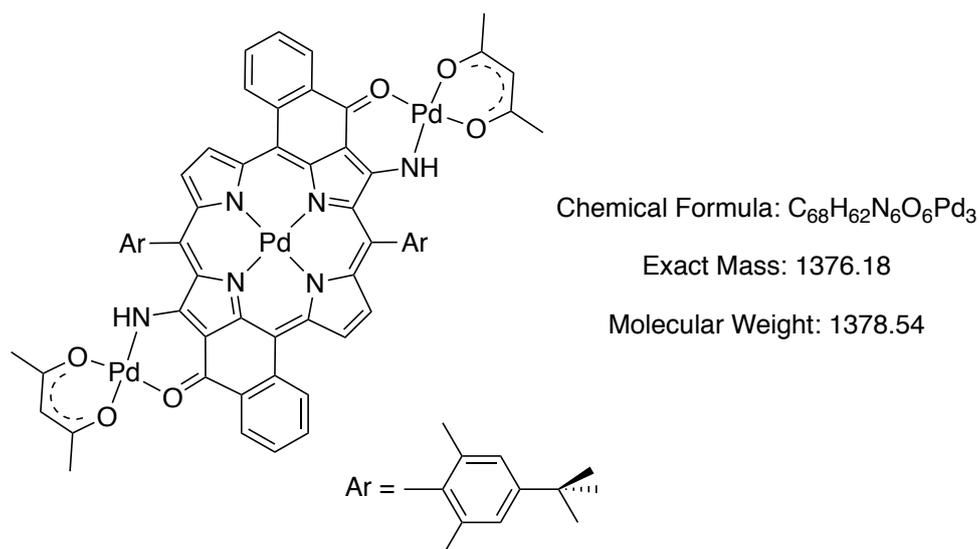
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 164.5, 160.3, 152.7, 140.6, 140.2, 139.4, 137.2, 136.4, 135.1 (CH), 135.0 (CH), 133.4 (CH), 132.6, 130.8 (CH), 130.0, 129.7 (CH), 129.54 (CH), 129.50 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4, 126.0, 125.3, 117.4, 112.8, 103.9, 34.8, 31.8 (CH₃), 21.3 ppm (CH₃).

^{31}P NMR (120 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 24.8 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 407 (42300), 510 (127000), 617 (7300), 676 (32100), 775 (11400), 862 nm (50900 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1724.2479. Calcd for $C_{94}H_{78}Cl_2N_6NiO_2P_2Pd_2$ (M^+): 1724.2445.

Porphyrin 81



To a solution of porphyrin **79** (62 mg, 35 μ mol) in dry THF (20 mL) was added a solution of Kacac in THF (1.7 mL at 0.125 M, 210 μ mol, 6 eq.) under argon and the mixture was refluxed for 2 hours. A few spatulas of ammonium chloride were added, the mixture was diluted with dichloromethane (20 mL), and washed with water (20 mL). The organic layer was separated, evaporated to dryness and the solid residue chromatographed (silica gel, toluene/dichloromethane, 2/1 with 0.5 % triethylamine). A few milligrams of the desired compound **81** were obtained since most of the product precipitated on silica.

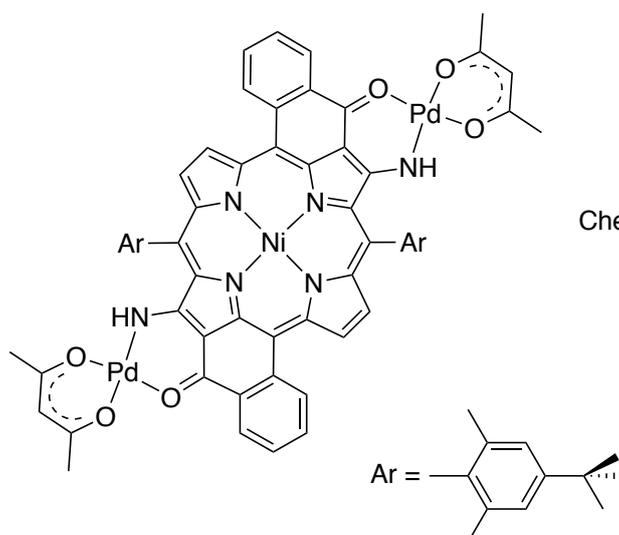
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 9.02 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.87 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.68 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.94 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.86-7.80 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.66-7.60 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.48 (s, 4H, H_{m-Ar}), 7.03 (s, 2H, NH), 5.47 (s, 2H, CH_{-acac}), 2.21 (s, 6H, CH_3_{-acac}), 2.04 (s, 6H, CH_3_{-acac}), 1.98 (s, 12H, H_{Me}), 1.54 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 187.5, 185.9, 166.2, 161.1, 152.4, 139.9, 139.4, 139.0, 138.2, 137.3, 137.2, 135.1 (CH), 133.9, 129.9 (CH), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 128.2, 127.5 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 118.4, 114.5, 107.4, 101.1 (CH), 34.8, 31.7 (CH_3), 26.4 (CH_3), 26.2 (CH_3), 21.4 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 409 (15500), 509 (57200), 608 (3000), 666 (11100), 749 (5100), 824 nm (23700 $M^{-1}.cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1377.1908. Calcd for $C_{68}H_{63}N_6O_6Pd_3$ ($[M + H]^+$) : 1377.1919.

Porphyrin **82**



Chemical Formula: $C_{68}H_{62}N_6NiO_6Pd_2$

Exact Mass: 1328.22

Molecular Weight: 1330.81

To a solution of porphyrin **80** (18 mg, 10.4 μ mol) in THF (20 mL) was added a solution of Kacac in THF (2.0 mL at 3.1 mM, 63.5 μ mol, 6 eq.) under argon and the mixture was refluxed for 5 hours. The reaction media was diluted with dichloromethane (15 mL) and washed with water (15 mL). The organic layer was separated, evaporated to dryness and the residue was purified by column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 2/1 with 1.5 % ethanol and 0.5 % triethylamine). The compound **82** was obtained after evaporation of the solvents and recrystallization from dichloromethane/methanol (8 mg, 6 μ mol, 58 %).

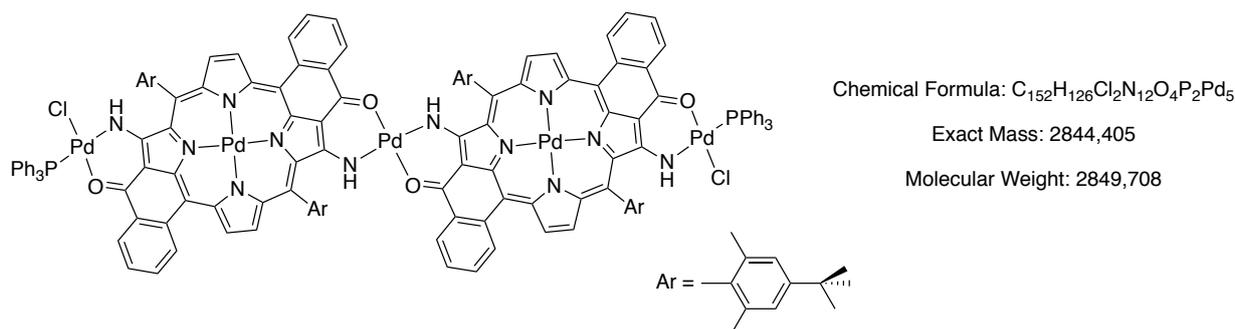
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 8.86 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.76 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.39 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.93 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.76 (ddd, J = 8.4, 7.0, 1.5 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.57 (ddd, J = 8.1, 7.0, 1.2 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.41 (br s, 4H, H_{m-Ar}), 6.76 (s, 2H, NH), 5.45 (s, 2H, CH_{-acac}), 2.19 (s, 6H, CH_3_{-acac}), 2.04 (br s, 12H, H_{Me}), 2.01 (s, 6H, CH_3_{-acac}), 1.55 ppm (s, 18H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 187.5, 185.8, 165.8, 161.2, 152.2, 140.2, 140.1, 139.6, 138.0, 136.5, 133.8 (CH), 132.9, 131.0, 130.6 (CH), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129.3, 127.5 (CH), 126.1 (CH), 125.5 (CH), 125.3, 116.8, 115.1, 104.4, 101.1 (CH), 34.7, 31.7 (CH_3), 26.3 (CH_3), 26.2 (CH_3), 21.3 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 407 (45000), 512 (129000), 616 (9400), 676 (33400), 777 (13100), 863 nm (49300 $M^{-1}.cm^{-1}$).

MALDI-TOF: m/z = 1328.152. Calcd for $C_{68}H_{62}N_6NiO_6Pd_2$ (M^{+}): 1328.215.

Porphyrin dimer **83**

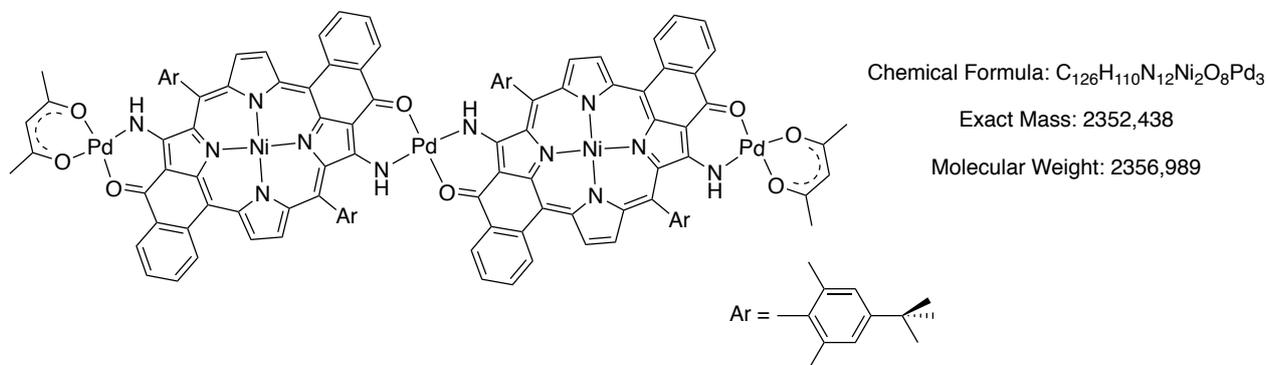


A solution of deprotonated porphyrin **77** and half an equivalent of [Pd(MeCN)₄](BF₄)₂ was heated to 40 °C for a few hours. The solvents were evaporated and the residue was chromatographed (silica gel, toluene, 0.5 % triethylamine). The main apolar fraction was recuperated. The product **83** could not be quantitatively characterized due to its very poor solubility.

UV-Vis : λ_{max} = 408, 456, 525, 607, 667, 756, 838 nm.

MALDI-TOF : m/z : 2844.213. Calcd for C₁₅₂H₁₂₆Cl₂N₁₂O₄P₂Pd₅ (M⁺) : 2844.405.

Porphyrin dimer **85**



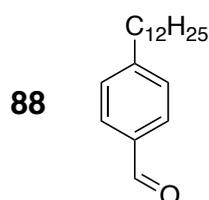
Dimer **84** was prepared according to procedure similar to the one used for the synthesis of **83** by using Pd(CF₃COO)₂ as palladium source and the nickel(II) porphyrin **79**. This compound was heated to 40 °C with AgBF₄ (~3 eq.) for a hour then with Kacac (~3 eq.) for a few hours. After evaporation of the solvent, the products were separated by column chromatography (silica gel, toluene/dichloromethane, 2/1, 0.5 % triethylamine). Only a few milligrams of the desired compound **85** could be obtained but it could not be quantitatively characterized.

UV-Vis : λ_{max} = 408, 454, 504, 530, 620, 688, 793, 875 nm.

MALDI-TOF : m/z = 2352.259. Calcd for C₁₂₆H₁₁₀N₁₂Ni₂O₈Pd₃ (M⁺) : 2352.438.

Aldehydes 88 and 89

Aldehydes **88** and **89** were prepared according to the procedures described by Fürstner and Gyoung starting from *p*-chlorobenzonitrile and bromo-dodecane or -octadecane.^{11,12} Coupling of the chlorinated reagent with freshly prepared magnesium alkylbromide in the presence of Fe(acac)₃ (0.05 mol%) in diethylether led respectively to the *p*-dodeca- and *p*-octadecabenzonitrile in 78 and 75% yield. The cyanide groups were then reduced with a small excess of DIBALH in toluene. The two aldehydes could be obtained in 75 and 87 % yield respectively after work-up.

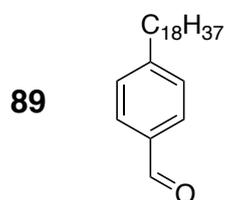


Chemical Formula: C₁₉H₃₀O

Exact Mass: 274.23

Molecular Weight: 274.45

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.97 (s, 1H, CHO), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{ortho}-CHO), 7.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{meta}-CHO), 2.68 (t, J = 7.4 Hz, 2H, α-CH₂-), 1.70-1.58 (br tt, 2H, β-CH₂-), 1.36-1.21 (m, 18H, -CH₂-), 0.88 ppm (t, J = 7.0, 6.4 Hz, 3H, -CH₃).



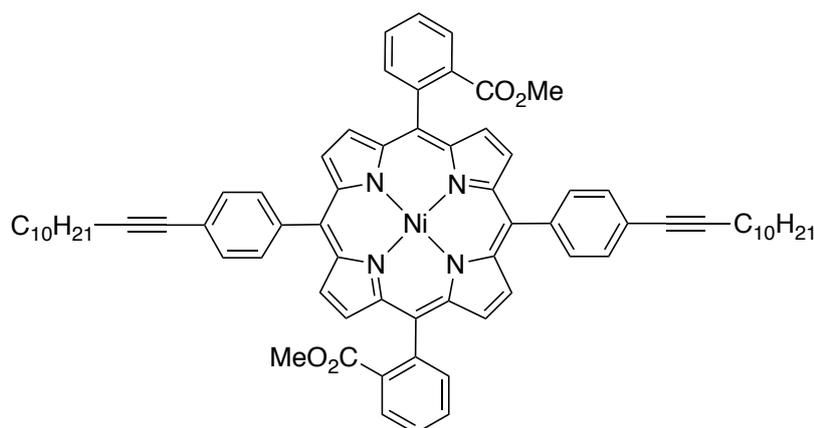
Chemical Formula: C₂₅H₄₂O

Exact Mass: 358.32

Molecular Weight: 358.61

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.97 (s, 1H, CHO), 7.79 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{ortho}-CHO), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{meta}-CHO), 2.68 (t, 2H, J = 7,7 Hz, α-CH₂-), 1.67-1.60 (m, 2H, β-CH₂-), 1.42-1.19 (m, 30H, -CH₂-), 0.88 ppm (t, J = 6.6 Hz, 3H, -CH₃).

