

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE présentée par :
Raphaël LAMARE

soutenue le : **26 novembre 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline / Spécialité : Chimie

**Multi-porphyrines et interactions avec des
polyoxométallates**

THÈSE dirigée par :

M. RUHLMANN Laurent
M. WEISS Jean

Professeur, Université de Strasbourg
Directeur de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme. GRIMAUD Laurence
M. HASENKNOPF Bernold

Directrice de recherche, ENS Paris
Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6

Membre invité :

M. RUPPERT Romain

Chargé de recherche, Université de Strasbourg

À mon grand-père et Julie,

Remerciements

Je remercie la directrice de recherche **Dr. Laurence Grimaud** et le professeur **Bernold Hasenknopf** pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

FCR-Région Grand Est, il aurait été impossible de réaliser ce travail sans le financement apporté par la FRC et la Région Grand Est.

Jean, que dire à part un GRAND MERCI !!! Il est tout simplement difficile d'imaginer un meilleur chef. Ton naturel, ta bonne humeur, ton optimisme, ton rire singulier et ta générosité ont été un moteur à mon épanouissement personnel et scientifique. Ton (mon) bureau a toujours été ouvert pour des questions ou des problèmes et cela s'est systématiquement terminé avec des blagues ou des jeux de mots bancals. Je dois également respecter les traditions : merci de m'avoir accueilli au sein de ton équipe et du labo.

Romain, vous m'avez toujours fait comprendre que vous n'étiez pas mon chef, mais votre encadrement pendant ces trois ans n'a jamais été en adéquation avec vos dires. Je vous remercie d'avoir su m'aider à surmonter les difficultés et su me faire progresser. Comme vous aimez le dire, une thèse se juge au pot de thèse... Je ne sais donc pas quoi penser de ma thèse... Ce fut un grand plaisir d'avoir pu travailler à vos côtés. J'aimerais également souligner votre grande générosité.

Laurent, je vous remercie de m'avoir fait confiance pour ce projet. Malgré mes lacunes en électrochimie, vous m'avez guidé et accompagné tout au long de ces trois années. Merci pour votre patience et votre disponibilité qui ont été mises à rude épreuve par moment.

Jennifer, je ne suis pas le premier ni le dernier à te dire, mais tu es un peu la « maman » du labo. Merci beaucoup pour ta gentillesse et ton aide précieuse pour l'anglais. Je te remercie également pour ton inépuisable bonne humeur malgré le grand nombre de rappels à l'ordre (surtout pour la blouse). Tu y es pour beaucoup si le labo CLAC est un labo aussi exceptionnel.

Christophe, merci de m'avoir fait confiance pendant ces trois années pour essayer de tirer quelque chose des L1, ce fut très formateur. Tu as toujours été disponible entre deux réunions pour parler d'enseignements, synthèse, moto ou simplement pour blaguer. Un grand merci à toi qui a remis les plombs que j'avais fait sauter le premier jour de manip sans passer par le service sécurité. Je pense que je vais me rappeler toute ma vie de ta blague sur le chameau.

Jean-Claude, arrivé en même temps au sein du CLAC, je vous ai découvert au fil de discussions très enrichissantes. Votre culture générale en chimie et de manière générale n'a d'égale que votre modestie. Vous devez avoir beaucoup de confiture chez vous car vous ne l'étalez jamais, malgré la qualité de cette dernière. Je vous remercie pour votre aide et vos conseils durant nos discussions vers 19h avant de partir du labo.

Mourad, je te remercie pour la discussion et les commentaires enrichissants que nous avons eus lors de ma mi-thèse. Je te remercie également pour l'aide que tu m'as apporté pour finaliser le projet. Merci pour ta pédagogie et la confiance que tu as su m'accorder.

Maxime, dit le « chieur » comme le dit tout le monde je t'ai supporté trois ans même huit ans. Bien que ton caractère soit à mille lieues du mien, nous avons su tisser une belle amitié autour de longues colonnes. Les chefs ont même essayé de nous séparer en me changeant de paillasse, en essayant de m'envoyer au Canada ou en t'envoyant aux USA, mais ta personnalité t'a fait revenir comme un boomerang. Finalement on s'est toujours retrouvé dans le même bureau comme quoi, notre constante d'affinité est bien plus grande que celles de nos complexes. Bonne chance pour la suite dans ton pays de cœur.

Vincent, toi le roi de la cyclisation j'espère tu arriveras à nous faire de belles porphyrines pas contentes (chirales). J'ai toujours trouvé bizarre qu'on fasse faire des trucs tordus au mec le moins tordu du labo. Tu as été une belle rencontre durant cette thèse et ça me fait plaisir d'avoir été ton collègue pendant deux ans. Tu as toujours eu de bons conseils et quel talent ou passion pour les orbitales. Tu as largement participé à la bonne ambiance au labo. J'espère que notre amitié va continuer et qu'elle ne se racémisera pas aussi vite que tes porphyrines.

Jing, thank you for all the nice things you brought from China and good luck for the future. See you.

Jordan, toujours la bonne humeur, avec ton français assez particulier pour quelqu'un qui vient de « Nouveau château ». C'est une belle rencontre et j'ai beaucoup apprécié l'encadrement des TP avec toi. Courage pour la EPR.

Jean, alias « Jean Muscu » je te remercie pour tes magnifiques shorts l'été. Tu es un bosseur, pas trop têtu, et ça à l'air de porter ces fruits. Courage avec ta chimie (spéciale).

Les anciens du CLAC : **Hervé**, merci d'avoir été là au début de thèse pour mes mille questions que je n'osais pas encore poser aux chefs. **Mary-Ambre**, merci beaucoup pour tellement de choses, mais surtout pour ton petit message avant ma mi-thèse. **Jimmy**, merci pour les deux années passées ensemble. **Agnese**, merci pour ta bonne humeur à l'Italienne et pour ton expertise en photochimie.

Autres collaborateurs : **Corinne Boudon**, merci pour l'aide que tu m'as apportée en électrochimie. **Gilles Ulrich**, merci pour les mesures de temps de vie réalisées ensemble. La RMN, **Lionel**, **Bruno** et **Maurice** merci beaucoup pour votre disponibilité et votre efficacité. Je remercie le service RX (**Corinne** et **Lydia**), le service d'analyse élémentaire (**Noémie** et **Martine**), le service de masse (**Stéphanie**) et merci aussi à **Nathalie** d'avoir obtenu une structure avec des cristaux qui n'étaient pas parfaits. J'aimerais remercier également le **Pr. Marine Desage El-Murr** pour la discussion et les commentaires enrichissants lors de ma mi-thèse. Je n'oublie pas les nombreux étudiants qui sont passés par le CLAC.

J'aimerais également remercier l'équipe du LASYROC où j'ai effectué mes deux stages de Master, tout particulièrement : **Valérie**, **Wimmer**, **Aurélien**, **Fatih** et **Patrick**.

Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé durant ces trois années, sans qui tout cela n'aurait pas été pareil : **Berthaud**, **Corentin**, **Thibault**, **Morane**, **Florian**, **Seb**, **Ryan**, **Robin** et **Damien**. Également mes amis d'enfance « **le groupe des dix** » et tous ceux que j'ai oublié de remercier.

Juline, je te remercie pour tout ce que tu m'as apporté durant ces deux années. Tu as toujours su être là pour moi, dans les bons moments comme les mauvais. J'espère que la période de rédaction n'as pas été top difficile pour toi et en espérant que ça ne t'a pas trop rappelé la tienne. Merci pour tout.

Mes parents, je n'ai pas de mots pour vous dire à quel point je suis reconnaissant envers vous. Aujourd'hui je suis devenu cette personne en partie grâce à vous, à votre soutien, à ce que vous m'avez apporté. Aucun merci ne saura jamais exprimer ma gratitude. Vous avez construit ce que je suis, une part de la réussite de ce projet vous revient.

Ma famille, pour finir j'aimerais remercier toute ma famille, sans qui rien de tout ça n'aurait été possible. On dit souvent qu'on ne choisit pas sa famille et je pense que c'est pour ça que la mienne est aussi formidable.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	1
INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	3
<i>I. Généralités.....</i>	<i>3</i>
<i>I. 1. Structure et origines des porphyrines.....</i>	<i>3</i>
<i>I.2 Propriétés physico-chimiques des porphyrines.....</i>	<i>4</i>
<i>I.2.a) Absorption UV-Visible</i>	<i>4</i>
<i>I.2.b) Electrochimie</i>	<i>6</i>
<i>I.2.c) Émission.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.d) Spectroscopie RMN ¹H d'une porphyrine</i>	<i>7</i>
<i>I. 2. Les polyoxométallates</i>	<i>7</i>
<i>I. 2. a) Généralités</i>	<i>7</i>
<i>I. 2. b) Les polyoxométallates et leurs architectures.....</i>	<i>8</i>
<i>I. 2. c) Synthèse des polyoxométallates</i>	<i>9</i>
<i>II. Les POMs et les applications photovoltaïques.....</i>	<i>10</i>
<i>II.1. Contexte socio-économique : l'énergie photovoltaïque</i>	<i>10</i>
<i>II.2. Problématique des POMs en photovoltaïque</i>	<i>11</i>
<i>II. 4. Système donneur-accepteur.....</i>	<i>13</i>
<i>II.4. a) Principe.....</i>	<i>13</i>
<i>II.4. b) Porphyrine dans des assemblages donneur-accepteur.....</i>	<i>14</i>
<i>III. Les assemblages POM-porphyrines</i>	<i>15</i>
<i>III. 1. Hybrides de coordinations.....</i>	<i>15</i>
<i>III. 2. Hybrides covalents.....</i>	<i>19</i>
<i>III. 3. Hybrides électrostatiques.....</i>	<i>23</i>
<i>III. 4. Hybrides par modification d'électrode</i>	<i>25</i>
<i>III. 5. Réseaux porphyrines métaux : porphyrin metal organic frameworks (PMOFs)</i>	<i>27</i>
<i>III. 6. Copolymères hybrides</i>	<i>28</i>
<i>IV. Définition des objectifs</i>	<i>32</i>
CHAPITRE 2 : VERS LA FORMATION DE SYSTEMES DIMERIQUES PAR OXYDATION	33
<i>I. Origines du projet</i>	<i>33</i>
<i>II. Synthèses et études des monomères</i>	<i>34</i>
<i>II.1 Synthèse des briques de bases</i>	<i>34</i>
<i>II.1.a) Synthèse des ligands bispyridiniques.....</i>	<i>34</i>
<i>II.1.b) Synthèse des porphyrines</i>	<i>35</i>
<i>II.1.c) Caractérisation électrochimique des porphyrines.....</i>	<i>36</i>