Porphyrin 94



Chemical Formula: $C_{72}H_{72}N_4NiO_4$

Exact Mass: 1114.49

Molecular Weight: 1116.09

The crude monofunctionalized free base porphyrin was obtained from the reaction of *p*-dodecynylbenzaldehyde **87** and *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde in a 5/3 ratio with pyrrole (1 batch in 350 mL dichloromethane, general procedure **A**) after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/3 then 1.5/1). The product (97 mg, ~ 92 μ mol) was dissolved in chlorobenzene (25 mL) and refluxed with Ni(acac)₂ (24 mg, 93 μ mol, 1 eq.) for 30 minutes under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, toluene). The porphyrin **94** was obtained (53 mg, 47 μ mol, overall yield of 2 %) after evaporation of the solvents.

The starting porphyrin could also be obtained by condensation of the corresponding dipyrromethane **90** with *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde in ca. 8 % yield.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.75 and 8.74 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.60 and 8.60 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.37-8.32 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 8.14 and 8.01 (2dd, 2H, H_{Ph-ester}) 8.01-7.95 (m, 4H, H_{*o*-Ar}), 7.82-7.78 (m, 4H, H_{Ph-ester}), 7.76-7.72 (m, 4H, H_{*m*-Ar}) 3.03 and 2.99 (2s, 6H, COOCH₃), 2.60-2.57 (2t, 4H, α -CH₂-), 1.80-1.73 (2tt, 4H, β -CH₂-), 1.65-1.54 (2tt, 4H, γ -CH₂-), 1.50-1.26 (m, 24H, -CH₂-), 1.10-0.84 ppm (2t, 6H, *J* = 6.8 Hz, -CH₃).

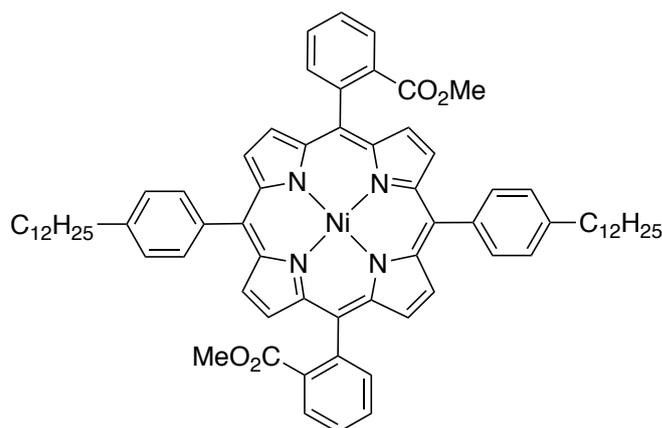
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.4, 167.3, 142.57, 142.55, 142.49, 142.48, 141.63, 141.62, 140.42, 140.38, 135.4 (CH), 135.3 (CH), 133.6 (CH), 133.37, 133.36, 132.08 (CH), 132.06 (CH), 131.37 (CH), 131.35, 130.07 (CH), 130.05 (CH), 130.02 (CH), 129.81 (CH), 129.77 (CH), 128.41 (CH), 128.40 (CH), 123.57, 123.56, 118.6, 118.5, 118.4, 118.2, 91.71, 91.70, 80.6, 51.79

(CH₃), 51.78 (CH₃), 32.0 (CH₂), 29.73 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.7(CH₂), 14.2 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 418 (359000), 531 (26200), 569 nm (4100 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1115.4963. Calcd for C₇₂H₇₃N₄NiO₄ ([M + H]⁺) : 1115.4980.

Porphyrin 95



Chemical Formula: C₇₂H₈₀N₄NiO₄

Exact Mass: 1122.55

Molecular Weight: 1124.12

The crude bisfunctionalized free base porphyrins were obtained from the reaction of *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde with 5-(4-dodecylphenyl)-dipyrromethane **91** (1 batch in 350 mL dichloromethane, general procedure C) without purification by column chromatography. The residue (520 mg, ~0.46 mmol) was dissolved in chlorobenzene (30 mL) and refluxed with Ni(acac)₂ (120 mg, 0.46 mmol, ~1 eq.) for 45 minutes under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 1.5/1). Porphyrin **95** was obtained as a mixture of two atropisomers (130 mg, 0.12 mmol, overall yield of 5 %) after evaporation of the solvents and crystallization from dichloromethane/methanol.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.87-8.79 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.68-8.59 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.43-8.33 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 8.16 and 8.07 (2dd, 2H, H_{Ph-ester}), 8.04-7.97 (m, 4H, H_{o-Ar}), 7.88-7.73 (m, 4H, H_{Ph-ester}), 7.63-7.50 (m, 4H, H_{m-Ar}), 3.04 and 3.01 (2s, 6H, COOCH₃), 2.99-2.89 (2t, 4H, α -CH₂-), 2.00-1.86 (2tt, 4H, β -CH₂-), 1.73-1.31 (m, 36H, -CH₂-), 1.14-0.91 ppm (2t, 6H, -CH₃).

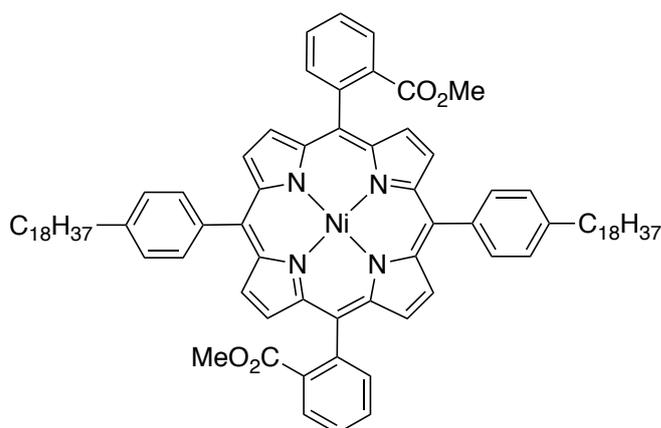
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.6, 167.5, 142.95, 142.94, 142.87, 142.85, 142.8, 142.5, 142.42, 142.41, 142.39, 141.8, 141.7, 138.40, 138.37, 138.35, 135.43 (CH), 135.35 (CH), 133.78 (CH), 133.76 (CH), 133.54, 133.52, 132.45 (CH), 132.39 (CH), 132.19 (CH), 132.16 (CH),

132.14 (CH), 131.2 (CH), 131.1 (CH), 130.0 (CH), 129.78 (CH), 129.75 (CH), 128.3 (CH), 126.97 (CH), 126.95 (CH), 126.91 (CH), 119.23, 119.20, 119.17, 118.0, 117.9, 51.80 (CH₃), 51.78 (CH₃), 36.1 (CH₂), 32.1 (CH₂), 31.74 (CH₂), 31.73 (CH₂), 29.91 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.85 (CH₂), 29.80 (CH₂), 29.79 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.68 (CH₂), 29.6 (CH₂), 22.9 (CH₂), 14.3 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 418 (237000), 531 (16800), 569 nm (2400 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF : m/z = 1145.54. Calcd for C₇₂H₈₀N₄NiO₄Na ([M + Na]⁺) : 1145.45.

Porphyrin 96



Chemical Formula: C₈₄H₁₀₄N₄NiO₄

Exact Mass: 1290.74

Molecular Weight: 1292.44

The crude bisfunctionnalized free base porphyrins were obtained from the reaction of *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde with 5-(4-octadecyl)-dipyrromethane **92** (1 batch in 500 mL dichloromethane, general procedure C) after purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 5/4). The product (350 mg, ~0.28 mmol) was dissolved in chlorobenzene (30 mL) and refluxed with Ni(acac)₂ (77 mg, 0.30 mmol, ~1.05 eq.) for 30 minutes under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was filtered on alumina (dichloromethane). Porphyrin **96** was obtained as a mixture of two atropisomers (200 mg, 0.15 mmol, overall yield of 6 %) after evaporation of the solvents and crystallization from dichloromethane/methanol.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

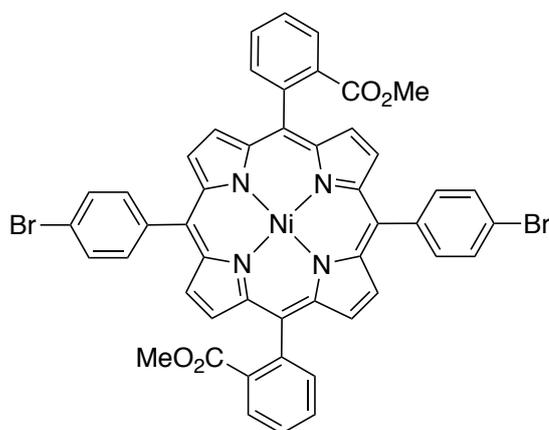
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.85-8.75 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.66-8.55 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.43-8.31 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 8.15 and 8.04 (2br dd, 2H, H_{Ph-ester}), 7.99-7.93 (m, 4H, H_{*o*-Ar}), 7.89-7.70 (m, 4H, H_{Ph-ester}), 7.59-7.47 (m, 4H_{*m*-Ar}), 3.00 and 2.97 (2s, 6H, COOCH₃), 2.96-2.89 (2t, 4H, α -CH₂-), 1.98-1.84 (2t, 4H, β -CH₂-), 1.71-1.17 (m, 60H, -CH₂-), 1.05-0.90 ppm (2t, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 167.6, 167.5, 142.9, 142.8, 142.44, 142.37, 142.36, 141.7, 139.3, 138.40, 138.36, 135.5 (CH), 135.3 (CH), 133.7 (CH), 133.53, 133.52, 132.3 (CH), 131.09 (CH), 131.07 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.76 (CH), 129.74 (CH), 129.72 (CH), 128.3, 126.9, 119.24, 119.17, 118.1, 117.9, 114.2, 51.76 (CH_3), 36.04 (CH_2), 32.05 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.88 (CH_2), 29.87 (CH_2), 29.86 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.83 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.81 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.3 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 418 (243000), 531 (17400), 567 nm (2700 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

ESI-TOF : m/z = 1290.74. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{NiO}_4$ (M^{+}) : 1290.74.

Porphyrin 97



Chemical Formula: $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_4$

Exact Mass: 942.00

Molecular Weight: 945.29

The crude bisfunctionalized free base porphyrins were obtained from the reaction of *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde with 5-(4-bromophenyl)-dipyrromethane **93** (1 batch in 350 mL dichloromethane, general procedure C) after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane). The product (240 mg, ~0.27 mmol) was dissolved in chlorobenzene (30 mL) and refluxed with $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (73 mg, 0.28 mmol, ~1.05 eq.) for 30 minutes under argon. The solvents was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 3/1). Porphyrin **97** was obtained as a mixture of two atropisomers (140 mg, 0.15 mmol, overall yield of 9 %) after evaporation of the solvents and crystallization from dichloromethane/methanol.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

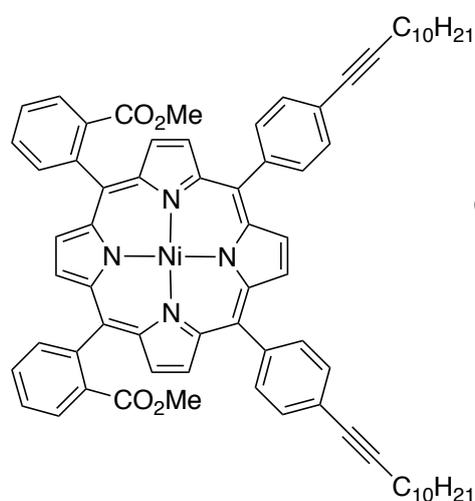
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.67 and 8.65 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.56 and 8.54 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.42-8.24 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 8.15-8.05 and 7.98-7.96 (2m, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.91-7.85 (m, 4H, $\text{H}_{\text{o-Ar}}$), 7.84-7.71 (m, 8H, $4\text{H}_{\text{Ph-ester}} + 4\text{H}_{\text{m-Ar}}$), 3.01 and 2.95 ppm (2s, 6H, COOCH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 167.3, 167.2, 142.6, 142.5, 142.4, 142.3, 141.49, 141.47, 140.05, 140.01, 135.4 (CH), 135.2 (CH), 135.1 (CH), 133.28, 133.25, 131.90 (CH), 131.88 (CH), 131.50 (CH), 131.47 (CH), 130.1 (CH), 130.04 (CH), 129.99 (CH), 129.98 (CH), 129.82 (CH), 129.78 (CH), 128.5 (CH), 122.32, 122.31, 118.6, 118.3, 117.6, 117.5, 51.77 (CH_3), 51.74 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 417 (328000), 531 (23400), 565 nm ($4600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 941.9979. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_4$ (M^{++}) : 941.9982.

Porphyrin 101



Chemical Formula: $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{NiO}_4$

Exact Mass: 1114.49

Molecular Weight: 1116.09

The crude 5,10-disubstituted free base porphyrins were obtained from the reaction of 4-dodecynylbenzaldehyde **87** and *o*-(methoxycarbonyl)benzaldehyde in a 5/3 ratio with pyrrole (1 batch in 350 mL dichloromethane, general procedure **A**) after purification by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1/3 then 1.5/1). The product (220 mg, ~ 0.21 mmol) was dissolved in chlorobenzene (50 mL) and refluxed with $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (53 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) for 30 minutes under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, toluene). The porphyrin **101** was obtained (123 mg, 0.12 mmol, overall yield of 5.3 %) after evaporation of the solvents.