II.2 Étude préliminaire de l'étape clé : réactivité des radicaux cations porphyriniques	36
II.2.a) Mécanismes	36
II.3. Étude de la formation du radical cation	40
II.4. Optimisation de la réaction	41
II.4.a) Condition de la réaction avant l'optimisation	41
II.4.b) Optimisation du solvant	42
II.4.c) Optimisation de la base	42
II.4.d) Optimisation du temps de réaction	43
II.4.e) Optimisation de l'oxydant	43
II.4.f) Optimisation de la concentration de l'oxydant	44
II.4.g) Conclusion sur l'optimisation	45
II.4.h) Structure radiocristallographique de Ni ²⁺	46
III. Perspective : synthèse d'un dimère de porphyrine	48
III.1. Formation du dimère	48
III.2. Étude de la réactivité des monomères	48
IV. Conclusion	49
CHAPITRE 3 : FORMATION DE RECEPTEURS BIS-PORPHYRINES PAR N-ALKYLATION	50
I. Rappel des objectifs	50
II. Précurseurs	51
I.1. Synthèse des porphyrines	51
I.2. Synthèse de la diazaporphyrine	53
I.3. Étude de la réactivité des atomes d'azotes	54
II. Formation des dimères de porphyrines	56
II.1. Études préliminaires	56
II.2. Formation par étape	56
II.2.a) Synthèses des monomères	56
II.2.b) Études électrochimiques	57
II.3. Synthèse des dimères	60
III. Caractérisation des dimères de porphyrines	62
III.1. Caractérisation par spectroscopie RMN	62
III.2. Caractérisation par électrochimie	62
IV. Formation de dimère avec un motif espaceur imidazolium	65
IV.1. Contexte	65
IV.2. Synthèse	66
IV.2.a) Synthèse du précurseur	66

IV.2.b) Synthèse des monomères.....	67
IV.2.c) Synthèse des dimères.....	67
V. Conclusion.....	68
VI. Perspectives.....	69
CHAPITRE 4 : VERS LA FORMATION DES DIMERES CYCLIQUES.....	70
<i>I. Rappel des objectifs.....</i>	<i>70</i>
<i>II. Synthèse et étude de la diazaporphyrine.....</i>	<i>72</i>
<i>II.1. Synthèse des précurseurs.....</i>	<i>72</i>
<i>II.2. Structure cristallographique.....</i>	<i>75</i>
<i>II.3. Formation de la diazaporphyrine.....</i>	<i>77</i>
<i>III. Conclusion.....</i>	<i>78</i>
<i>IV. Perspectives.....</i>	<i>78</i>
CHAPITRE 5 : INCLUSION D'UN POM LINDQVIST DANS DES DIMERES DE PORPHYRINES EN SOLUTION.....	80
<i>I. Molécules étudiées.....</i>	<i>80</i>
<i>I.1. Contexte.....</i>	<i>80</i>
<i>I.2. Synthèse et caractérisation du POM de type [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂.....</i>	<i>81</i>
1.2.a) Synthèse du POM.....	81
1.2.b) Caractérisation du POM.....	82
<i>II. Détection de l'insertion par piégeage d'émission.....</i>	<i>82</i>
<i>II.1. Principe.....</i>	<i>82</i>
<i>II.2. Etude des monomères et dimères en fluorescence.....</i>	<i>85</i>
<i>II.3. Etude du temps de vie du dimère 43.....</i>	<i>93</i>
<i>II.4. L'étude du dimère 43 en UV-visible.....</i>	<i>95</i>
<i>II.4. L'étude du dimère 43 et [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂ en électrochimie.....</i>	<i>97</i>
<i>III. Conclusion.....</i>	<i>99</i>
<i>V. Perspectives.....</i>	<i>99</i>
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	101
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	103
EXPERIMENTAL SECTION.....	109
<i>X-Ray Crystallographic Data.....</i>	<i>141</i>
<i>Supporting Information.....</i>	<i>143</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>149</i>

LISTE DES FIGURES	150
LISTE DES TABLEAUX	154
RECAPITULATIF DES MOLECULES.....	155
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	156

LISTE DES ABREVIATIONS

Note : Dans l'ensemble du manuscrit, les termes de monomères, dimères, trimères sont utilisés pour désigner des molécules comportant une, deux ou trois porphyrines

acac : Acétylacétonate

Ar : Aryle

AcOEt : Acétate d'éthyle

BF₃•Et₂O : Trifluorure de bore étherate

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CDCl₃ : Chloforme deutéré

CH₃CN : Acétonitrile

DCE : 1,2-dichloroéthane

DCM : Dichlorométhane

DDQ : 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

DIPEA : *N,N*-Diisopropylethylamine

DMF : *N,N*-Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

ε : Coefficient d'extinction molaire

e⁻ : électron

E_{ox}/E_{red} : Potentiel d'oxydation/de réduction

ESI-TOF : Electrospray ionisation-mass spectroscopy - Time of flight

Et₂O : Ether diéthylique

TE : Transfert d'énergie

te : Transfert d'électron

Fc : Ferrocène

HR-MS : Spectrométrie de masse haute résolution

λ : Longueur d'onde

Me : Méthyle

NBS : *N*-bromosuccinimide

NCS : *N*-chlorosuccinimide

NHC : Carbène *N*-hétérocyclique

nm : Nanomètre

Ph : Phényle

OAc : Groupement acétate

OEP : Octaéthylporphyrine

quant. : Quantitatif

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RX : Radiocristallographie des rayons X

t.a : Température ambiante (Room Temperature)

TBAPF₆ : Tetrabutylammonium hexafluorophosphate

TCQ : Tetrachloro-1,4-benzoquinone

TFA : Trifluoroacetic acid

THF : TétraHydroFurane

TPP : TétraPhénylPorphyrine

UV : Ultraviolet

V : Volt

INTRODUCTION GENERALE

Bien que les porphyrines et les PolyOxoMétallates (POM) aient été principalement étudiés séparément pour des applications telles que le photovoltaïque et l'élaboration de matériaux supramoléculaires, les études qui combinent à la fois des porphyrines et des POMs sont plus rares. Il existe toutefois dans la littérature des exemples d'associations entre des porphyrines et des POMs faisant appel à des modes de liaison variés de type covalent, de coordination ou encore électrostatique.

Plus particulièrement, au sein du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide du Pr. Laurent RUHLMANN, le potentiel de ces systèmes a été démontré d'un point de vue photo-catalytique grâce à la formation de copolymères à base de porphyrines et de POMs avec des espaceurs dipyridinium ou viologènes. Ces polymères ont montré que la génération de photo-courant par irradiation de la porphyrine dans le domaine du visible était possible en présence d'un médiateur redox réversible tel que I_3^-/I^- . L'excitation est suivie de processus de transferts d'électrons en cascade entre la porphyrine excitée (bon donneur d'électron), le pyridinium ou le viologène (bon accepteur d'électron) et le POM (excellent accepteur d'électron). Cependant, la limite de ces travaux est la caractérisation à l'échelle moléculaire de ces polymères ainsi que le contrôle structural sur la formation de ces derniers.

Les travaux de cette thèse ont pour objectifs la préparation et l'étude à l'échelle moléculaire d'architectures similaires à celles des copolymères. Ces travaux permettront de caractériser des entités discrètes de manière plus précise et apporteront des informations complémentaires sur l'association porphyrines/polyoxométallates. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'extension de travaux précédents afin de mieux comprendre le système et d'apporter de nouvelles informations pour optimiser les systèmes déjà existants. Les différents hybrides POM-porphyrine qui ont été décrits dans la littérature seront discutés dans un premier chapitre. Le second chapitre sera axé vers la formation de dimères cationiques par réaction d'oxydation. La synthèse et la caractérisation de dimères obtenus par réaction de *N*-alkylation seront discutées dans le chapitre 3. La formation de dimères cycliques sera abordée dans le chapitre 4 et le dernier chapitre concernera la formation de composés d'inclusion des polyoxométallates dans les dimères de porphyrines en solution.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

I. Généralités

I. 1. Structure et origines des porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles organiques composés de quatre pyrroles modifiés reliés par des ponts CH. Elles possèdent 22 électrons π dont 18 électrons π sont engagés dans l'aromaticité de la porphyrine. Une conséquence de l'existence de ce large système conjugué est une absorption intense dans de nombreuses régions du spectre UV-visible. Les porphyrines possèdent trois différentes positions : *meso* (5, 10, 15, 20), β -pyrrolique (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18) et α -pyrrolique (1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19). Elles peuvent être fonctionnalisées en position *meso* ou β -pyrrolique ce qui donne une grande possibilité de modification de la périphérie des porphyrines. Les quatre atomes d'azote forment un site coordinant et de nombreux ions métalliques peuvent y être insérés. Dans ce cas de figure, la porphyrine devient une métallo-porphyrine. Sous sa forme native, la porphyrine s'appellera « base libre ». La nomenclature indiquée Figure 1 est utilisée pour décrire ces composés.^[1]

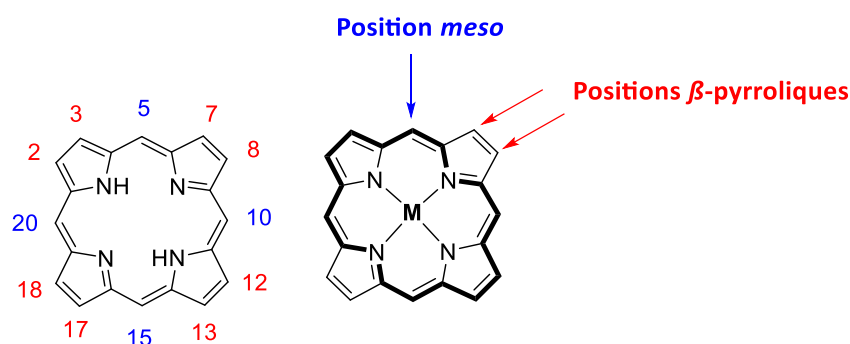


Figure 1 : Nomenclature et structure aromatique des porphyrines

Malgré leur aromaticité, les porphyrines et leurs analogues ne sont pas forcément planes. Les structures peuvent être déformées par les facteurs suivants :

- la présence d'un groupement encombrant en position *meso* et/ou β -pyrrolique.
- La présence ou la nature du cation métallique dans la cavité de la porphyrine
- La coordination d'un ligand sur le centre métallique de la porphyrine

- Des interactions intermoléculaires entre la porphyrine et son environnement

En 1987, Scheidt et Lee ont mis en évidence les différentes distorsions possibles pour les porphyrines schématisées Figure 2.^[2]