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) : δ = 8.73-8.69 (4d, 4H, H_{pyrr}), 8.59-8.51 (4d, 4H, H_{pyrr}), 8.31 and 8.28 (2dd, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 8.20-7.98 (2dd, 2H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.97-7.94 (m, 4H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.88-7.75 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ph-ester}}$), 7.74-7.68 (m, 4H, $\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 2.92 and 2.89 (2s, 6H, COOCH_3), 2.55 (2t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$),

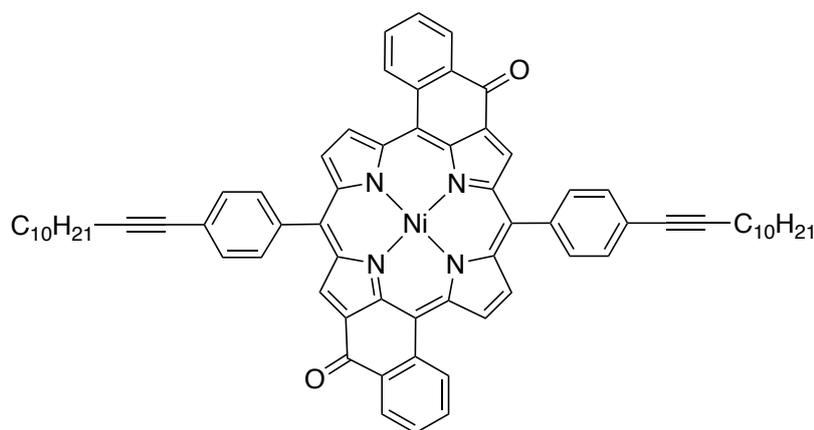
1.74-1.58 (2t, 4H, β -CH₂-), 1.60-1.54 (2t, 4H, γ -CH₂-), 1.46-1.21 (m, 24H, -CH₂), 1.01-0.86 ppm (2t, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.6, 167.2, 142.60, 142.57, 142.48, 142.47, 142.44, 142.4, 142.3, 141.6, 141.4, 140.32, 140.29, 135.4 (CH), 135.2 (CH), 133.7, 133.60 (CH), 133.57 (CH) , 133.3, 131.99 (CH), 131.96 (CH), 131.88 (CH), 131.86 (CH), 131.5 (CH), 131.42 (CH), 131.39 (CH), 130.05 (CH), 130.04 (CH), 129.99 (CH), 129.97 (CH), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 123.6, 123.54, 118.52, 118.4, 118.29, 118.27, 91.70, 91.67, 80.54, 80.53, 51.67 (CH₃), 51.66 (CH₃), 32.0 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.65 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.6 (CH₂), 14.2 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 419 (344000), 532 (24800), 565 nm (4800 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1115.4963. Calcd for C₇₂H₇₃N₄NiO₄ ([M + H]⁺) : 1115.4980.

Porphyrin 102



Chemical Formula: $C_{70}H_{64}N_4NiO_2$

Exact Mass: 1050.44

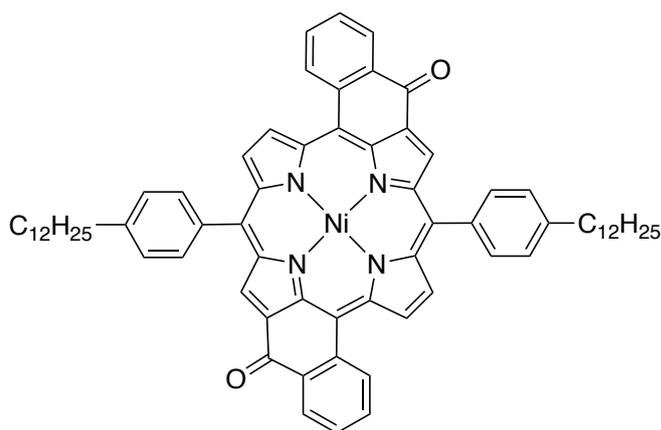
Molecular Weight: 1052.00

Porphyrin **94** (100 mg, 91 μ mol) was saponified following the same procedure as used before. The crude product was directly used for the cyclization reaction. The residue was dissolved in toluene (60 mL) and the solution was partially distilled to remove any residual trace of water. Oxalyl chloride (1.2 mL, 14 mmol, 150 eq.) was then added and the mixture was stirred at room temperature for about 2 hours and heated under reflux for 30 minutes. The excess of reagent was then removed by distillation (~8 mL). After cooling of the solution, $Fe(acac)_3$ (25 mg, 72 μ mol, 0.8 eq.) was added. After 1.5 hours the reaction mixture was diluted with dichloromethane (80 mL) and washed two times with water (2 x 80 mL). The organic fraction was separated, dried over Na_2SO_4 and evaporated to dryness. The products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 3/1 with 0.5 % ethyl acetate). The desired centrosymmetric porphyrin **102** (15 mg, 14 μ mol, 16 %) was obtained along with the other isomer (35 mg, 33 μ mol, 37 %).

Centrosymmetric isomer :

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 8.54 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.28 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.20-8.07 (m, 4H, $2H_{cyclPh}$ + $2H_{pyrr}$), 7.68-7.32 (m, 14, $4H_{o-Ar}$ + $6H_{cyclPh}$ + $4H_{m-Ar}$), 2.56 (t, J = 7.1 Hz, 4H, $\alpha-CH_2-$), 1.79-1.70 (m, 4H, $\beta-CH_2-$), 1.64-1.51 (m, 4H, $\gamma-CH_2-$), 1.48-1.21 (m, 24H, $-CH_2-$), 0.91 ppm (t, J = 6.8 Hz, 6H, $-CH_3$).

Porphyrin 103



Chemical Formula: $C_{70}H_{72}N_4NiO_2$

Exact Mass: 1058.50

Molecular Weight: 1060.04

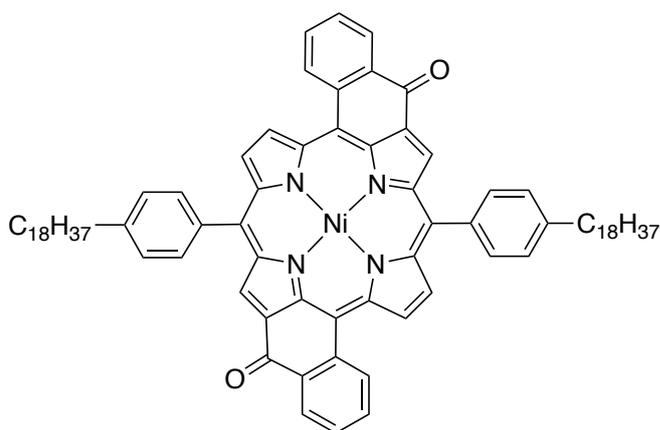
Porphyrin **95** (130 mg, 120 μ mol) was saponified following the same procedure as used before. The crude product was directly used for the cyclization reaction. The residue was dissolved in toluene (75 mL) and the solution was partially distilled to remove any residual trace of water. Oxalyl chloride (2.35 mL, 28 mmol, 260 eq.) was then added and the mixture was stirred at room temperature for about 2 hours and heated under reflux for 30 minutes. The excess of reagent was then removed by distillation (~12 mL). After cooling of the solution, $SnCl_4$ (0.35 mL, 3 mmol, 25 eq.) was added. After 30 minutes the reaction mixture was diluted with dichloromethane (100 mL), neutralized with aqueous NaOH and washed three times with water (3 x 100 mL). The organic fraction was separated, dried over Na_2SO_4 and evaporated to dryness. The products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 3/1 then 1/1). The desired porphyrin **103** (17 mg, 16 μ mol, 15 %) was isolated. The second isomer was also obtained in 24 % yield.

Centrosymmetric isomer :

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 8.64 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.52 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.26 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.23 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.68-7.31 (m, 14H, $6H_{cyclPh}$ + $4H_{o-Ar}$ + $4H_{m-Ar}$), 2.87 (t, J = 7.7 Hz, 4H, $\alpha-CH_2-$), 1.90-1.80 (m, 4H, $\beta-CH_2-$), 1.60-1.26 (m, 36H, $-CH_2-$), 0.92 ppm (t, J = 6.9 Hz, 6H, $-CH_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$) : δ = 181.5, 143.7, 143.3, 142.2, 141.0, 140.0, 139.0, 135.9, 135.2, 134.5 (CH), 134.2 (CH), 134.1 (CH), 133.5 (CH), 133.0 (CH), 132.9, 132.0 (CH), 129.0 (CH), 128.0 (CH), 127.4 (CH), 124.6, 111.9, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.80 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.2 ppm (CH_3).

Porphyrin 104



Chemical Formula: C₈₂H₉₆N₄NiO₂

Exact Mass: 1226.69

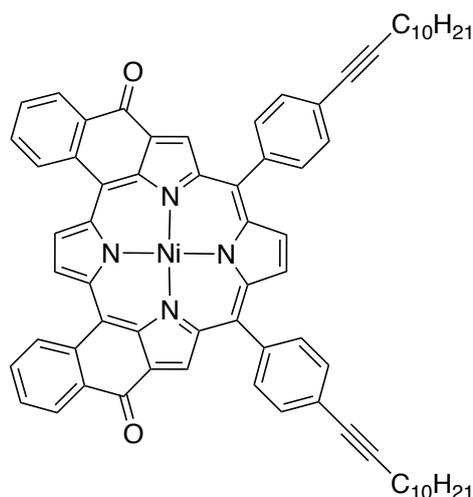
Molecular Weight: 1228.36

Porphyrin **96** (200 mg, 0.16 mmol) was saponified according to the procedure typically used. The cyclization reaction was done using the same conditions as those used for the synthesis of porphyrin **103**. The centrosymmetric diketoporphyrin **104** was obtained (22 mg, 18 μ mol, 15 %) after crystallization from dichloromethane/methanol.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.55 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.43 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.20-8.14 (m, 4H, 2H_{pyrr} + 2H_{cyclPh}), 7.57-7.34 (br s, 8H, H_{Ar}), 7.55-7.49 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.45-7.36 (m, 4H, H_{cyclPh}), 2.84 (t, J = 7.8 Hz, 4H, α -CH₂-), 1.88-1.78 (br tt, 4H, β -CH₂-), 1.57-1.12 (m, 60H, -CH₂-), 0.88 ppm (t, J = 6.9 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 181.4, 143.6, 143.3, 142.2, 141.0, 139.9, 139.0, 135.9, 135.2, 134.4 (CH), 134.2 (CH), 134.0 (CH), 133.5, 132.9 (CH), 132.8, 131.9 (CH), 128.9 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 124.5, 111.9, 36.0 (CH₃), 32.0 (CH₃), 31.7 (CH₃), 29.84 (CH₃), 29.81-29.7 (CH₃), 29.4 (CH₃), 22.7 (CH₃), 14.2 ppm (CH₃).

Porphyrin 105



Chemical Formula: $C_{70}H_{64}N_4NiO_2$

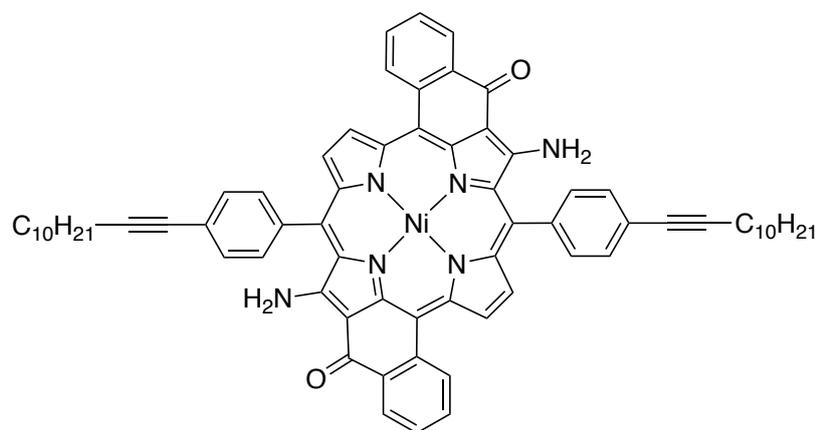
Exact Mass: 1050.44

Molecular Weight: 1052.00

Porphyrin **101** (100 mg, 91 μ mol) was saponified following the same procedure as used before. The crude product was directly used for the cyclization reaction. The residue was dissolved in toluene (100 mL) and the solution was partially distilled to remove any residual trace of water. Oxalyl chloride (2 mL, 24 mmol, 260 eq.) was then added and the mixture was stirred at room temperature for about 2 hours and heated under reflux for 30 minutes. The excess of reagent was then removed by distillation (~12 mL). After cooling of the solution, $BF_3 \cdot Et_2O$ (0.08 mL, 650 μ mol, 0.8 eq.) was added. After 1.5 hours the reaction mixture was diluted with dichloromethane (100 mL) and washed two times with water (2 x 100 mL). The organic fraction was separated, dried over Na_2SO_4 and evaporated to dryness. The products were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/dichloromethane, 3/1 with 0.5 % ethyl acetate). The desired porphyrin **105** (6 mg, 5.7 μ mol, 6 %) was isolated.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 9.00 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.78 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.27 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.13 (s, 2H, H_{pyrr}), 7.72-7.51 (m, 12H, $4H_{o-Ar}$ + $4H_{m-Ar}$ + $4H_{cyclPh}$), 7.42-7.33 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 2.53 (t, J = 7.1 Hz, 4H, $\alpha-CH_2-$), 1.79-1.65 (m, 4H, $\beta-CH_2-$), 1.64-1.46 (m, 4H, $\gamma-CH_2-$), 1.45-1.23 (m, 24H, $-CH_2-$), 0.90 ppm (t, J = 6.9 Hz, 6H, $-CH_3$).