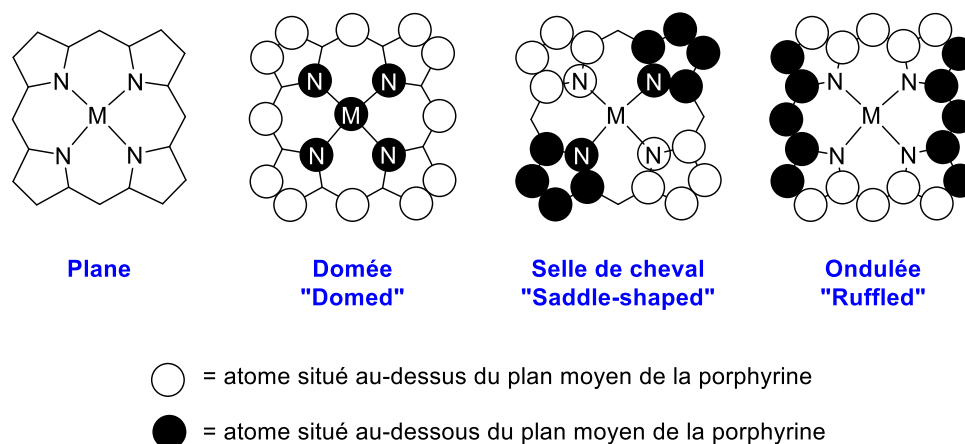


Figure 2 : Déformation possible des porphyrines et leurs analogues

1.2 Propriétés physico-chimiques des porphyrines

1.2.a) Absorption UV-Visible

Comme évoqué précédemment, les porphyrines sont des macrocycles aromatiques à 18 électrons π , ce qui leur confère un très grand pouvoir absorbant dans la région de l'UV-visible et plusieurs transitions électroniques sont observables. Typiquement, deux types de bandes de transition existent :

- La bande de Soret ou bande B : c'est une bande très intense qui correspond à une transition permise de l'état fondamentale (S_0) vers le deuxième état excité S_2 . La transition correspond à une transition π - π^* représenté en rouge dans la Figure 3. Son coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de $10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Les bandes Q : ces bandes sont dues à des transitions de l'état fondamental (S_0) vers le premier état excité S_1 et ses niveaux vibrationnels. La transition indiquée en bleu dans la Figure 3 correspond également à une transition π - π^* . Les coefficients d'extinction molaire pour ces transitions sont de l'ordre de 10^3 - $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bien que la bande de Soret soit très intense, sa localisation vers 450 nm fait que ce sont principalement les bandes Q qui sont responsables de la coloration intense de ces composés.

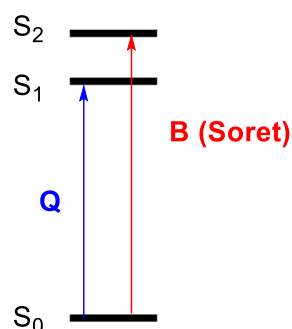


Figure 3 : Illustration des différentes transitions

Le nombre de transitions associé aux bandes Q des porphyrines dépend en partie de leur polarisation et donc de leur symétrie. Pour une porphyrine base libre de symétrie D_{2h} , ces transitions polarisées sont au nombre de quatre et pour une porphyrine métallée de symétrie D_{4h} , ces transitions polarisées sont au nombre de deux.

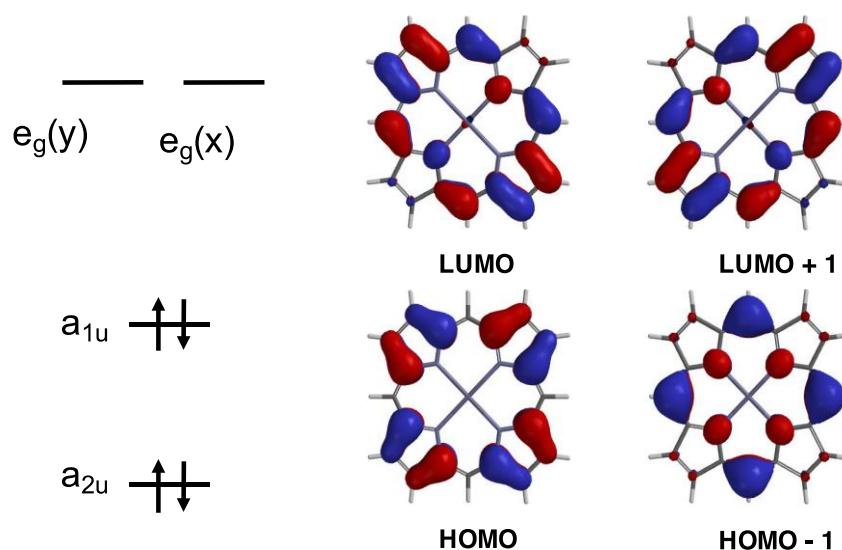


Figure 4 : Orbitales moléculaires frontières des porphyrines^[3,4]

Le modèle à quatre orbitales schématisé Figure 4 proposé par le groupe de Gouterman, est basé sur des considérations théoriques qui ont contribué à définir la nature électronique de ces transitions.^[3,4] Un mélange de transitions électroniques entre les orbitales de l'état fondamental (HOMO et HOMO-1) vers la LUMO, qui sont dégénérées, serait à l'origine des deux types de bandes d'absorption observés.

1.2.b) Électrochimie

En raison de l'aromaticité étendue des porphyrines, des espèces réduites ou oxydées relativement stables peuvent être formées lors de processus redox. Les réactions d'oxydation ou de réduction d'une porphyrine à la surface d'une électrode correspondent à des processus mono-électroniques successifs mettant en jeu les orbitales HOMO et LUMO. Ces réactions sont schématisées Figure 5.

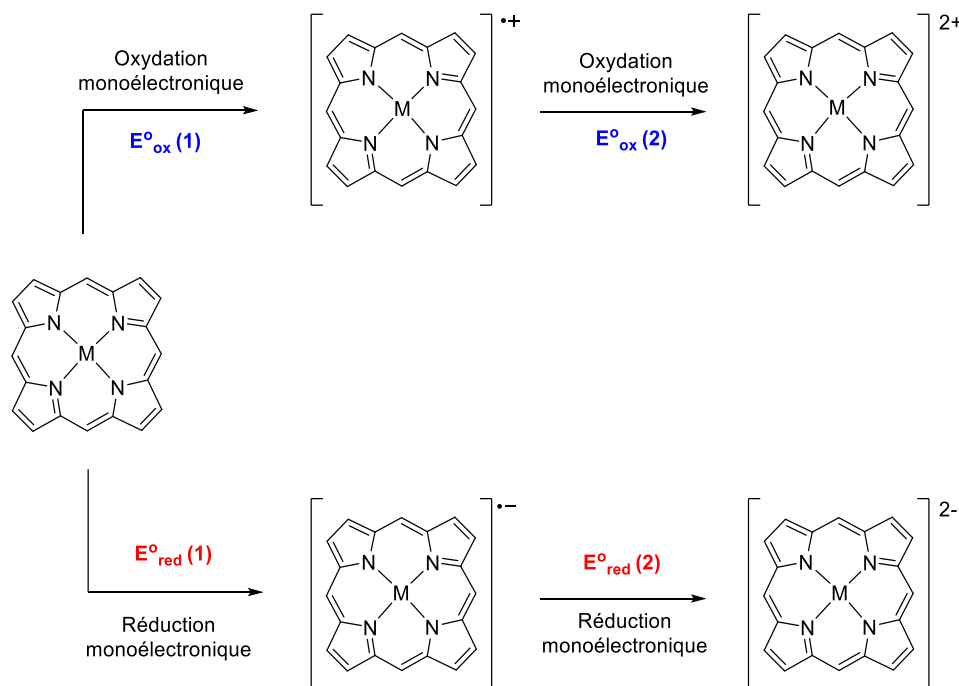


Figure 5 : Illustration des processus redox des porphyrines (les substituants en positions meso ou β -pyrroliques ont été omis pour plus de clarté)

1.2.c) Émission

Les porphyrines sont généralement très peu émissives. Les désactivations non radiatives sont fortement favorisées, en raison de la grande taille de ces molécules. À titre d'exemple, la *meso*-tétraphénylporphyrine de zinc possède une émission avec un faible déplacement de Stokes, un temps de vie de 3 ns et un rendement quantique de 0,04%.^[5] Pour les métalloporphyrines, une bande de phosphorescence peut également être observée en présence d'atomes lourds favorisant le couplage spin orbitale et les croisements inter-systèmes.^[6] Dans certains cas, des modifications de structure permettent à des dérivés porphyriniques de voir leurs propriétés émissives augmentées, comme en présence de fonctions alcynes en position *meso*.^[7]

1.2.d) Spectroscopie RMN ^1H d'une porphyrine

Il a été établi que la délocalisation électronique des électrons π au sein de la porphyrine génère un courant de cycle. Cette aromaticité a pour conséquence la création d'un champ local conique anisotrope de part et d'autre du plan de la porphyrine, comme décrit Figure 6. En spectroscopie RMN, les protons de la porphyrine présentent des déplacements chimiques non usuels en raison de la présence de ce cône d'anisotropie. Il s'en suit que les protons de cœur sont observés dans la zone de déplacements chimiques négatifs du spectre. Par opposition, les protons β -pyrroliques qui se situent en périphérie de la zone d'anisotropie seront déblindés et apparaîtront dans la zone du spectre des champs faibles.

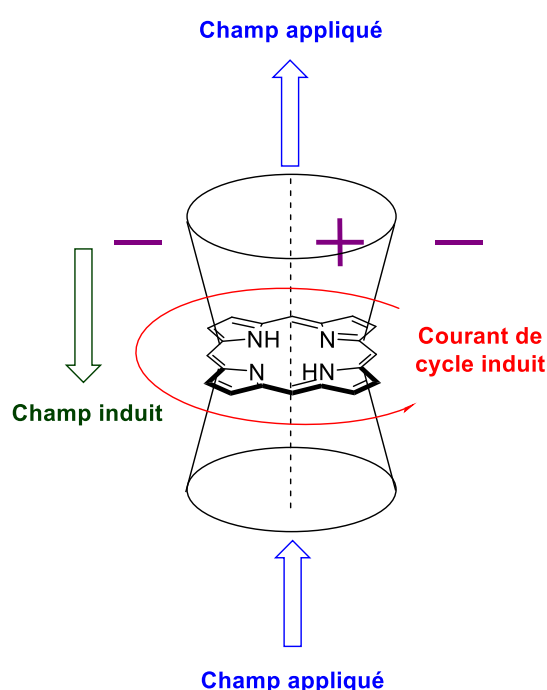


Figure 6 : Représentation du cône de blindage de la porphyrine

1. 2. Les polyoxométallates

1. 2. a) Généralités

Les polyoxométallates sont des structures polyatomiques de type anionique. Ces molécules, représentées Figure 7, se composent d'ions métalliques liés entre eux par des atomes d'oxygène sous la forme O_2^- (oxo). Les cations métalliques sont habituellement du molybdène, du tungstène ou du vanadium à leurs plus hauts états d'oxydation, c'est-à-dire (+VI) pour le molybdène et le tungstène et (+V) pour le vanadium. Deux types d'atomes d'oxygène sont différenciés, les pontants et les terminaux comme illustré Figure 7.