Porphyrin 108



Chemical Formula: C₇₀H₆₆N₆NiO₂

Exact Mass: 1080.46

Molecular Weight: 1082.01

A solution of porphyrin **102** (15 mg, 14 μ mol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (27 mg, 320 μ mol, 23 eq.) and sodium hydroxide (40 mg, 1 mmol, 70 eq.) in a toluene/ethanol mixture (5/1, 6.625 mL) was heated under reflux for 2 hours. Trifluoroacetic acid (0.32 mL, 4.2 mmol, 300 eq.) was then added and the solution was refluxed for another hour. The mixture was diluted with dichloromethane (20 mL) and washed two times with water (2 x 30 mL). The organic fraction was then separated, dried over Na₂SO₄ and solvents were removed under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane). The bisaminoketoporphyrrin **108** was obtained (6.6 mg, 6.1 μ mol, 44 %) after crystallization from dichloromethane/methanol.

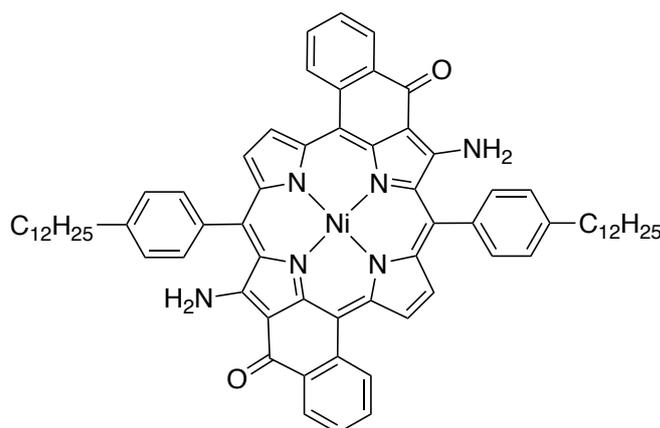
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.80 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.44 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.18 (br s, 2H, NH), 8.14 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.99 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.72 (br s, 8H, H_{Ar}), 7.69-7.60 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.53-7.46 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 5.13 (br s, 2H, NH), 2.54 (t, J = 7.1 Hz, 4H, α -CH₂-), 1.77-1.67 (m, 4H, β -CH₂-), 1.62-1.50 (m, 4H, γ -CH₂-), 1.45-1.23 (m, 24H, -CH₂-), 0.91 ppm (t, J = 7.1 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 180.5, 157.9, 141.4, 140.5, 139.6, 138.2, 135.9, 134.4 (CH), 133.5, 132.2 (CH), 132.1 (CH), 131.7 (CH), 131.4, 130.9 (CH), 129.4, 127.2 (CH), 127.1 (CH), 125.5, 119.0, 112.0, 107.3, 93.2, 79.8, 32.0 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.8 (CH₂), 22.7 (CH₂), 19.6 (CH₂), 14.2 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 491 (232000), 603 (7400), 665 (29400), 689 (23100), 703 (21300), 756 nm (63100 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1080.4537. Calcd for C₇₀H₆₆N₆NiO₂ (M⁺) : 1080.4595.

Porphyrin 109



Chemical Formula: C₇₀H₇₄N₆NiO₂

Exact Mass: 1088.52

Molecular Weight: 1090.07

A solution of porphyrin **103** (17 mg, 16 μ mol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (27 mg, 380 μ mol, 24 eq.) and sodium hydroxide (40 mg, 620 μ mol, 63 eq.) in a toluene/ethanol mixture (5/1, 6.5 mL) was heated under reflux for 1.5 hours. Trifluoroacetic acid (0.32 mL, 4.2 mmol, 300 eq.) was then added and the solution was refluxed for 45 minutes. The mixture was diluted with dichloromethane (20 mL), neutralized with acetic acid and washed with a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (20 mL). The organic fraction was then separated, dried over Na₂SO₄ and solvents were removed under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane). The bisaminoketoporphyrrin **109** was obtained (10.8 mg, 9.9 μ mol, 62 %) after crystallization from dichloromethane/methanol.

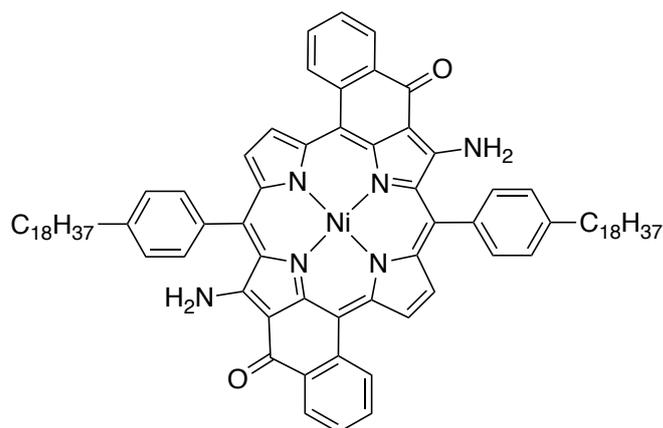
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.95 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.51 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.37 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.29 (br s, 2H, NH), 8.16 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.75-7.69 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.62 (br, 4H, H_{o-Ar}), 7.57 (br, 4H, H_{m-Ar}), 7.56-7.52 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 5.16 (s, 2H, NH), 2.88 (t, J = 7.8 Hz, 4H, α -CH₂-), 1.88-1.77 (m, 4H, β -CH₂-), 1.57-1.22 (m, 36H, -CH₂-), 0.89 ppm (t, J = 6.6 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 180.6, 158.3, 144.5, 141.9, 140.6, 139.7, 138.4, 134.5 (CH), 134.2, 133.7, 132.65 (CH), 131.7 (CH), 131.5, 130.7 (CH), 129.9, 129.2 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 120.0, 112.0, 107.2, 35.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.5 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.72 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{\max} (ϵ) = 489 (216000), 666 (28800), 703 (21300), 757 nm (57400 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1089.5264. Calcd for C₇₀H₇₅N₆NiO₂ ([M + H]⁺) : 1089.5300.

Porphyrin 110



Chemical Formula: $C_{82}H_{98}N_6NiO_2$

Exact Mass: 1256.71

Molecular Weight: 1258.39

Porphyrin **110** could be obtained following the same procedure as described for the synthesis of porphyrin **109**. Starting from porphyrin **104** (22 mg, 18 μ mol), the bisaminated porphyrin **110** could be obtained (12 mg, 9.5 μ mol, 53 %) after crystallization from dichloromethane/methanol.

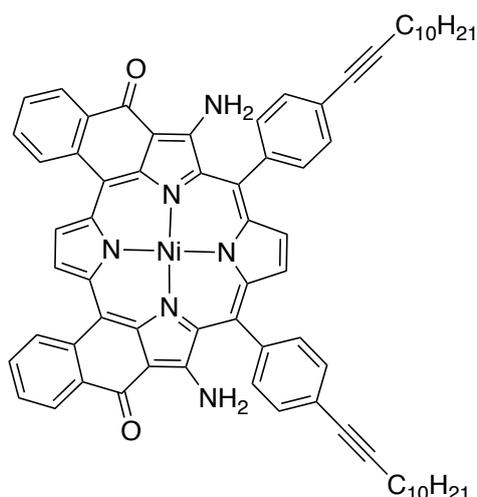
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 8.94 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.51 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.36 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.29 (br s, 2H, NH), 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 7.75-7.69 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 7.62 (br s, 4H, H_{o-Ar}), 7.57 (br s, 4H, H_{m-Ar}), 7.55-7.52 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 5.16 (s, 2H, NH), 2.88 (t, J = 7.8 Hz, 4H, α - CH_2 -), 1.87-1.78 (m, 4H, β - CH_2 -), 1.54-1.18 (m, 60H, $-CH_2$ -), 0.87 ppm (t, J = 6.8 Hz, 6H, $-CH_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 180.6, 158.3, 144.5, 141.9, 140.5, 139.7, 138.4, 134.5 (CH), 134.2, 133.7, 132.5 (CH), 131.7 (CH), 131.4, 130.7 (CH), 129.9, 129.2 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 120.0, 112.0, 107.2, 36.0 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.77-29.73 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 489 (104000), 666 (13900), 704 (10200), 758 nm (27300 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1257.7023. Calcd for $C_{82}H_{99}N_6NiO_2$ ($[M + H]^+$): 1257.7178.

Porphyrin 111



Chemical Formula: $C_{70}H_{66}N_6NiO_2$

Exact Mass: 1080.46

Molecular Weight: 1082.03

A solution of porphyrin **105** (10 mg, 9.3 μmol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (17 mg, 200 μmol , 20 eq.) and sodium hydroxide (25 mg, 620 μmol , 64 eq.) in a toluene/ethanol mixture (5/1, 4.1 mL) was heated under reflux for 2 hours. Trifluoroacetic acid (0.32 mL, 4.2 mmol, 300 eq.) was then added and the solution was refluxed for another hour. The mixture was diluted with dichloromethane (20 mL), neutralized with acetic acid and washed two times with water (2 x 30 mL). The organic layer was then separated, dried over Na_2SO_4 and solvents were removed under reduced pressure. The residue was then purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane). The bisenaminoketoporphyrin **111** was obtained (4.6 mg, 4.3 μmol , 46 %) after crystallization from dichloromethane/methanol.

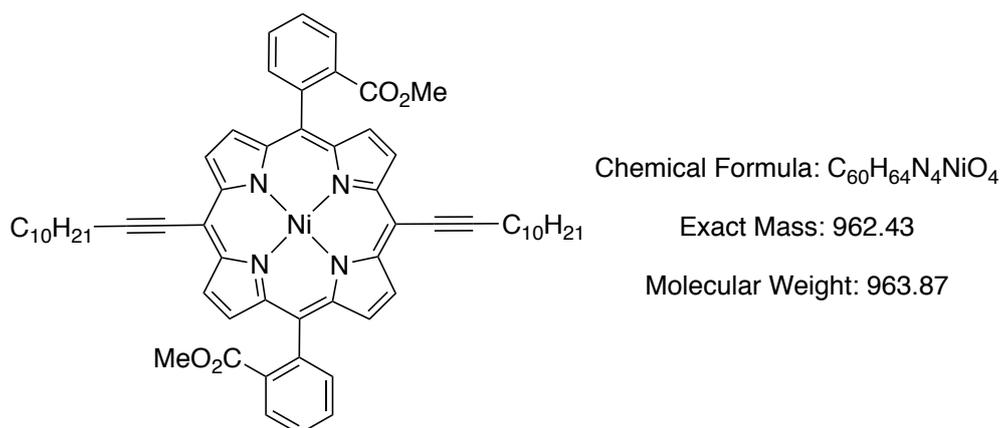
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 9.08 (s, 2H, H_{pyrr}), 8.46 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H_{cyclPh}), 8.27 (s, 2H, NH), 7.96-7.86 (m, 4H, $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + 2H_{pyrr}), 7.75-7.69 (d, J = 7.7 Hz, 4H, $\text{H}_{o\text{-Ar}}$), 7.67-7.57 (m, 6H, $2\text{H}_{\text{cyclPh}}$ + $4\text{H}_{m\text{-Ar}}$), 7.52-7.45 (br ddd, 2H, H_{cyclPh}), 5.12 (s, 2H, NH), 2.52 (t, J = 7.1 Hz, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.77-1.64 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.62-1.48 (m, 4H, $\gamma\text{-CH}_2\text{-}$), 1.46-1.13 (m, 24H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.89 ppm (t, J = 6.8 Hz, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 180.6, 159.3, 143.0, 141.4, 140.3, 138.6, 135.8, 135.2 (CH), 133.6 (CH), 133.5, 132.3 (CH), 131.7 (CH), 130.7 (CH), 127.8 (CH), 127.6, 127.3 (CH), 126.8 (CH), 125.5, 123.5, 111.5, 103.9, 93.1, 79.8, 32.0 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.7 (CH_2), 22.7 (CH_2), 19.6 (CH_2), 14.2 ppm (CH_3).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 481 (136000), 513 (108000), 546 (131000), 618 (32400), 542 (31100), 711 nm (11100 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 1081.4595. Calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{67}\text{N}_6\text{NiO}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 1081.4673.

Porphyrin 113



A degassed mixture of toluene/triethylamine (20 mL, 3/1) containing 1-dodecyne (0.15 mL, 0.70 mmol, 3.5 eq.) was added onto porphyrin **112** (150 mg, 0.19 mmol), CuI (22 mg, 0.12 mmol, 0.6 eq.), Pd₂(dba)₃ (70 mg, 0.068 mmol, 0.4 eq.) and triphenylphosphine (60 mg, 0.23 mmol, 1.2 eq.) under argon. The solution was stirred at room temperature overnight then diluted with dichloromethane (20 mL) and washed with brine (30 mL). The organic layer was separated, dried over Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The product **113** was isolated by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1,5/1) and obtained after evaporation of the solvents and crystallization from dichloromethane/methanol (143 mg, 0.15 mmol, 78 %).

Data obtained for a mixture of the two αα and αβ atropisomers

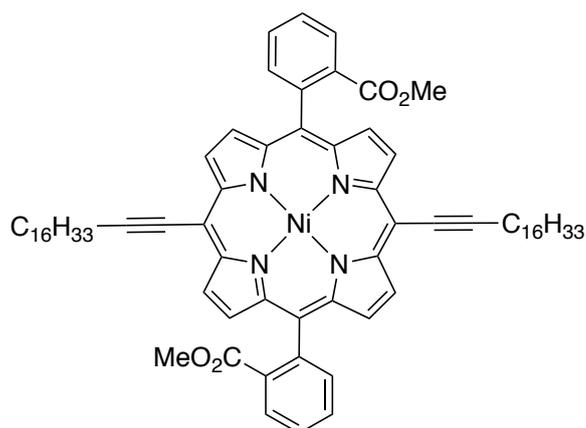
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.45-9.33 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.58-8.44 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.38-8.29 (m, 2H, H_{ph}), 8.01-7.99 and 7.99-7.94 (2br dd, 2H, H_{ph}), 7.90-7.77 (m, 4H, H_{ph}), 2.99-2.73 (m, 10H, 6H(COOCH₃) + 4H(α-CH₂-)), 2.04-1.86 (2tt, 4H, β-CH₂-), 1.79-1.67 (2tt, 4H, γ-CH₂-), 1.52-1.16 (m, 24H, -CH₂-), 1.03-0.76 ppm (2t, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.5, 145.0, 144.9, 142.4, 142.3, 141.2, 135.2 (CH), 135.1 (CH), 133.54, 133.51, 131.7 (CH), 131.5 (CH), 130.07 (CH), 130.04 (CH), 129.81 (CH), 129.79 (CH), 128.4 (CH), 119.1, 119.0, 101.5, 98.37, 98.36, 80.92, 80.90, 51.7 (CH₃), 32.0 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 20.4 (CH₂), 14.2 ppm (CH₃).