Il existe deux grandes familles de POM :

- Les **isopolyoxométallates** : Ils sont composés de métaux et d'oxygène
- Les **hétéropolyoxométallates** : Ils sont composés de métaux, d'oxygène et d'un ou plusieurs hétéroatomes.

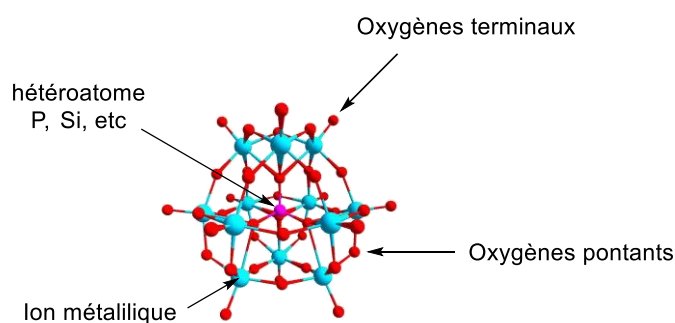


Figure 7 : POM à structure de Keggin dans sa représentation « éclatée »

1. 2. b) Les polyoxométallates et leurs architectures

Les polyoxométallates ont une grande diversité structurale et les structures majoritairement décrites dans la littérature sont du type Lindqvist, Anderson, Keggin et Dawson représentées Figure 8. Une présentation exhaustive des différentes structures de POMs n'est pas présentée pour rester concis, mais la richesse structurale de ces composés sera illustrée par quelques exemples dans les pages suivantes. La diversité de taille, de forme et de charge qu'offrent les POMs illustrent la richesse structurale de ces composés et par conséquent est un facteur très important dans la conception de récepteurs adaptés aux différentes structures. La solubilité des POMs peut être modulée selon le type de contre cation utilisé. A titre d'exemple, les sels de TBA sont solubles en milieu organique tandis que les sels de sodium sont solubles en milieux aqueux. La taille ainsi que la charge globale du POM peuvent être également facilement modifiées. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster les différents paramètres structuraux et les propriétés des POMs. Il en résulte une diversité de propriétés et d'applications pour les POMs, couvrant des domaines aussi différents que la catalyse, ^[8-11] l'énergie, ^[12,13] les matériaux, ^[14] et les médicaments. ^[15]

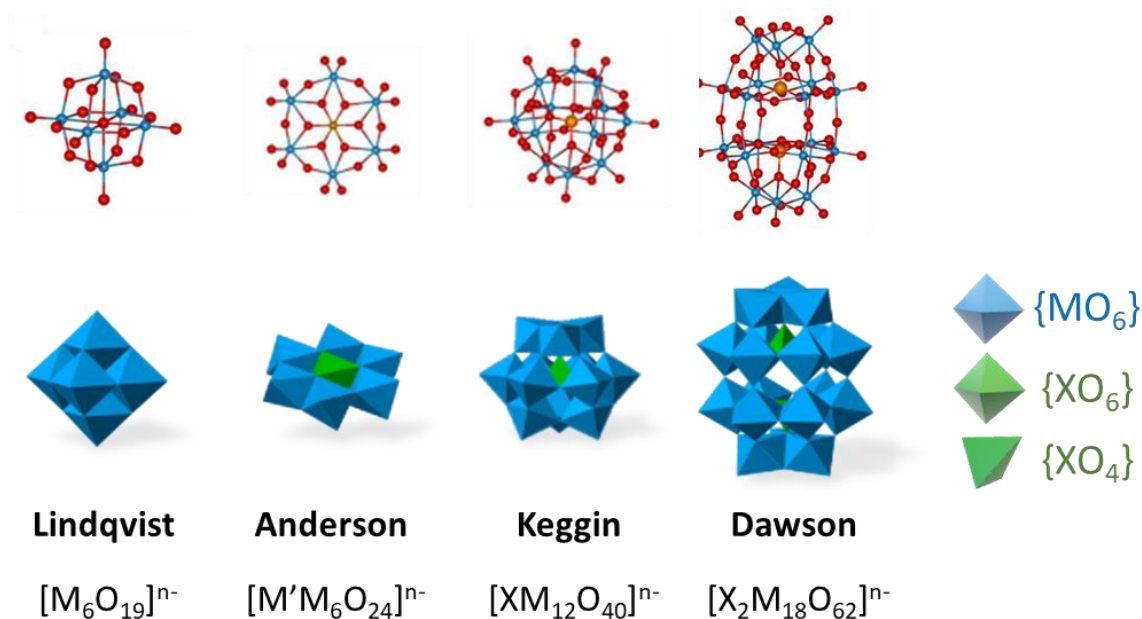


Figure 8 : Représentation des principales structures de polyoxométallates

1. 2. c) Synthèse des polyoxométallates

Les POMs sont le plus souvent obtenus par une condensation acide de MO_4^{n-} , ($M = V, W, Mo, etc.$).^[16] Différents paramètres comme le pH, la température ou la concentration peuvent influencer la formation de structures qui ne diffèrent que par leur connectivité et leur forme. D'autres paramètres peuvent également jouer un rôle, comme par exemple le solvant ou encore la nature des contre-ions. A titre d'exemple, la formation de plusieurs polyoxotungstates à partir du tungstate de sodium est représentée Figure 9.

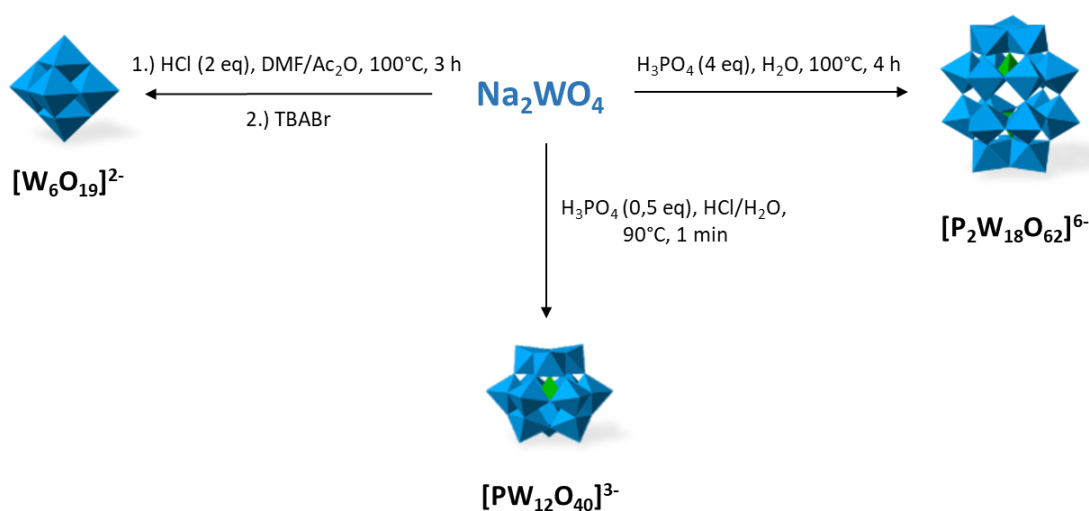


Figure 9 : Voies de synthèse de différentes structures de polyoxométallate^[17]

Une grande diversité de composés peut être formée lors de condensations en présence d'autres éléments du tableau périodique se retrouvant incorporés à l'intérieur des polyoxométallates.^[18]

II. Les POMs et les applications photovoltaïques

II.1. Contexte socio-économique : l'énergie photovoltaïque

La croissance démographique, particulièrement dans les pays en voie de développement, ainsi que l'élévation du niveau de vie des personnes, sont les principales raisons de l'augmentation constante de la demande en énergie.^[19,20] À l'heure actuelle, la consommation énergétique mondiale fait appel à des combustibles fossiles à hauteur de 81%, des combustibles nucléaires pour 5% et des énergies renouvelables pour 14%,^[21] entraînant des problèmes environnementaux aux échelles locale, régionale et mondiale. En effet, la production et l'utilisation d'énergie sont à l'origine de 80% du dioxyde de carbone et des deux tiers des émissions de gaz à effet de serre.^[21] Dans ce contexte, la diversification des sources d'énergie est une nécessité et le développement des énergies renouvelables souhaité, afin de satisfaire cette consommation en énergie grandissante. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire présente des avantages indéniables, puisque cette dernière est issue du soleil, donc inépuisable et abondante.

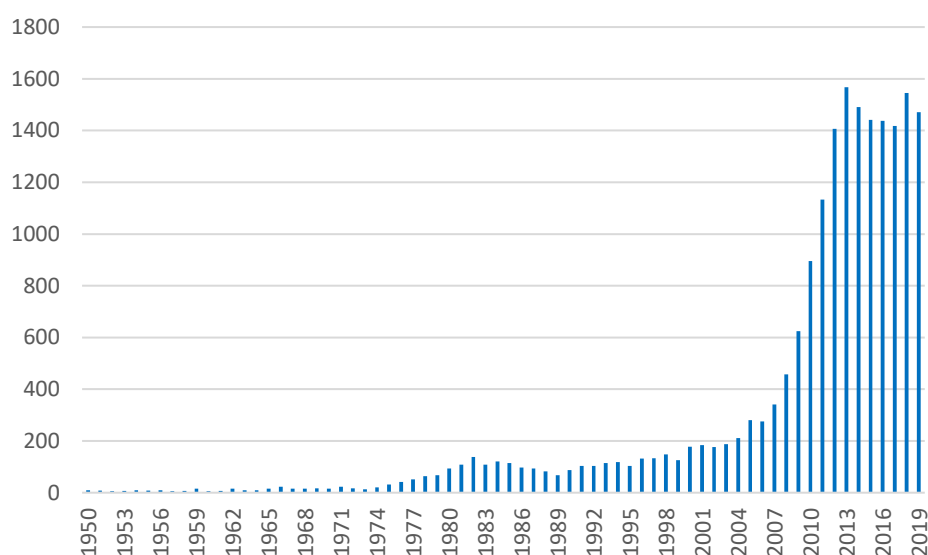


Figure 10 : Nombre de publications par an sur les cellules photovoltaïques

Pour ces raisons, le nombre de publications concernant la recherche sur l'énergie photovoltaïque a considérablement augmenté à partir de 2007, comme illustré Figure 10. Cet engouement thématique a permis d'accroître l'efficacité des cellules et de réduire les coûts de leur fabrication, laissant prévoir un rôle important pour les dispositifs de production photovoltaïque dans les années à venir.^[22]

Il existe approximativement 24 types de cellules photovoltaïques qui sont issues de différents matériaux et méthodes.^[23] Le silicium a été largement utilisé dans des cellules photovoltaïques de type inorganique.^[24] On trouve deux types de cellules au silicium, celles obtenues à partir de silicium monocristallin qui est au moins 6% plus efficace que celles contenant du silicium polycristallin, mais elles sont également plus chères. En raison du coût élevé du silicium, d'autres cellules de type organique ont vu le jour : les cellules solaires sensibilisées aux colorants^[25,26] également appelées cellules de Grätzel, les cellules tout-organique et les cellules à base de perovskites.^[27] Néanmoins, certains inconvénients tels que leur faible rendement de photo-conversion et leur durée de vie limitée font que la commercialisation de ces outils est restreinte. La problématique de l'ensemble des cellules photovoltaïques est l'équilibre entre le coût, l'efficacité et la durée de vie. Par conséquent, les recherches actuelles se concentrent sur la conception de matériaux qui permettront de surmonter ces défis.