UV-Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 433 (671000), 552 (39000), 591 nm (34900 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 985.42. Calcd for C₆₀H₆₄N₄NaNiO₄ ([M + Na]⁺) : 985.42.

Porphyrin 114



Chemical Formula: $C_{72}H_{88}N_4NiO_4$

Exact Mass: 1130.616

Molecular Weight: 1132.213

A degassed mixture of toluene/triethylamine (15 mL, 2/1) containing 1-octadecyne (0.16 mL, 0.53 mmol, 3.5 eq.) was added onto porphyrin **112** (125 mg, 0.15 mmol), CuI (18 mg, 0.1 mmol, 0.6 eq.), Pd₂(dba)₃ (58 mg, 0.063 mmol, 0.4 eq.) and triphenylphosphine (50 mg, 0.19 mmol, 1.2 eq.) under argon. The solution was stirred at 40 °C overnight then diluted with dichloromethane (15 mL) and washed with brine (20 mL). The organic layer was separated, dried over Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The product **114** was isolated by column chromatography (silica gel, dichloromethane/cyclohexane, 1,5/1) and obtained after evaporation of the solvents and crystallization from dichloromethane/methanol (123 mg, 0.11 mmol, 72 %).

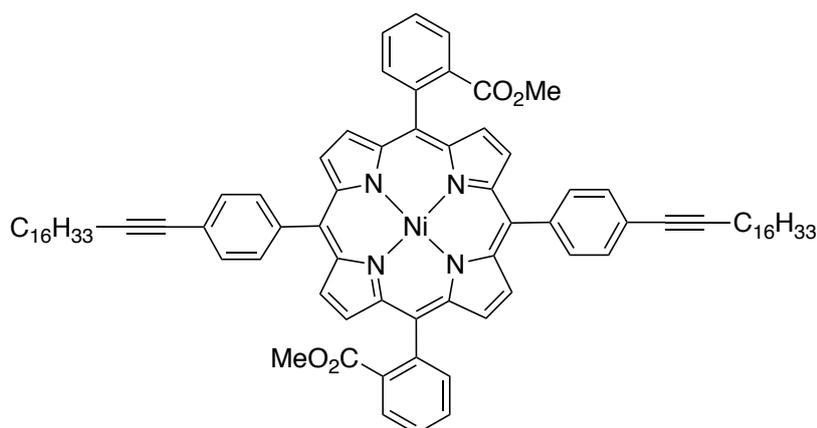
Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 9.41 and 9.40 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.50 and 8.50 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.35-8.32 (2dd, 2H, H_{ph}), 8.01 and 7.98 (2dd, 2H, H_{ph}), 7.85-7.77 (m, 4H, H_{ph}), 2.92-2.86 (m, 10H, 6H(COOCH₃) + 4H(α -CH₂-)), 1.95 and 1.74 (2br tt, 4H, β -CH₂-), 1.52-1.19 (m, 52H, -CH₂-), 0.91-0.85 ppm (2t, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 167.5, 145.0, 144.9, 142.4, 142.3, 141.18, 141.17, 135.2 (CH), 135.12 (CH), 135.08 (CH), 133.6, 133.5, 131.7 (CH), 131.5 (CH), 131.3 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.81 (CH), 129.79 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.24 (CH), 128.20 (CH), 119.1, 119.0, 101.5, 101.4, 98.38, 98.37, 80.92, 80.90, 51.7 (CH₃) 32.0 (CH₃), 29.76 (CH₃), 29.74 (CH₃), 29.73-29.68 (CH₃), 29.39 (CH₃), 29.36 (CH₃), 29.3 (CH₃), 29.1 (CH₃), 22.7 (CH₃), 20.4 (CH₃), 14.2 ppm (CH₃).

HRMS, ESI-TOF : m/z = 1131.6232. Calcd for C₇₂H₈₉N₄NiO₄ ([M + H]⁺) : 1131.6284.

Porphyrin 116



Chemical Formula: $C_{84}H_{96}N_4NiO_4$

Exact Mass: 1282,679

Molecular Weight: 1284,409

Porphyrin **97** (150 mg, 0.16 mmol), CuI (22 mg, 0.12 mmol, 0.75 eq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (50 mg, 0.068 mmol, 0.4 eq.) and triphenylphosphine (50 mg, 0.38 mmol, 2.4 eq.) were dissolved with a degassed mixture of toluene/triethylamine (20 mL, 9/1) under argon. 1-octadecyne (197 mg, 0.79 mmol, 5 eq.) was then added and the solution was stirred for 3 days at 40 °C. After dilution with dichloromethane (20 mL) the reaction was washed with an aqueous saturated solution of NaHCO₃ (30 mL) and brine (30 mL). The organic layer was separated and evaporated to dryness and the residue was purified by column chromatography (silicagel, dichloromethane/cyclohexane, 1/1). Porphyrin **116** could be obtained after crystallization from dichloromethane/methanol (50 mg, 39 mmol, 25 %)

Data obtained for a mixture of the two $\alpha\alpha$ and $\alpha\beta$ atropisomers

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) : δ = 8.71 and 8.69 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.56 and 8.55 (2d, 4H, H_{pyrr}), 8.37-8.30 (m, 2H, H_{Ph-ester}), 8.15-8.09 and 8.01-7.97 (2m, 2H, H_{Ph-ester}) 7.96-7.92 (m, 4H, H_{o-Ar}), 7.85-7.77 (m, 4H, H_{Ph-ester}), 7.74-7.69 (m, 4H, H_{m-Ar}) 3.02 and 2.99 (2s, 6H, COOCH₃), 2.59-2.52 (2t, 4H, α -CH₂-), 1.80-1.67 (2tt, 4H, β -CH₂-), 1.64-1.49 (2tt, 4H, γ -CH₂-), 1.47-1.18 (m, 48H), 0.93-0.85 ppm (2t, 6H, -CH₃).

ANNEXE

I. Liste des figures

Figure 1. Nomenclature et structure aromatique des porphyrines.	8
Figure 2. Orbitales moléculaires des porphyrines et illustration des différentes transitions.	9
Figure 3. Dimères de porphyrines reliées par des groupements phényles.	12
Figure 4. Dimères de porphyrines reliées par différents groupements aromatiques.	12
Figure 5. Triades porphyrines-quinone synthétisées par J. L. Sessler <i>et al.</i>	13
Figure 6. Triade porphyrines-ruthenium synthétisée par J.-P. Sauvage et coll.	13
Figure 7. Dyade commutable de porphyrines.	14
Figure 8. Modèles de systèmes photosynthétiques monoporphyriniques.	14
Figure 9. Modèle de centre réactionnel développé par le groupe de M. J. Crossley et détermination des processus rencontrés. Publié par The Royal Society of Chemistry. ²⁷	15
Figure 10. Interactions électroniques dans les dimères de porphyrines ²⁹	16
Figure 11. Partage de la densité électronique dans les dimères de porphyrines. ³⁰	16
Figure 12. Dimère de porphyrines reliées par un pont éthène.	17
Figure 13. Dimères de porphyrines reliées par des ponts alcynes synthétisés par D. P. Arnold, M. J. Therien et leurs groupes.	18
Figure 14. Illustration de la délocalisation électronique dans les porphyrines reliées par des ponts butadiyne.	19
Figure 15. Dimères de porphyrines incluant différents espaceurs aromatiques.	20
Figure 16. Dimère adoptant la structure quinoïdale synthétisé par H. L. Anderson et coll.	20
Figure 17. Dimères de porphyrines reliées par les positions <i>meso-meso</i> ou <i>meso-β</i> synthétisés par A. Osuka et coll.	21
Figure 18. Formation de dimères cationiques présentant de fortes interactions électroniques.	22
Figure 19. Orbitales moléculaires calculées pour le dimère I-16' . Les groupements phényles ont été remplacés par des groupements méthyles pour plus de simplicité.	22
Figure 20. Dimère avec une jonction de type pyrazinoquinoxaline synthétisé par M. J. Crossley <i>et al.</i>	23
Figure 21. Dimères comportant un groupement benzoquinone ou hydroquinone.	24
Figure 22. Exemples de porphyrines directement reliées par leurs positions β	24
Figure 23. Dimères de porphyrines fusionnées grâce à des fonctions cétones.	25

Figure 24. Dimère I-23 adoptant un pont de type " <i>p</i> -quinodiméthane" et dimère de porphyrines reliées par un groupement phényle aux positions <i>meso</i> et β I-24	26
Figure 25. Dimères <i>meso</i> , β doublement et β , <i>meso</i> , β triplement fusionnés.....	27
Figure 26. Dimère et tétramère de porphyrines auto-assemblées par liaison de coordination.	28
Figure 27. Dimère de porphyrines reliées par un groupement 4,4'-bipyridine.....	28
Figure 28. Porphyrines reliées par un ion platine(II).	29
Figure 29. Dimère de porphyrine présentant des interactions électroniques.....	30
Figure 30. Dimères de porphyrines-imidazolium synthétisé par S. Richeter et son groupe.....	30
Figure 31. Dimères de porphyrine reliées par un ion métallique développés par Y. Matano <i>et al.</i> ...	31
Figure 32. Dimères de porphyrines conjugués incluant des liaisons de coordination.	31
Figure 33. Systèmes donneur-accepteur développés par J. S. Lindsey et son équipe.	33
Figure 34. Oligomères de porphyrines reliées par un pont de type diéthynyl-phényle.	33
Figure 35. Oligomères de porphyrines triplement liées.....	34
Figure 36. Formation d'anneaux de porphyrines de taille contrôlée.....	35
Figure 37. Porphyrines synthétisées au laboratoire.	38
Figure 38. Synthèse d'une dyade porphyrine de zinc(II)-porphyrine base libre connectée par du palladium(II).	39
Figure 39. Exemples de dyades de porphyrines.....	40
Figure 40. Orbitales moléculaires de la dyade 7c calculées par DFT.....	41
Figure 41. Synthèse des nouveaux homodimères connectés par du platine(II).	41
Figure 42. Spectre de masse observé en MALDI pour le dimère 10	42
Figure 43. Spectre de masse observé en MALDI pour le dimère 11	43
Figure 44. Spectre ROESY du dimère 10 . Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupement phényle cyclisé et ceux du groupement <i>tert</i> butyle de l'autre porphyrine....	43
Figure 45. Synthèse des dimères comportant des groupements 4- <i>tert</i> butylphényle et 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle.....	44
Figure 46. Voie de synthèse utilisée pour la synthèse des énamin(thio)cétones 24 , 25 et 26	45
Figure 47. Synthèse des dimères au palladium(II) avec des groupements adaptés aux études électrochimiques.	46
Figure 48. Comparaison des spectres ^1H des différents dimères portant les groupements 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle.	47
Figure 49. Comparaison des spectres d'absorption électronique de l'énaminocétone 14 et des dimères au palladium(II) (N-O) ₂ Pd 27 et au platine(II) (N-O) ₂ Pt 16	49
Figure 50. Comparaison des spectres d'absorption électronique de l'énaminothiocétone 15 et des dimères au palladium(II) (N-S) ₂ Pd 29 et au platine(II) (N-S) ₂ Pt 17	49

Figure 51. Comparaison des cyclovoltammogrammes obtenus pour les dimères (N-S) ₂ Pt comportant les groupements substituants 3,5- <i>di</i> tertbutylphényle 11 (en haut) ou 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle 19 (en bas).	52
Figure 52. Variation du spectre d'absorption obtenu avec la première oxydation du dimère (N-O) ₂ Pd 28	52
Figure 53. Orbitales moléculaires calculées par DFT pour le dimère au platine(II) 18	53
Figure 54. Formation du dimère <i>cis</i> dans le cas de la réaction de la porphyrine 31 avec du palladium(II).	54
Figure 55. Isomérisation du complexe <i>cis</i> chiral 33 en dimère <i>trans</i> 32 . Mise en évidence de la chiralité portée par les groupements 4- <i>n</i> -butylphényle se chevauchant dans le dimère <i>cis</i>	54
Figure 56. Suivi de l'isomérisation du dimère 33 par RMN ¹ H. L'échantillon est progressivement chauffé jusqu'à 75 °C sur 2 heures. Zone aromatique.	55
Figure 57. Suivi de l'isomérisation du dimère 33 par RMN ¹ H. L'échantillon est progressivement chauffé jusqu'à 75 °C sur 2 heures. Zone aliphatique.	55
Figure 58. Spectre COSY du dimère 33 . Mise en évidence de la différenciation des signaux alkyle par la présence de plusieurs couplages.	56
Figure 59. Préparation du dimère dinucléaire de palladium [Pd(PPh ₃) ₂ Cl] ₂	57
Figure 60. Exemples de complexation de ligand avec le dimère de palladium 34	57
Figure 61. Métallation en périphérie des monomères 24 et 25 et transformation de l'énaminothiocétone complexée -Pd(PPh ₃)Cl 36 en porphyrine complexée -Pd(acac) 38	58
Figure 62. Spectre NOESY du monomère 35 . Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupement phényle cyclisé et ceux de la triphénylphosphine.	59
Figure 63. Tentative de formation des monomères complexés -Pt(acac) par l'intermédiaire de porphyrines complexées -Pt(PPh ₃)Cl.	60
Figure 64. Voie de synthèse utilisée pour former les complexes -Pt(acac) présents dans la littérature (illustré ici avec un ligand phénylpyridine).	60
Figure 65. Synthèse des monomères complexés -Pt(acac).	61
Figure 66. Comparaison des spectres ¹ H des porphyrines 39 et 40 . Déplacement du signal NH (en rouge) et d'un proton du groupement phényle cyclisé (en bleu) avec le complexe d'énaminothiocétone	61
Figure 67. Spectre NOESY de la porphyrine 39 . Mise en évidence de la proximité spatiale entre les protons du groupements phényle cyclisé et ceux du DMSO.	62
Figure 68. Réactivité des différents complexes de platine(II) utilisés.	62
Figure 69. Formation de la porphyrine complexée -Pt(DMSO)Cl d'isomérisation <i>cis</i>	63