II.2. Problématique des POMs en photovoltaïque

Les POMs, en tant que photo-catalyseurs, possèdent une capacité à faciliter les réactions redox couplées à de multiples transferts de protons, telles que la formation réductrice de dihydrogène^[28-30] ou encore la réduction du dioxyde de carbone.^[31,32] Ces processus redox sont possibles, car les POMs peuvent être excités principalement dans l'UV où est localisée leur bande de transfert de charge du ligand au métal (de l'oxygène au métal). Ils passent dans un état excité très réactif qui est à la fois plus réducteur et plus oxydant que les états fondamentaux. L'état excité peut être utilisé pour oxyder une grande variété de substrats organiques tels que des alcools, éthers, amides, aldéhydes, cétones ou encore des acides carboxyliques comme illustré Figure 11.

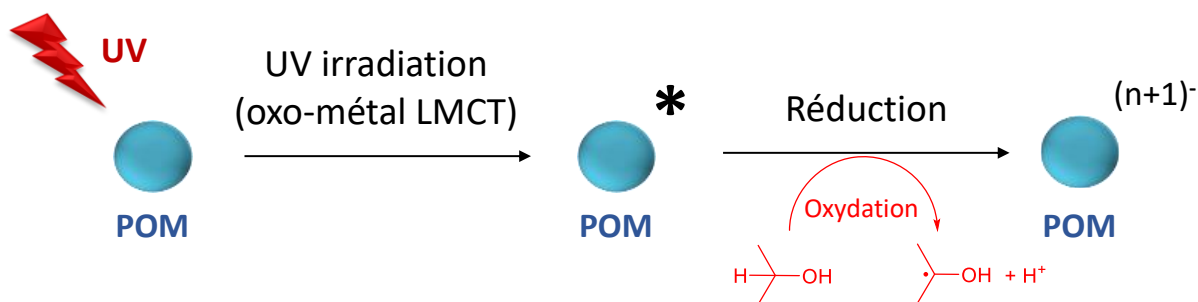


Figure 11 : Processus redox des POMs photoexcités

La réduction du POM entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, dite d'intervalence, située dans le visible qui est à l'origine de la couleur bleue caractéristique des POMs réduits. Des processus redox successifs au sein du même polyoxométallate, dont le suivi UV-visible est représenté Figure 12, permettent la réduction de plusieurs de ses ions métalliques (passage du degré d'oxydation de +VI à +V pour le molybdène ou tungstène et de +V à +IV pour le vanadium).^[33] Cette caractéristique leur donne la possibilité de jouer le rôle de réservoir d'électrons.

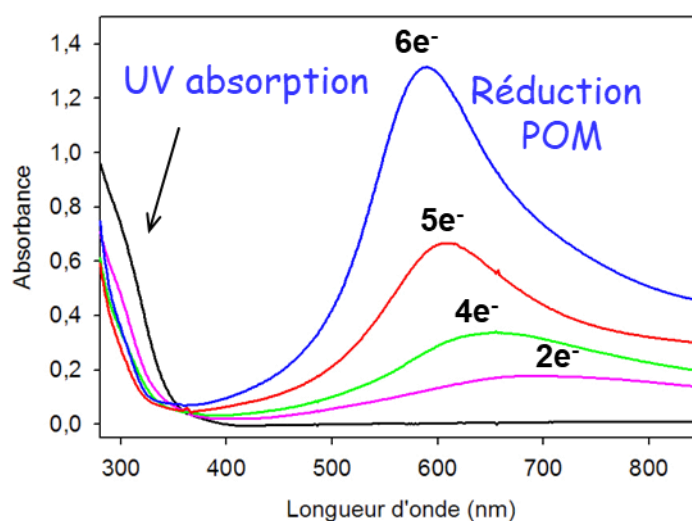


Figure 12 : Spectre UV-visible d'un polyoxométallate après plusieurs processus redox (cas du POM de type Dawson $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$)

La nature de la transition (LMCT) et l'absorption dans la région des énergies élevées (200-400 nm) sont un désavantage des polyoxométallates en vue de leur utilisation dans la conversion d'énergie solaire puisque les rayonnements UV ne représentent qu'environ 3% du spectre solaire représenté sur la Figure 13.

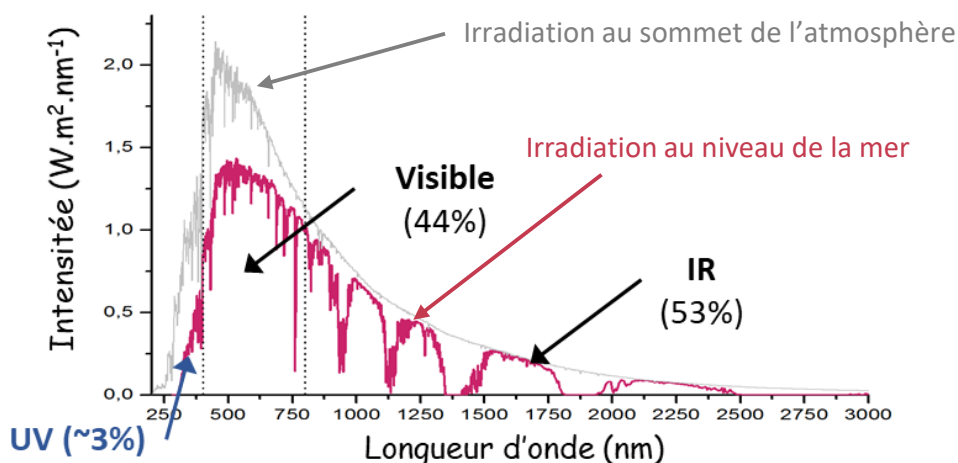


Figure 13 : Répartition des longueurs d'ondes du spectre solaire^[34]

Une photosensibilisation des polyoxométallates grâce à une antenne collectrice de lumière visible semble une solution pour compenser le déficit de rayonnement UV dans le spectre solaire et nous allons nous intéresser à la formation de dispositifs photosensibilisateurs (donneur) - accepteur d'électrons.

II. 4. Système donneur-accepteur

II.4. a) Principe

Le donneur est capable d'être excité par la lumière visible. Celui-ci va jouer le rôle de collecteur de lumière et transmet l'énergie d'excitation résultante, *via* un transfert d'électron, vers l'accepteur. Les charges sont ensuite séparées pour donner une paire de radicaux spatialement et électroniquement bien isolés entre le donneur et l'accepteur (*cf* Figure 14). Dans les édifices considérés, le polyoxométallate jouera le rôle d'accepteur d'électron(s) et cet assemblage va permettre l'utilisation efficace du spectre solaire.

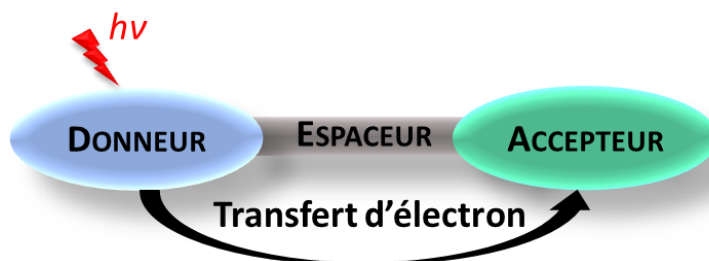


Figure 14 : Représentation schématique d'un système donneur-accepteur

II.4. b) Porphyrine dans des assemblages donneur-accepteur

Compte tenu de leurs capacités d'absorption dans le visible en raison de leur système π fortement délocalisé, les porphyrines sont de bons photosensibilisateurs.^[35] En effet, l'absorption ou la libération d'électrons entraîne un changement structural minimal lors du transfert d'électrons.^[36] Leurs propriétés redox sont à l'origine de l'implication des porphyrines et métalloporphyrines dans de nombreux processus biologiques comme la photosynthèse et la respiration.^[1] Dans la littérature, plusieurs exemples d'assemblage donneur-accepteur ont été mis en évidence entre des porphyrines et des entités électroactives comme le fullerène, en utilisant des connexions variées comme des liaisons hydrogène,^[37,38] des interactions électrostatiques,^[39,40] des liaisons de coordination^[41,42] ou des interactions π - π .^[43] Les avantages de l'utilisation des porphyrines ou des métalloporphyrines comme bloc de construction pour ce type d'édifices sont leurs propriétés photochimiques^[44] et la richesse de leur chimie redox.^[45]

II.4. c) POM dans des assemblages donneur-accepteur

Comme nous l'avons vu, la limite d'application des POMs en photovoltaïque est liée à leur absorption dans la région de l'ultra-violet et la photosensibilisation peut permettre de contourner ce problème. Différents assemblages de polyoxométallates avec des ligands organiques tels que des phénanthrolines,^[31] des cations organiques^[46] ou des porphyrines^[47-49] qui présentent une activité dans le domaine du visible ont été décrits, parfois avec des résultats prometteurs dans le domaine de la séparation de charges photo-induite.^[50] Plus particulièrement, les hybrides POM-porphyrine peuvent servir de matériaux multifonctionnels aux propriétés photocatalytiques,^[51] photoconductrices^[52] et photovoltaïques intéressantes.^[53] Dans le cadre de ce projet, la formation dirigée et contrôlée d'hybrides POM-porphyrine est ciblée et, pour permettre d'apprécier les avancées durant ce travail de thèse, une sélection non exhaustive de résultats marquants de la littérature sera discutée dans les pages qui suivent.

III. Les assemblages POM-porphyrines

III. 1. Hybrides de coordinations

Le développement de complexes mixtes organiques-inorganiques en général a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques ajustables. La formation de composés hybrides par liaison de coordination a été plus particulièrement étudiée. Dans le cas des polyoxométallates et des porphyrines, deux approches peuvent être envisagées pour la formation de complexes mixtes. La première approche consiste à coordiner un polyoxométallate axialement sur l'ion métallique central de la porphyrine.

Le groupe de Kojima a mis en évidence un complexe de type « sandwich » composé de deux dodecaphénylporphyrines de molybdène et un POM de type Keggin ($[(n-C_4H_9)_4N]_4 [SiW_{12}O_{40}]$).^[54] Dans la structure de la dodecaphénylporphyrine, la présence des douze groupements phényles impose la déformation de la porphyrine en selle de cheval représentée Figure 15. La géométrie de ce composé permet l'encapsulation d'un POM de forme adaptée. Dans cette conformation, le complexe formé est stabilisé par des liaisons hydrogène entre les oxygènes terminaux du POM et les protons aromatiques des phényles de la porphyrine.