Figure 70. Comparaison des spectres RMN ^1H des porphyrines complexées en périphérie par un groupement -M(acac). Zone aromatique.....	64
Figure 71. Comparaison des spectres RMN ^1H des porphyrines complexées en périphérie par un groupement -M(acac).....	64
Figure 72. Comparaison des spectres d'absorption électronique des porphyrines complexées en périphérie avec du palladium(II) 35 , 36 , 37 et 38	66
Figure 73. Comparaison des spectres d'absorption électronique des porphyrines complexées en périphérie avec du platine(II) 39 , 40 , 41 , 42 et 44	67
Figure 74. Comparaison des spectres électroniques des porphyrines complexées -M(acac) en périphérie, 37 , 38 , 41 et 42	68
Figure 75. Porphyrines métallées en périphérie synthétisées par les groupes de D. P. Arnold et A. Osuka.	69
Figure 76. Comparaison des courbes obtenues en voltampérométrie cyclique pour le monomère (N-S)-Pt(acac) 42 et le dimère (N-S) $_2$ Pt 19	70
Figure 77. Variation du spectre d'absorption avec la première oxydation du monomère (N-O)-Pd(acac) 37	71
Figure 78. Synthèse des dyades 48 et 50	72
Figure 79. Comparaison des spectres RMN ^1H des homodimères d'énaminocétone 13 et 47 avec la dyade 48	73
Figure 80. Comparaison des spectres RMN ^1H des homodimères d'énaminothiocétone 14 et 49 avec la dyade 50	73
Figure 81. Comparaison de la combinaison des spectres d'absorption électronique des homodimères 13 et 47 avec le spectre de la dyade 48	74
Figure 82. Comparaison de la combinaison des spectres d'absorption électronique des homodimères 14 et 49 avec le spectre de la dyade 50	75
Figure 83. Orbitales HOMO des différentes dyades calculées par DFT. Augmentation croissante de la densité électronique autour du complexe avec l'augmentation de la taille des atomes.	77
Figure 84. Synthèse d'oligomères de porphyrines par complexation d'une unité difonctionnalisée.	80
Figure 85. Stratégie itérative pour la formation d'oligomères.	81
Figure 86. Formation d'oligomères grâce à la différenciation de la réactivité des sites de coordination.	81
Figure 87. Synthèse des porphyrines disubstituées complexées au nickel(II) ou au palladium(II). ^{113,114}	83
Figure 88. Synthèse des bis-énaminocétones.....	84

Figure 89. Comparaison des spectres RMN ^1H des dicétones 55 (centro-symétrique, en bas) et 56 (non-centro-symétrique, en haut).....	84
Figure 90. Comparaison des spectres électroniques des diesters 53 et 54 et des bis-énaminocétones 57 et 58	85
Figure 91. Structure RX obtenue pour la porphyrine 57 . Deux vues (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés).....	86
Figure 92. Structure RX d'une porphyrine de nickel similaire (les groupes <i>meso</i> aryles ne sont pas représentés). ¹⁰⁷	86
Figure 93. Synthèse de la porphyrine monofonctionnalisée complexée au palladium(II) et métallation en périphérie.....	87
Figure 94. Spectre RMN HMQC ^1H - ^{31}P de la porphyrine 61 . Couplage entre le phosphore, les protons de la triphénylphosphine et le proton NH.	87
Figure 95. Synthèse du dimère 62	88
Figure 96. Stratégie employée pour la synthèse sélective du dimère monofonctionnalisé 63	89
Figure 97. Synthèse sélective du dimère monofonctionnalisé 65	90
Figure 98. Synthèse de dimère monofonctionnalisé et formation de trimère.	90
Figure 99. Formation de tétramères par réaction des dimères monofonctionnalisés avec du palladium(II).	92
Figure 100. Comparaison des spectres RMN ^1H obtenus pour le dimère (N-O) $_2$ Pd 62 (en haut) et le dimère monofonctionnalisé 63 (en bas).	93
Figure 101. Spectre de masse MALDI pour le dimère 67 à gauche et 69 à droite. Les profils isotopique observés varient avec la présence d'espèces de type $[\text{M} + \text{H}]^+$	94
Figure 102. Spectre RMN ^1H du trimère 68 à plusieurs températures dans le $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	95
Figure 103. Spectre RMN ^1H du tétramère 73 à plusieurs températures dans le $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	96
Figure 104. Spectres de masse obtenus respectivement pour le tétramère 71 ($\text{M}_1 = \text{M}_2 = \text{Pd(II)}$) en haut à gauche, 72 ($\text{M}_1 = \text{M}_2 = \text{Ni(II)}$) en haut à droite, 73 ($\text{M}_1 = \text{Pd(II)}$, $\text{M}_2 = \text{Ni(II)}$) en bas à gauche et 74 ($\text{M}_1 = \text{Ni(II)}$, $\text{M}_2 = \text{Pd(II)}$) en bas à droite.....	97
Figure 105. Modèle utilisé pour estimer le volume des molécules.....	98
Figure 106. Volume calculé pour les différents assemblages en fonction du nombre d'unités. Le volume estimé est donné en losanges noirs.	98
Figure 107. Métallation en périphérie du dimère 63 et formation d'un trimère monofonctionnalisé.	100
Figure 108. Métallation en périphérie des porphyrines difonctionnalisées.	100
Figure 109. Formation des porphyrines bis-Pd(acac).	101

Figure 110. Dimérisation des porphyrines 77 et 79 avec du palladium(II) et formation d'un dimère bis-Pd(acac) 85 avec les porphyrines de nickel(II).....	102
Figure 111. Comparaison des spectres d'absorption électronique du monomère 57 et des dimères 63 et 75	103
Figure 112. Comparaison des spectres d'absorption électronique des monomères 78 , 81 et du trimère 64	103
Figure 113. Comparaison des spectres d'absorption électronique des monomères 80 et 82 et du trimère 66	104
Figure 114. Comparaison des spectres d'absorption électronique des dimères monofonctionnalisés 63 ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$), 65 ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), 67 ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) et 69 ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$).....	105
Figure 115. Comparaison des spectres d'absorption électronique des trimères 64 ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$), 66 ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), 68 ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) et 70 ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$).....	106
Figure 116. Comparaison des spectres d'absorption électronique des tétramères 71 ($M_1 = M_2 = \text{Pd(II)}$), 72 ($M_1 = M_2 = \text{Ni(II)}$), 73 ($M_1 = \text{Pd(II)}$, $M_2 = \text{Ni(II)}$) et 74 ($M_1 = \text{Ni(II)}$, $M_2 = \text{Pd(II)}$).....	106
Figure 117. Passage des assemblages comportant une à deux unités centrales difonctionnalisées.....	107
Figure 118. Spectres obtenus pour le dimère 62 : absorption en noir, émission en rouge et excitation en bleu.....	108
Figure 119. Spectres obtenus pour le monomère 81 : absorption en noir, émission en jaune et excitation en vert.....	109
Figure 120. a) Décroissance de l'intensité d'émission mesurée pour la phosphorescence à gauche et b) spectre d'émission résolu en temps pris avec une Caméra Streak (fluorescence) à droite pour le dimère 62	109
Figure 121. Trimère 68 : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et spectre d'excitation en bleu.....	110
Figure 122. Tétramère 74 : absorption en noir, émission par excitation à 520 nm en jaune et spectre d'excitation en vert.....	111
Figure 123. Trimère de porphyrines de palladium(II) 64 : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et émission par excitation à 520 nm en jaune.....	112
Figure 124. Trimère de porphyrines de palladium(II) 64 : absorption en noir, excitation mesurée sur le pic d'émission vers 880 nm en bleu et excitation mesurée sur le pic d'émission vers 1200 nm en vert.....	112
Figure 125. Tétramère de porphyrines de palladium(II) 71 : absorption en noir, émission par excitation à 490 nm en rouge et émission par excitation à 520 nm en jaune.....	113

Figure 126. Tétramère de porphyrines de palladium(II) 71 : absorption en noir, excitation mesurée sur le pic d'émission vers 880 nm en bleu et excitation mesurée sur le pic d'émission vers 1200 nm en vert.....	114
Figure 127. Voltampérométrie cyclique pour le trimère de porphyrines de nickel(II) 66 avec (en bleu) et sans ferrocène (en noir).....	117
Figure 128. Voltampérométrie cyclique pour le tétramère de porphyrines de nickel(II) 72 avec (en bleu) et sans ferrocène (en noir).....	117
Figure 129. Variation du spectre d'absorption par oxydation du monomère de porphyrine 82 et comparaison avec le dimère 28	118
Figure 130. Dimère de porphyrine comportant des chaînes grasses latérales et assemblage formé à l'interface HOPG/phényloctane.....	123
Figure 131. Assemblages de porphyrines visualisées par STM : à gauche, un monomère et à droite le dimère correspondant connecté par du palladium(II).	123
Figure 132. Assemblages linéaires dans une structure tridimensionnelle.	124
Figure 133. Auto-assemblage par liaisons hydrogène, puis consolidation par création de liaisons de coordination.	124
Figure 134. Schéma de synthèse des précurseurs porphyriniques utilisés dans la synthèse de porphyrines comportant deux sites externes.	125
Figure 135. Synthèse des aldéhydes 87 , 88 et 89 comportant différentes chaînes alkyles.....	126
Figure 136. Synthèse des 5-aryl-dipyrrométhanés.....	126
Figure 137. Synthèse des porphyrines 5,15-disubstituées.	127
Figure 138. Synthèse statistique de porphyrine utilisée pour la synthèse de la porphyrine 5,10-disubstituée 101	128
Figure 139. Formation des dicétones centro-symétriques.	129
Figure 140. Formation de la dicétone non-centro-symétrique 105	129
Figure 141. Synthèse des bis-énaminocétones 108 , 109 , 110 et 111	130
Figure 142. Synthèse de porphyrines substituées par des alcynes à longue chaîne aliphatique en <i>meso</i>	131
Figure 143. Synthèse de la 5,15-dibromoporphyrine 112	131
Figure 144. Synthèse d'une porphyrine substituée par deux groupements <i>p</i> -octadodécynylphényle.	132
Figure 145. Représentation schématique des atropoisomères $\alpha\alpha$ et $\alpha\beta$	133
Figure 146. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétones centro- 108 et non-centro-symétrique 111	134

Figure 147. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétones portant les groupements <i>p</i> -dodécylphényle 108 ou <i>p</i> -dodécylphényle 109	135
Figure 148. Comparaison des spectres RMN ^1H des bis-énaminocétones portant des chaînes alkyles C_{12} 109 ou C_{18} 110	136
Figure 149. Comparaison des spectres d'absorption électronique des bis-énaminocétones 108 , 109 et 111	137
Figure 150. Comparaison des spectres d'absorption électronique des porphyrines de nickel(II) disubstituées.....	138
Figure 151. Structure RX obtenue pour la porphyrine substituée en <i>meso</i> par un groupement hexynyle.....	138
Figure 152. Structure RX obtenue pour la porphyrine 99	139
Figure 153. Images STM obtenues pour la bis-énaminocétone 110 après dépôt sur surface d'HOPG. Un agrandissement est présenté à droite.....	139
Figure 154. Images STM obtenues après rajout d'ions nickel(II) avec l'assemblage formé pour 110	140

II. Liste des tableaux

Tableau 1. Maxima d'absorption, band gap et différence des potentiels d'oxydation des dimères I-22a , I-22b , I-23 et I-24	26
Tableau 2. Propriétés électroniques des énamino-cétones synthétisées au laboratoire.	39
Tableau 3. Temps de vie de fluorescence des différentes porphyrines dans les homodimères et la dyade reliés par du palladium(II).	40
Tableau 4. Maxima d'absorption des dimères portant les groupements 4- <i>tert</i> butylphényle 48	48
Tableau 5. Maxima d'absorption des dimères portant les groupements 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle.	48
Tableau 6. Potentiels mesurés pour les espèces portant le groupement 4- <i>tert</i> butylphényle exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc^+ . Le nombre d'électrons échangés est donné entre parenthèses.	50
Tableau 7. Différences de potentiels associées au dimères comportant les groupements 4- <i>tert</i> butylphényle.....	50
Tableau 8. Potentiels mesurés pour les dimères comportant le groupement 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc^+ . Le nombre d'électrons échangés est donné entre parenthèses.....	51

Tableau 9. Différences de potentiels associés aux dimères comportant le groupement 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> butylphényle.....	51
Tableau 10. Déplacement chimique en ppm des signaux NH et CH et CH ₃ du groupement acétylacétonate dans les monomères complexés -M(acac).....	65
Tableau 11. Maxima d'absorption des porphyrines complexées en périphérie avec du palladium(II).	66
Tableau 12. Maxima d'absorption des porphyrines complexées en périphérie avec du platine(II)..	66
Tableau 13. Maxima d'absorption des bandes de Soret et des bandes Q des porphyrines 45a-b et 46a-b	69
Tableau 14. Potentiels électrochimiques mesurés pour les porphyrines complexées en périphérie - M(acac) exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc ⁺ et band gap déterminé d'après les spectres d'absorption.	70
Tableau 15. Maxima d'absorption des homodimères 13 et 47 et de la dyade 48	74
Tableau 16. Maxima d'absorption des homodimères 14 et 49 et de la dyade 50	74
Tableau 17. Temps de vie de fluorescence des différentes porphyrines dans les homodimères et les dyades liés par du platine(II).....	76
Tableau 18. Comparaison des taux de transfert d'énergie ($k_{ET} = (1/\tau)-(1/\tau^0)$) avec le taux de participation des orbitales d du métal dans l'orbitale HOMO des dyades.....	76
Tableau 19. Composés obtenus à travers la réaction vue en Fig. 98 et leurs rendements de formation.....	91
Tableau 20. Rendements obtenus pour la formation des différents tétramères homo- et hétérométalliques (^a Réaction avec de la triéthylamine à chaud ou avec ^b LiN(Si(Me) ₃) ₂ à température ambiante).....	92
Tableau 21. Paramètre de longueur « a » déterminé pour un monomère, un dimère, un trimère et un tétramère de porphyrines et volume estimé (paramètres b et c fixes de 15,2 et 6,5 Å).	98
Tableau 22. Coefficients de diffusions trouvés pour les différents assemblages exprimés en m ² .s ⁻¹	99
Tableau 23. Maxima d'absorption relevés dans les assemblages de porphyrines de palladium(II).	104
Tableau 24. Maxima d'absorption relevés dans les assemblages de porphyrines de nickel(II).....	105
Tableau 25. Maxima d'absorption des dimères 63 , 65 , 67 et 69	105
Tableau 26. Maxima d'absorption des trimères 68 et 70 et tétramères 73 et 74 hétérométalliques.	107
Tableau 27. Différence entre les maxima d'absorption entre les assemblages contenant deux unités difonctionnalisés et ceux n'en comportant qu'une.	108

Tableau 28. Maxima d'émission et d'excitation mesurés pour les différents assemblages, exprimés en nm. Les spectres d'émission sont mesurés par excitation dans les bandes de Soret des unités mono- ou difonctionnalisées et les spectres d'excitation sur les différents pics d'émission.	115
Tableau 29. Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimés en Volt par rapport au couple Fc/Fc ⁺ . Le nombre d'électrons échangés est indiqué entre parenthèses.	116
Tableau 30. Maxima d'absorption des bis-énaminocétones 108 , 109 et 111	136
Tableau 31. Maxima d'absorption des porphyrines de nickel(II) disubstituées.	137

III. Publications et communications

Publications :

- H. Dekkiche, Y. Kikkawa, L. Karmazin, C. Jeandon and R. Ruppert, « Synthesis of porphyrins bearing alkynyl- or arylalkynyl-meso-groups », *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2016**, 20, 292-301.
- H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, R. Ruppert and P. D. Harvey, « Metal linkage effects on ultrafast energy transfer », *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10484-10493.
- H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, P. D. Harvey and R. Ruppert, « Ultrafast singlet energy transfer in porphyrin dyads », *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10329-10336.

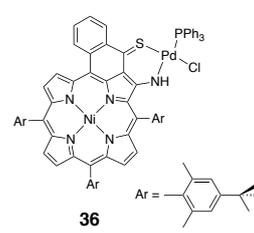
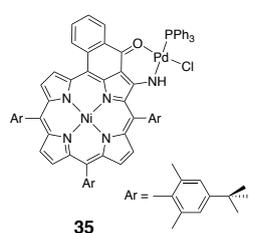
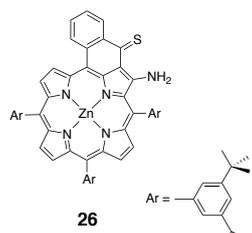
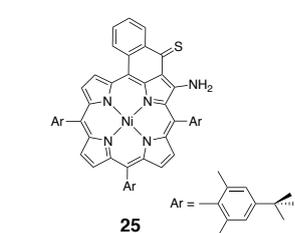
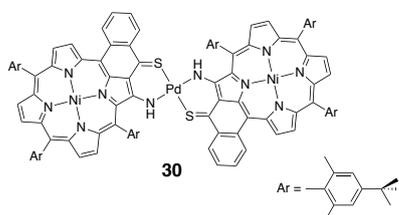
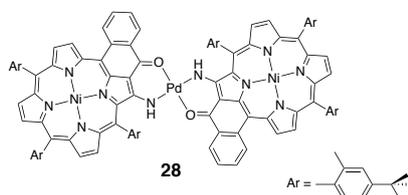
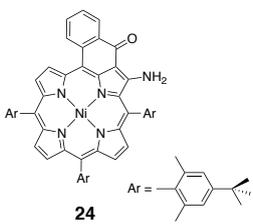
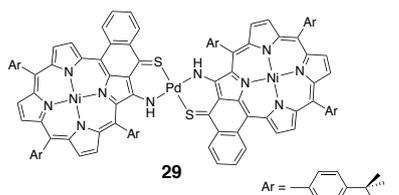
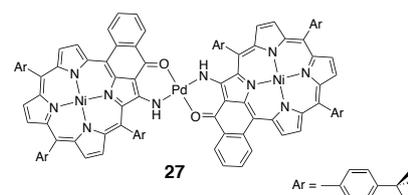
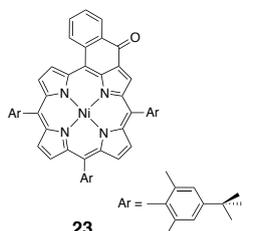
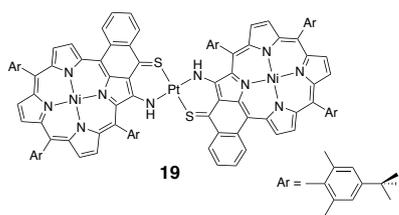
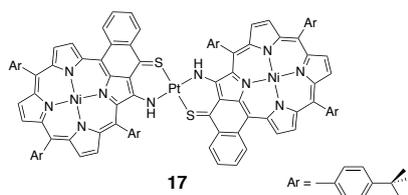
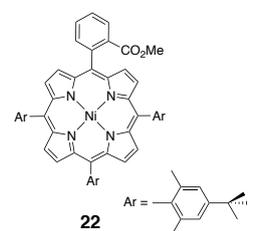
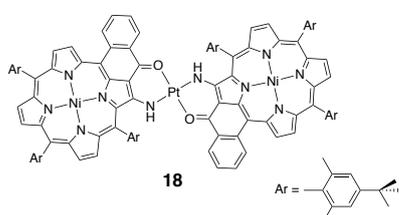
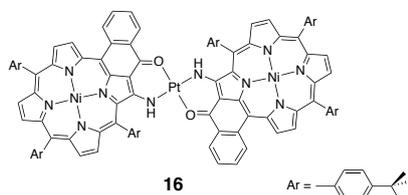
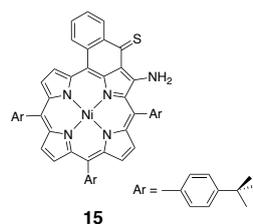
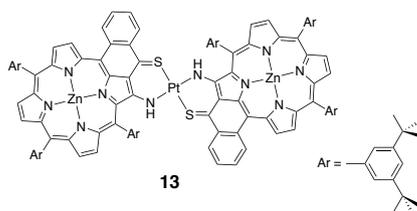
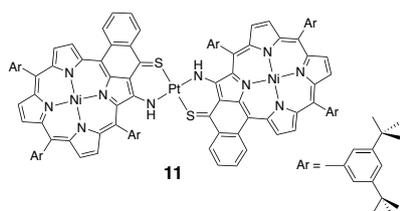
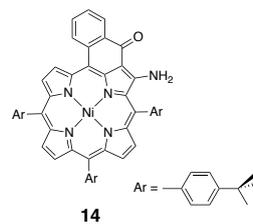
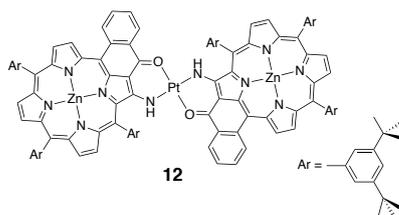
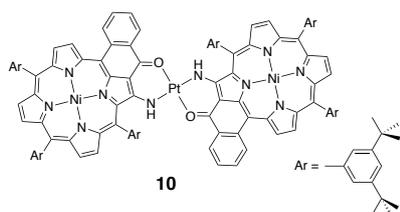
Présentations orales :

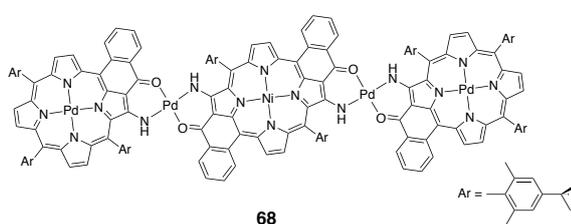
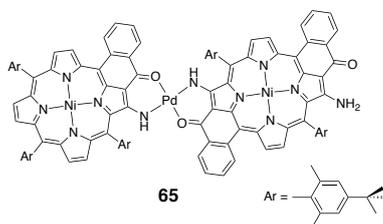
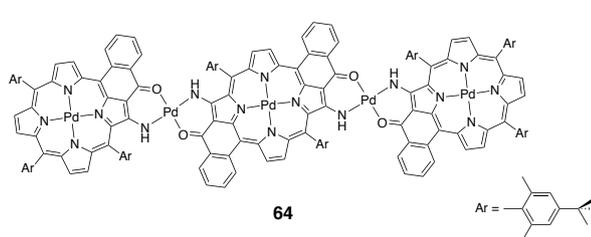
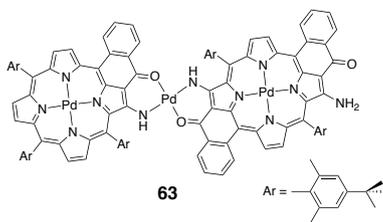
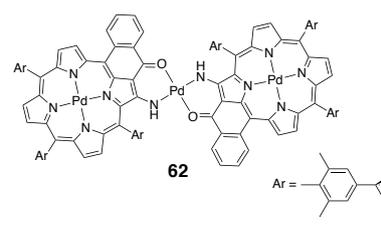
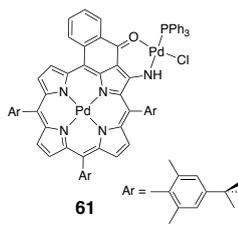
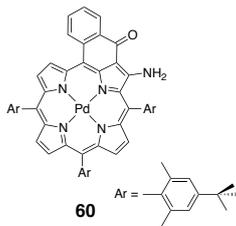
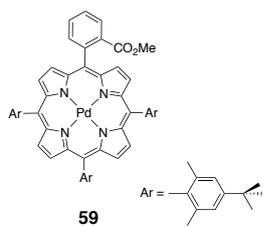
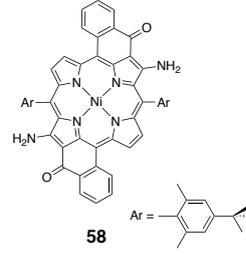
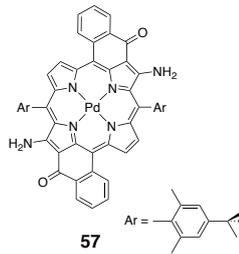
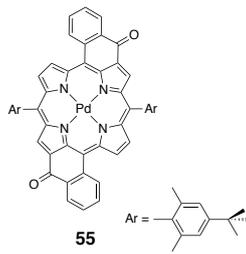
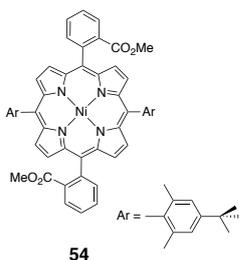
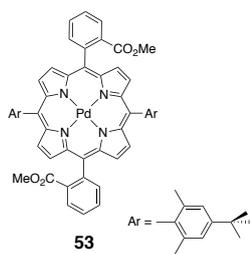
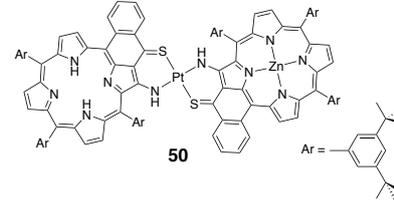
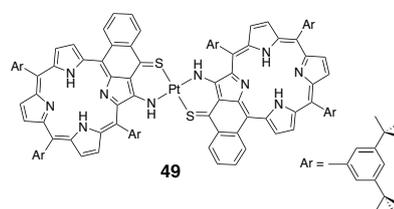
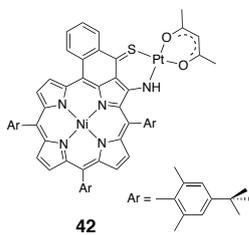
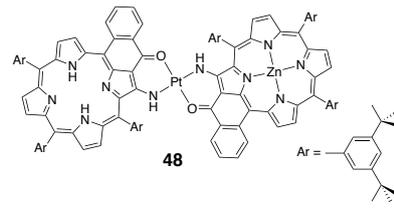
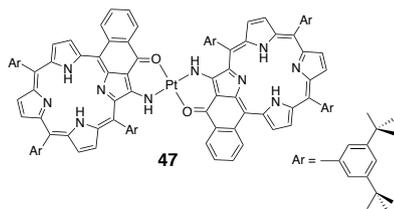
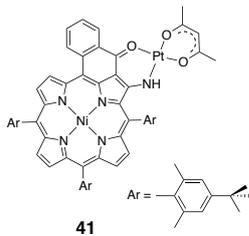
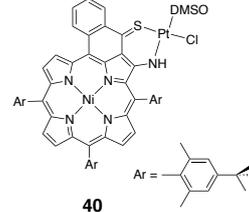
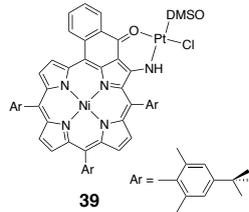
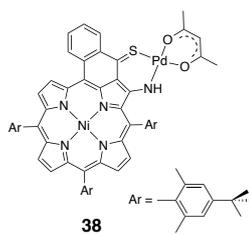
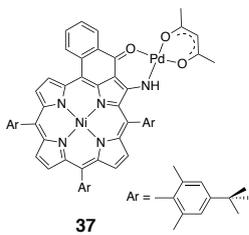
- « Ultrafast energy transfer in bisporphyrin dyads ». Mini-Symposium Hokkaido-Strasbourg joint meeting (14-15/03/16, Strasbourg), journée des doctorants (02/11/16, Strasbourg)
- « Ultrafast energy transfer ». GECOM 2016 (16-20/05/16, Obernai)
- « Electronic interactions in Pd(II)- or Pt(II)-linked bisporphyrin dimers and dyads ». Mini-Symposium Osaka-Strasbourg (11-12/05/17, Strasbourg)
- « Electronic interactions in transition metal linked oligoporphyrins ». ISMEC 2017 (11-15/06/17, Dijon)
- « Ultrafast energy transfer in bis-porphyrin dyads ». Workshop « Molecular technology » (28-30/06/17, Strasbourg)