La structure cristalline du composé obtenu montre la formation d'un assemblage discret. Les cations molybdène de chaque porphyrine ont été coordonnés par un atome d'oxygène terminal du POM dans la cavité définie par la déformation du macrocycle. Les liaisons de coordination permettent de maintenir la structure en solution en raison de l'acidité de Lewis élevée du cation molybdène. Grâce à la méthodologie développée, en 2010, le groupe de Kojima a caractérisé différents complexes « sandwich », en variant la nature de l'hétéroatome au sein du POM. La stabilité de ces complexes en solution a pu être mise en évidence par spectrométrie de masse ou encore RPE (résonance paramagnétique électronique). Ces complexes ont également montré leur capacité à subir des processus redox en multi-étapes réversibles en solution.^[55]

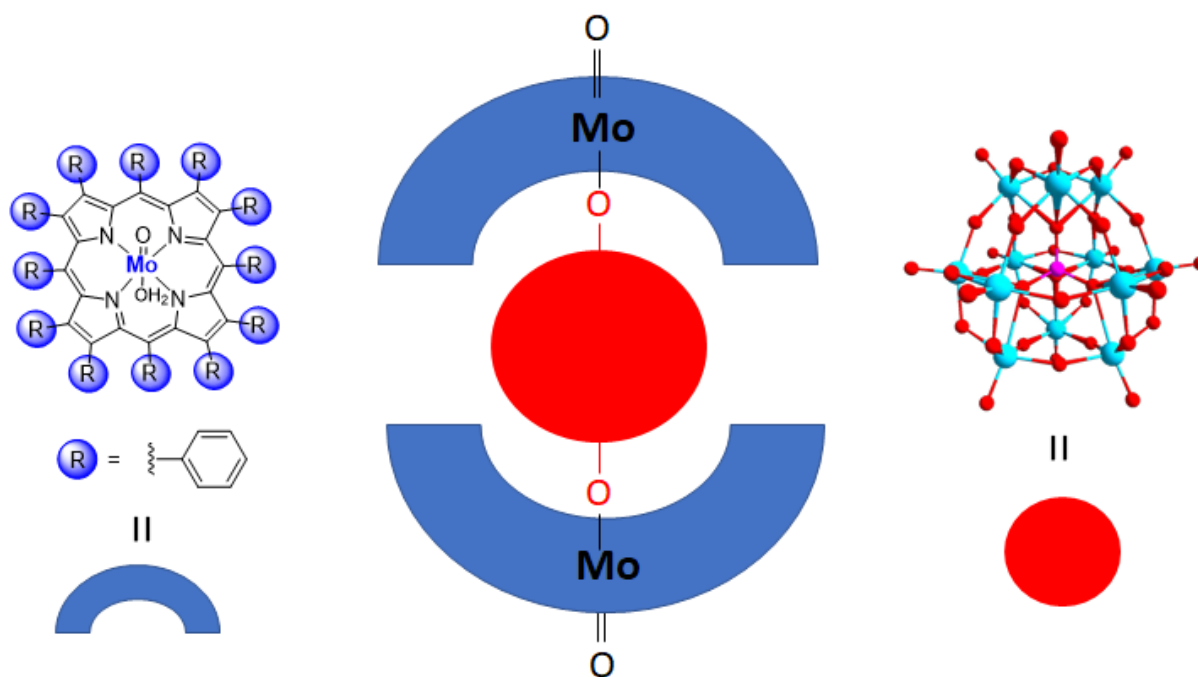


Figure 15 : Représentation schématique du complexe "sandwich"

Les POMs peuvent être modifiés par une dégradation contrôlée en milieu basique qui crée des lacunes au sein de la structure. Un ou plusieurs groupements MOx peuvent être retirés de la structure. Les oxygènes délimitant ces lacunes présentent alors un caractère fortement nucléophile et sont donc susceptibles de réagir avec divers électrophiles. Les POMs lacunaires obtenus peuvent être utilisés comme ligands inorganiques pour des lanthanides ou des métaux de transition. L'incorporation facile de métaux de transition a suscité un intérêt notable dans le cadre de la préparation de catalyseurs d'oxydation.^[56] La formation de complexes en utilisant la porphyrine comme ligand organique sur un POM lacunaire permet notamment une amélioration de la solubilité des édifices comparée à leurs homologues POM-Ru et l'élévation des potentiels d'oxydation par rapport à des POM-Ru. Dans la littérature, des complexes 2 : 1 entre une porphyrine-Mo(V) non-planaire et un polyoxométallate substituée au ruthénium ont été observés. En 2012, le groupe de Kojima a montré l'efficacité de ces complexes pour l'oxydation d'alcools benzyles.^[57]

Des complexes de coordination avec deux ligands significativement différents, l'un organique et l'autre inorganique, ont été obtenus avec des rendements élevés par le groupe de Drain.^[58] En présence de porphyrine, la grande taille des ions métalliques Hf(IV) ou Zr(IV) les oblige à résider en dehors du cœur de la porphyrine. Le nombre de coordinations requis

par le Hf(IV) ou le Zr(IV), allant de sept ou huit ligands, la coordination du POM lacunaire permet de compléter leur sphère de coordination. Ce dernier est donc lié simultanément au site lacunaire du POM et au macrocycle porphyrinique comme représenté sur la Figure 16.

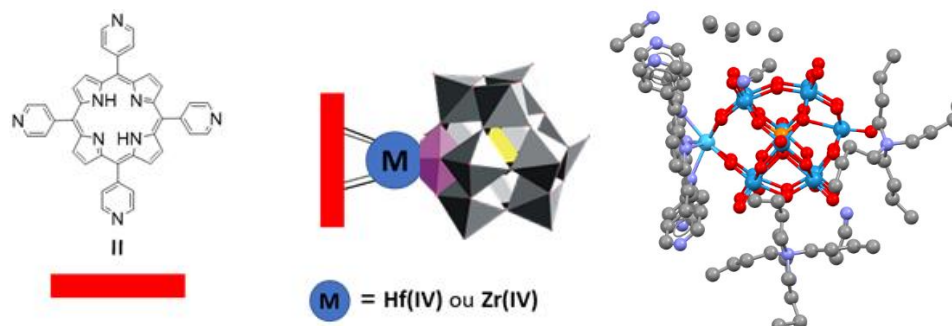


Figure 16 : Représentation schématique du complexe (à gauche) et structure RX du composé (à droite)^[58]

Les auteurs ont démontré la formation de nouveaux matériaux hybrides POM-porphyrine avec des rendements élevés. Ces complexes exploitent la complémentarité des propriétés d'absorption de la lumière et photoniques des entités porphyriniques et des propriétés photoniques et structurales des POM, directement couplées par le biais de la coordination multidentate simultanée d'un ion métallique unique.^[58]

La seconde approche pour la formation de complexes hybrides par coordination utilise la présence de fonctions coordinantes sur les porphyrines et la substitution d'un métal du POM. La fonctionnalisation des POMs à structure de Lindqvist par des ligands azotés grâce au remplacement de groupes oxo par un métal est une chimie particulièrement riche. Les hybrides de ce type les plus répandus sont les POM-imido, historiquement préparés par traitement du cluster $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ par des iminophosphoranes^[59] et les isocyanates.^[60] La formation de complexes de coordination entre les POMs dont un métal a été substitué par un métal de transition et des ligands azotés a été mise en évidence par So et ses collègues.^[61] Ils ont notamment étudié, par RMN ^1H , l'interaction entre $\alpha\text{-}[\text{MSiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ (où $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}) et des dérivés de type pyridine ou imidazole.

Plusieurs exemples dans la littérature montrent la construction d'architectures inorganique-organique en utilisant cette approche. En 2010, le groupe de Ruhlmann a mis en évidence la synthèse et la caractérisation d'hybrides de POM-porphyrine représentés Figure 17. La coordination entre les deux entités se fait par la pyridine en position *meso* de la porphyrine qui coordine l'ion cobalt(II) ou nickel(II) substitué dans le polyoxométallate de type

Keggin. La formation de cette liaison de coordination est principalement due à l'acidité de Lewis des sites vacants sur le POM.^[62]

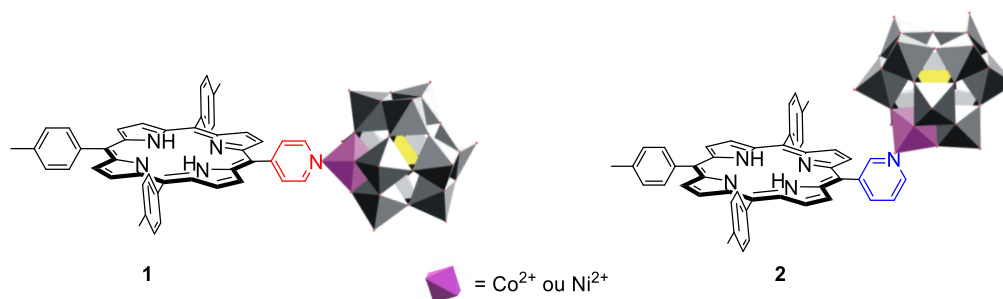


Figure 17 : Structure proposée par le groupe de Ruhlmann d'un complexe 1 : 1 entre $H_2T_3P-4-Py$ ou $H_2T_3P-3-Py$ et $MSiW_{11}$ ($M = Co^{2+}$ ou Ni^{2+})

Le groupe de Ruhlmann a par la suite réalisé des mesures de luminescence sur ces complexes. Une forte baisse de la fluorescence de la porphyrine est observée lors de l'addition du POM qui désactive l'émission de la porphyrine, montrant la formation des complexes. Ces hybrides se caractérisent également par une courte durée de vie de fluorescence par rapport à celle des porphyrines libres. L'étude par RMN du proton corrobore les autres informations et toutes ces mesures ont permis de déterminer des valeurs de constante d'association comprises entre 10^5 et $10^6 M^{-1}$ pour la formation de ces complexes.^[62]

Plus récemment le groupe de Suzuki a mis en évidence l'assemblage spontané de polyoxométallates anioniques et de composés organiques en utilisant des phosphomolybdates lacunaires et des ligands pyridyles. Les α -POM lacunaires de type Keggin sont hautement réactifs et en introduisant des bases de Lewis sur leurs lacunes va permettre de stabiliser ces complexes. En d'autres termes, les pyridines vont atténuer les effets d'isomérisation et de dimérisation des POMs. Cette méthode de stabilisation permet d'utiliser le complexe POM-pyridyle (**A**) comme précurseur d'architectures hybrides POM-porphyrine (**B** et **C**) illustrée Figure 18.^[63]