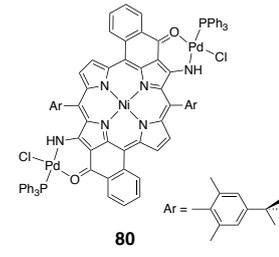
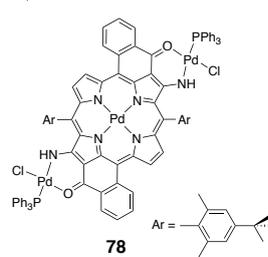
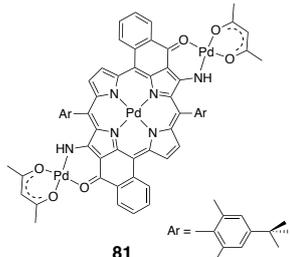
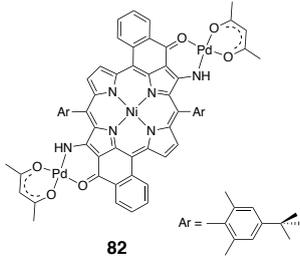
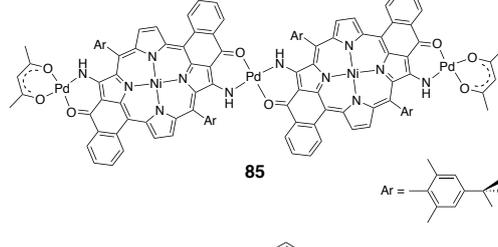
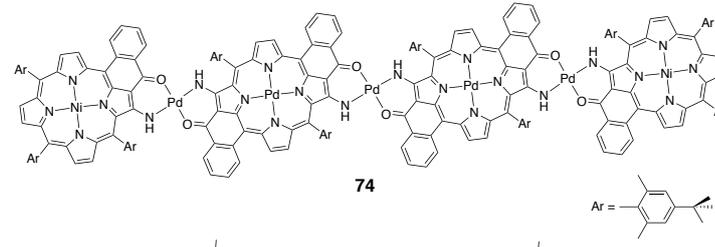
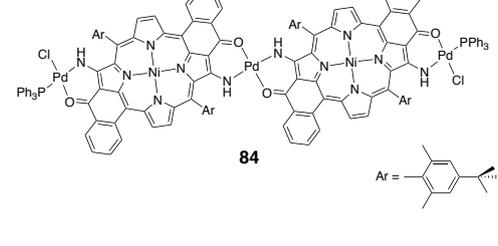
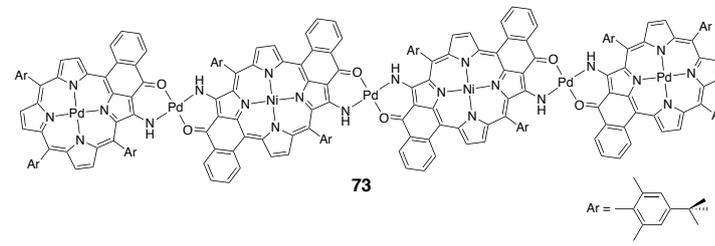
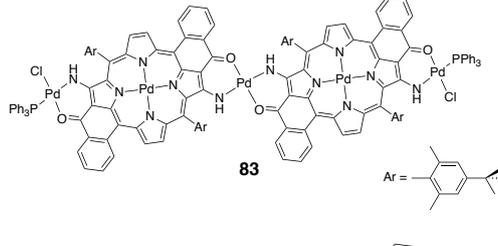
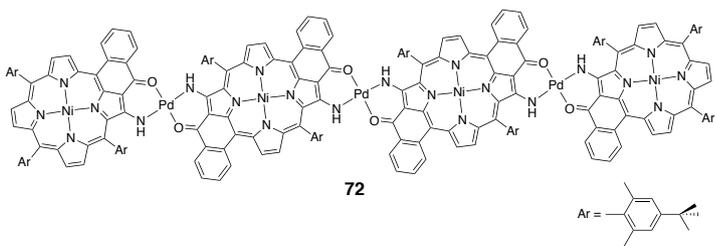
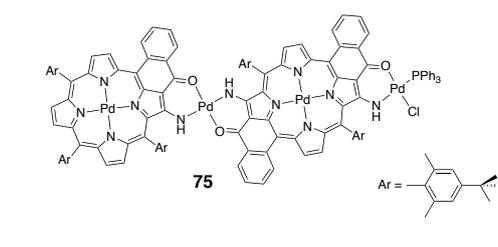
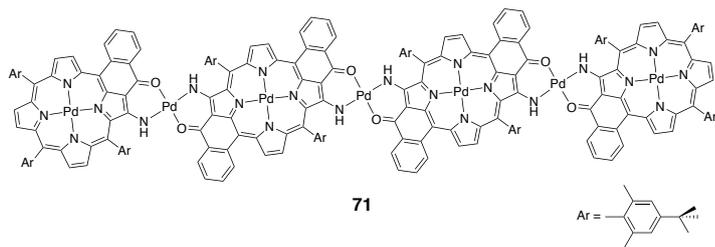
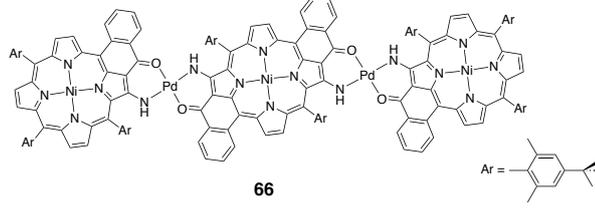
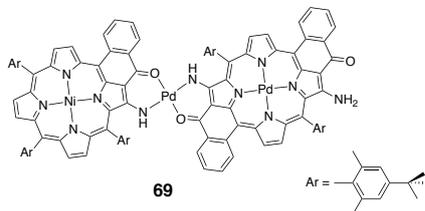
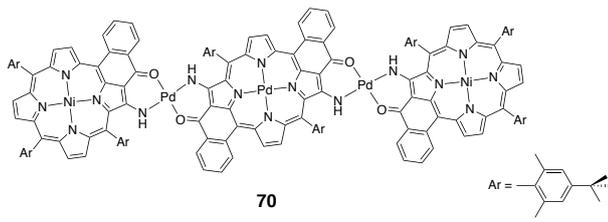
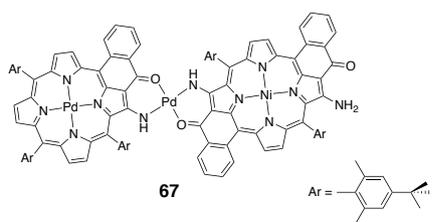
Présentations par affiche :

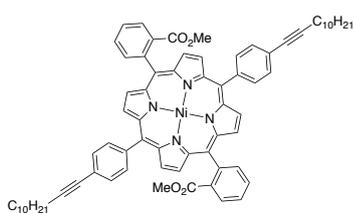
- « Ultrafast energy transfer in bisporphyrin dyads ». H. Dekkiche, R. Ruppert, L. Ruhlmann, S. Richeter, A. Langlois, P.-L. Karsenti et P. D. Harvey. ISMSC 2015 (28/06 - 02/07/15, Strasbourg)
- « Ultrafast energy transfer in bis-porphyrin dyads ». H. Dekkiche, R. Ruppert, L. Ruhlmann, S. Richeter, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti et P. D. Harvey. ICPP 2016 (03-08/07/17, Nanjing, Chine) et ICP 2017 (16-21/07/17, Strasbourg)

IV. Récapitulatif des molécules

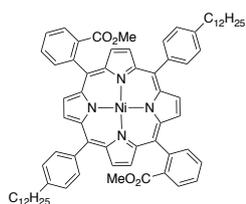




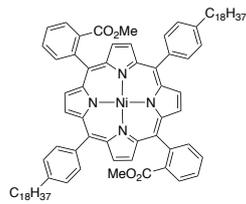




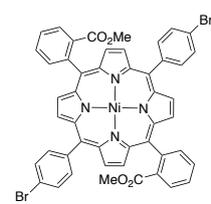
94



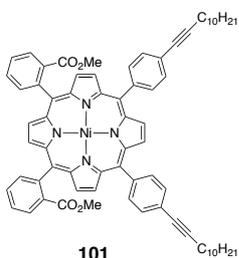
95



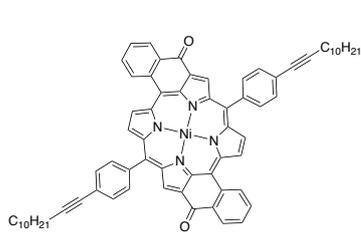
96



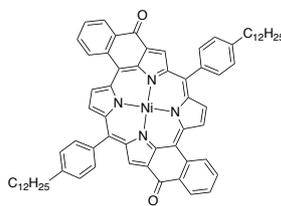
97



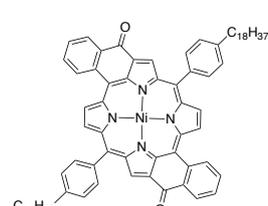
101



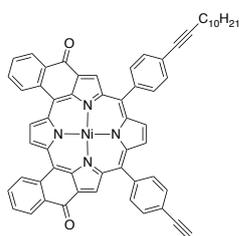
102



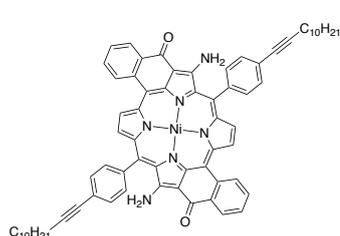
103



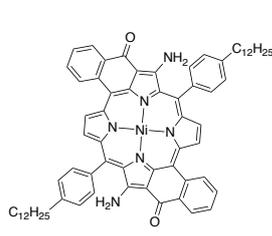
104



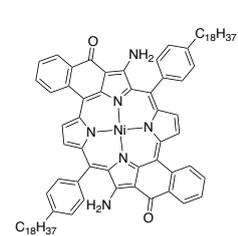
105



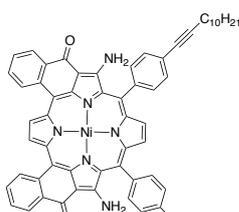
108



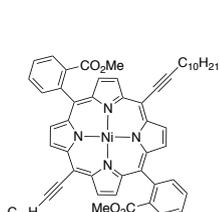
109



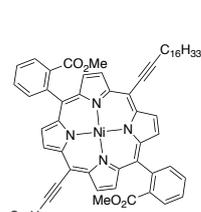
110



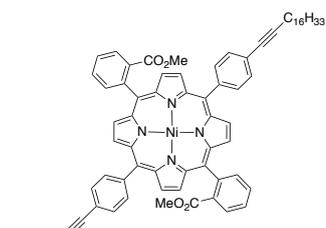
111



113



114



116

Synthèse d'oligomères de porphyrines reliées par liaison de coordination et études de leurs propriétés physico-chimiques

Résumé

L'objectif de cette thèse a été de synthétiser et de caractériser des assemblages linéaires de porphyrines reliées par des ions métalliques. Par réaction de porphyrines possédant un site de coordination externe avec des ions platine(II), des nouveaux homodimères et de nouvelles dyades ont pu être obtenus. Les mesures photochimiques et électrochimiques de ces composés ont alors permis de mettre en évidence un accroissement des interactions électroniques entre les sous-unités par rapport aux systèmes reliés par du palladium(II). Des transferts d'énergie ultra-rapides ont notamment été mis en évidence. Une série de monomères de porphyrines métallées en périphérie avec du palladium(II) ou du platine(II) ont ensuite été préparées. Pour ces molécules, les propriétés électroniques varient très peu en modifiant le complexe porté par la porphyrine. Des assemblages incorporant une unité porphyrinique difonctionnalisées ont ensuite été développés. La méthodologie utilisée a permis d'accéder à des trimères et des tétramères en solution comportant des porphyrines de nickel(II) ou de palladium(II). L'étude physico-chimique de ces composés a montré que les porphyrines interagissaient peu à travers les ions métalliques connecteurs. Enfin, des porphyrines difonctionnalisées comportant de longues chaînes alkyles ont été préparées. Comme cela a été vu grâce à la STM, certaines de ces molécules peuvent s'auto-assembler sur surface de graphite (HOPG) et ont permis de former des oligomères en présence d'ions métalliques.

Mots-clefs : porphyrine, complexe de coordination, chimie supramoléculaire, photochimie, électrochimie, transfert d'énergie, études STM

Résumé en anglais

The goal of this thesis was to synthesize and characterize linear porphyrins assemblies linked by metal ions. The reaction of porphyrins bearing an external coordination group with platinum(II) ions led to the formation of new homodimers and new dyads. Electrochemical measurements demonstrated an increase in the electronic communication between the two subunits of the Pt-linked dimers compared to Pd-linked systems. In addition, an ultrafast energy transfer between the subunits was observed in the new dyads. Porphyrin monomers metalated at their periphery with palladium(II) and platinum(II) complexes were also prepared. Trimers and tetramers were obtained by reacting porphyrins with various external coordination sites with metal ions. With porphyrins bearing additional long alkyl chains, self assembly at the solid/liquid interface was also studied by STM. In particular, addition of metal ions to these self-assembled systems on HOPG led to linear porphyrin arrays.

Keywords : porphyrin, coordination complexes, supramolecular chemistry, photochemistry, electrochemistry, energy transfer, STM studies