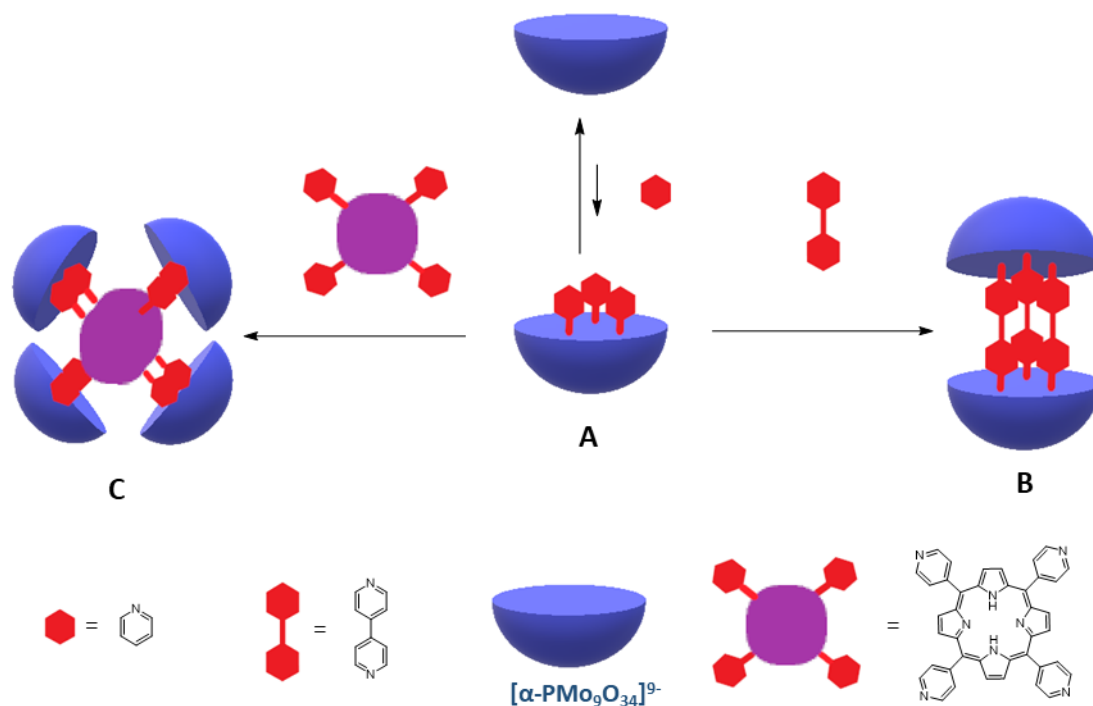


Figure 18 : Représentation schématique de l'auto-assemblage d'architecture POM-organique (A = POM-pyridyle, B = POM-4,4'-bipyridine, C = POM-porphyrine)

Ces complexes tétramères possèdent deux porphyrines cofaciales et peuvent accueillir diverses molécules aromatiques, telles que l'acénaphthylène-1,2-dione.

III. 2. Hybrides covalents

La substitution lacunaire des POMs peut être une bonne méthode de fonctionnalisation de ces derniers afin de former des architectures porphyrine-POM. En effet, des ligands alcoxy peuvent remplacer les ligands oxo du POM. Il existe deux façons d'effectuer cette substitution : par réorganisation ou par fonctionnalisation directe. Le premier remplacement de ligands oxo par des ligands alcoxo a été décrit par Zubieta en 1992.^[64] Le POM peut également être fonctionnalisé par une réaction de substitution des ligands oxo et en 1981, le groupe de Knoth a reporté l'alkylation d'un phosphotungstate à structure de Keggin en parles oxygènes pontants qui sont fonctionnalisés.^[65] Les oxygènes pontants dans ces structures sont plus réactifs que les terminaux. Contrairement à la première méthode, il n'y a pas de réorganisation de la structure du POM durant l'insertion du groupement organique.

En 2009, il a été établi que deux macrocycles porphyriniques peuvent être attachés à un polyoxométallate de type Dawson de façon à ce que les porphyrines restent électroniquement indépendantes.^[66] Cette voie de synthèse a été développée par le groupe d'Odobel et fait appel à une connexion covalente robuste. La synthèse de POM de type Dawson comme précurseurs pour des architectures POM-porphyrine a été également décrite dans la littérature.^[67] Le groupe d'Odobel a obtenu ce composé par réaction d'un polyoxométallate avec un excès d'acide 4-éthynylphénylphosphonique. Pour greffer la porphyrine, une réaction click a été effectuée dans des conditions classiques décrites Figure 19.^[68,69]

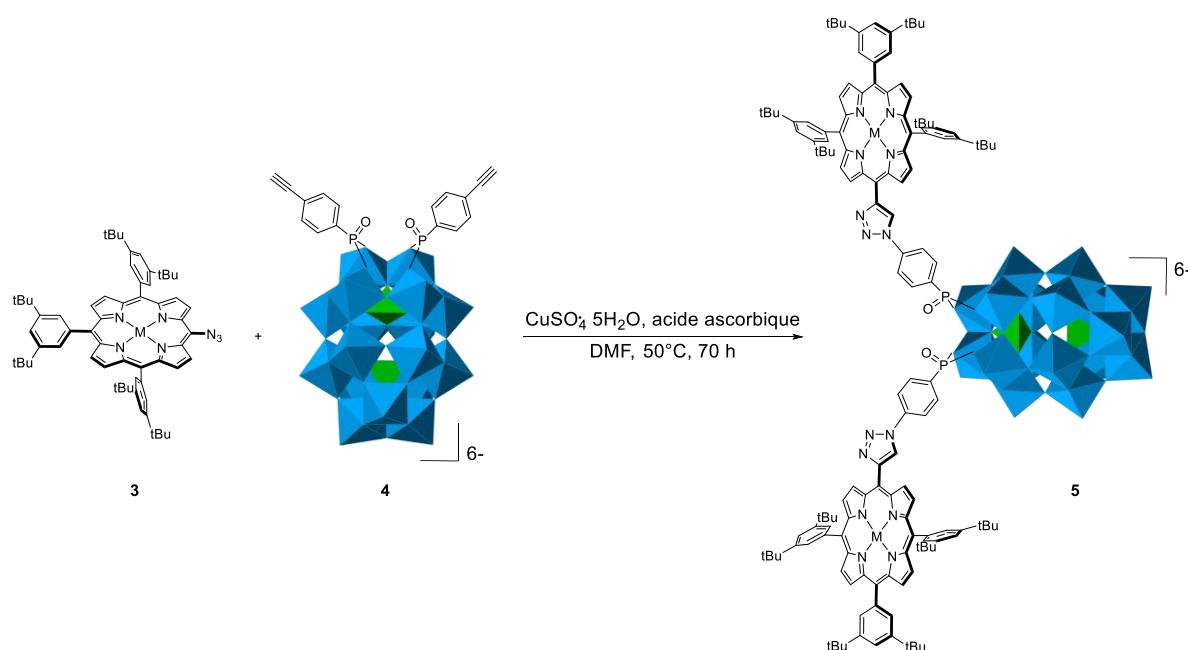


Figure 19 : Réaction click pour la formation hybride POM-porphyrine décrite par le groupe d'Odobel

Par la suite, le même groupe a décrit une molécule, composée de six porphyrines de zinc, de deux porphyrines bases libres et d'un polyoxométallate de type Dawson, représentée Figure 20. Ce composé présente certaines des caractéristiques principales de l'appareil photosynthétique. Plus particulièrement, ce système est capable de collecter la lumière de manière efficace par des processus de transfert d'électron ou d'énergie.^[70]

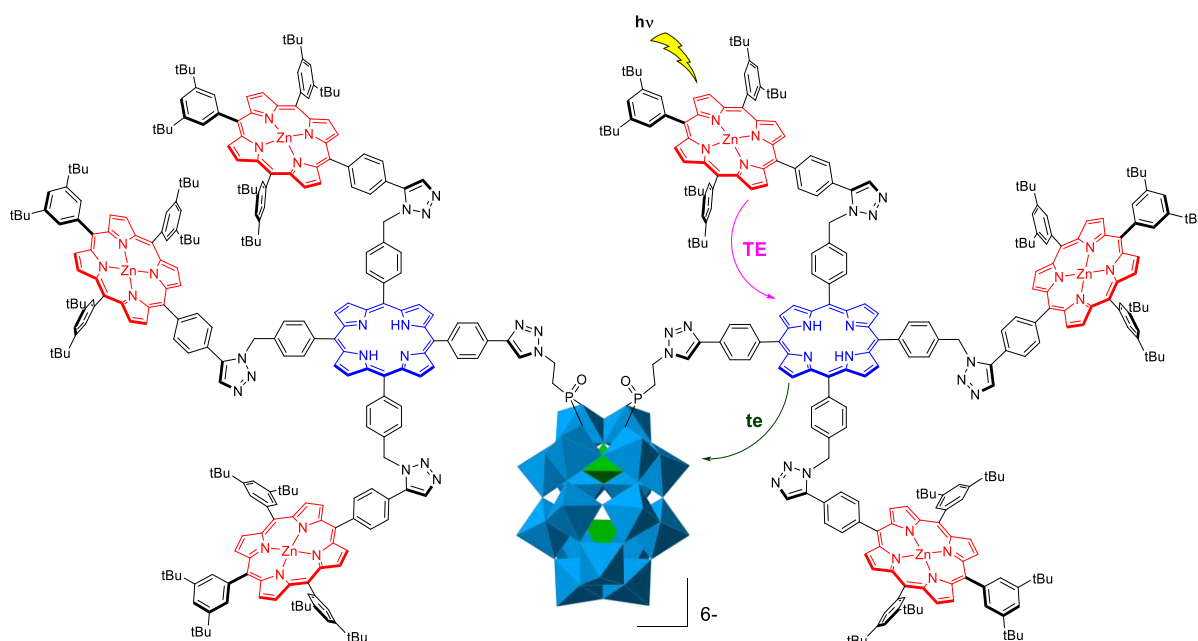


Figure 20 : Représentation de la molécule et du protocole de conception de base, où TE fait référence au transfert d'énergie, te au transfert d'électrons.

D'autres complexes de coordination connectés par des espaceurs tris-alcoxy ont été publiés. Des complexes comportant des POMs du type Anderson α -[MnMo₆O₂₄]⁴⁻ et du type Dawson [P₂V₃W₁₅O₆₂]⁹⁻ ont été synthétisés et caractérisés par les groupes de Hasenknopf et Ruhlmann en 2013 et sont représentés Figure 21.^[71] Des transferts d'électrons photo-induits de la porphyrine excitée vers le POM de type Dawson ont été observés seulement pour le composé **6**. L'étude de la durée de vie a permis d'évaluer le taux de transfert d'électrons à $k^{S1_{et}} = 1,6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est conforme aux taux de transfert d'électrons intramoléculaires décrits pour les hybrides ou les dyades utilisant ZnTPP.^[72-74]

Le complexe **6** décrit Figure 21, a été déposé sur plaque d'ITO afin de faire des études de génération de photocourant. Ce système a montré une production de photocourant intéressante sous un éclairage visible en présence d'un médiateur redox réversible comme le couple I₃⁻ / I⁻.^[75] La génération de photocourant a été quasi-immédiate avec un transport rapide au sein du film.

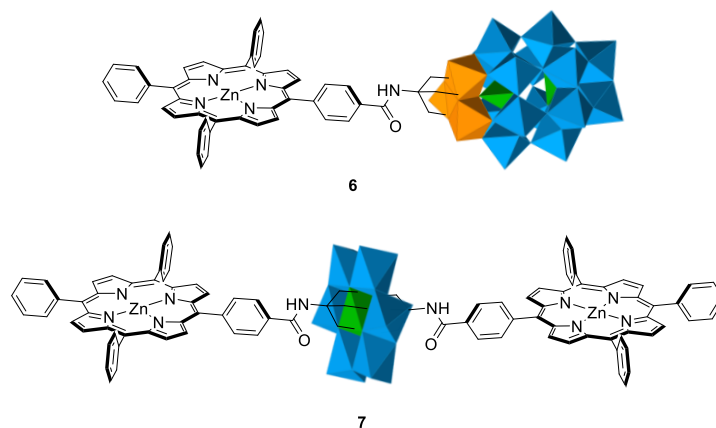


Figure 21 : Les hybrides synthétisés par les groupes de Hasenknopf et Ruhlmann

Plus récemment, le groupe de Wei a décrit la synthèse de complexe composé d'un hexavanadate lié de manière covalente à deux porphyrines de zinc. Cette architecture présente une activité photo-catalytique intéressante pour la dégradation de polluants hydrosolubles. De plus, ils ont été les premiers à obtenir une structure RX dans le cadre de la caractérisation de l'édifice représenté Figure 22.^[76]

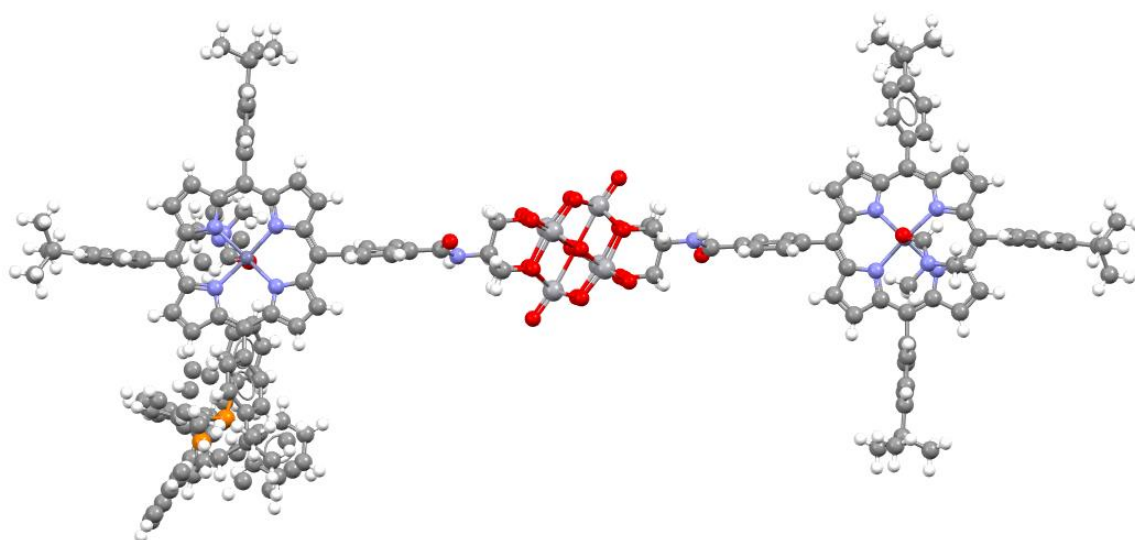


Figure 22 : Structure RX du complexe POM-porphyrine obtenu par le groupe de Wei^[76]

Des architectures similaires ont été également décrites avec une porphyrine portant une, deux (forme *trans*), deux (forme *cis*) ou trois unités de cluster $[V_3P_2W_{15}O_{62}]^{9-}$ de type Dawson.^[77] Les hybrides covalents ont aussi fait l'objet d'études de non-linéarité optique du

troisième ordre.^[78,79] Au nombre des applications potentielles des molécules de ce type en synthèse, on trouve plus particulièrement des processus d'acétylation catalytique.^[80]

III. 3. Hybrides électrostatiques

Les POMs sont des entités polyanioniques et, par conséquent, la formation de complexes POM-porphyrine reposant sur des interactions électrostatiques avec des porphyrines polycationiques est envisageable. En 2000, le groupe de Li a publié les premiers cas de formation de plusieurs complexes supramoléculaires formés par association spontanée entre des porphyrines cationiques et des polyoxométallates.^[81]

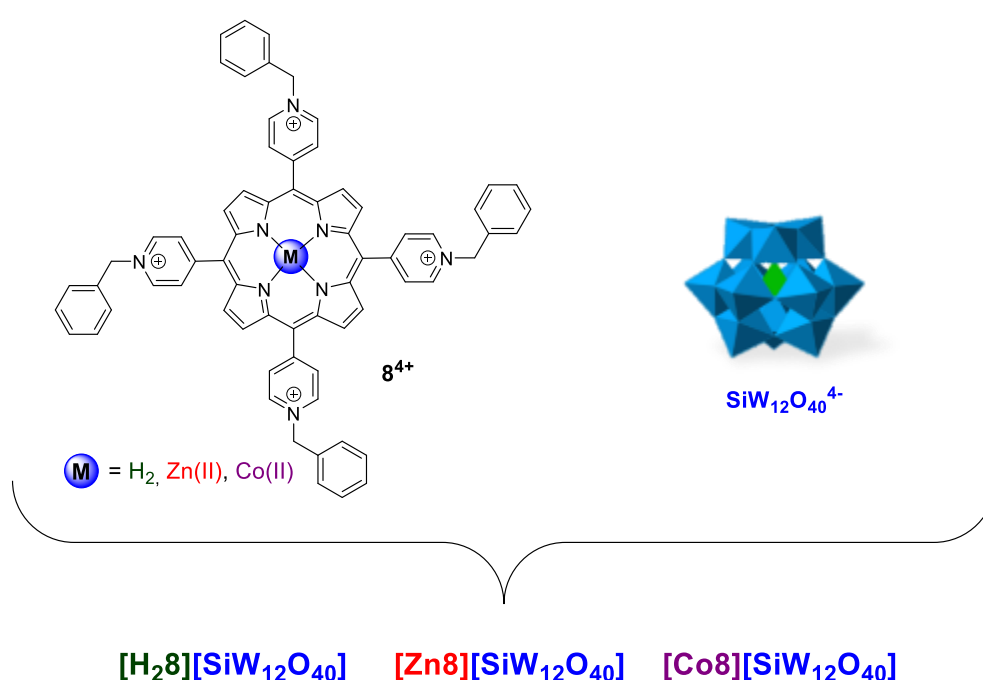


Figure 23 : Représentation des complexes obtenus par le groupe de Li, par des interactions électrostatiques à partir $\mathbf{8}^{4+}$ et $\mathbf{SiW}_{12}\mathbf{O}_{40}^{4-}$

Une réaction de *N*-alkylation en présence d'un excès de bromure de benzyle permet de former la porphyrine cationique $\mathbf{8}^{4+}$. Les complexes $\mathbf{[H_28][SiW_{12}O_{40}]}$, $\mathbf{[Zn8][SiW_{12}O_{40}]}$ et $\mathbf{[Co8][SiW_{12}O_{40}]}$ sont obtenus à partir de la porphyrine et du polyoxotungstate en solution aqueuse. L'hybride POM-porphyrine de cobalt a démontré une activité électro-catalytique en réduisant le dioxygène en eau. D'autres études catalytiques ont été décrites dans la littérature, notamment les travaux de Cavaleiro qui a étudié des réactions d'oxydation du *cis*-cyclooctène, du géranol et du (+)-3-carène en utilisant des interactions électrostatiques comme catalyseurs.^[82]

D'autres porphyrines cationiques ont été obtenues par réaction de *N*-alkylation avec de l'iodure de méthyle afin de former des interactions électrostatiques.^[51] Le groupe de Ruhlmann a notamment démontré la formation d'hybride neutre entre $[Zn9]^{4+}$ et les polyoxométallates sandwichs de Dawson comme décrit Figure 24.^[83]

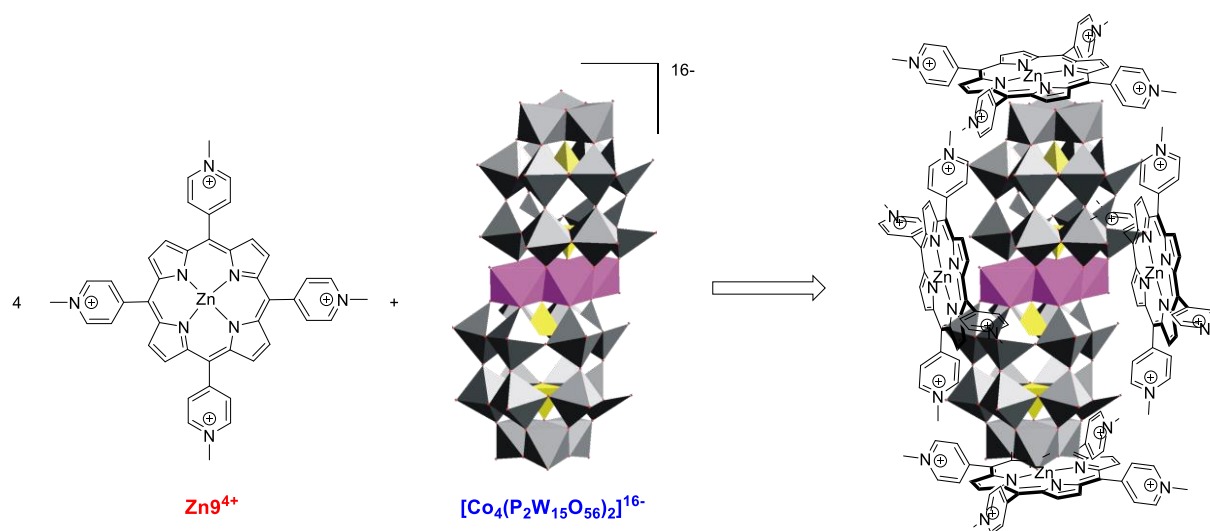


Figure 24 : Représentation schématique proposée par Ruhlmann du complexe électrostatique 4 : 1 formé entre la meso-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridium)porphyrine de zinc et le POM

La formation de ce complexe a été mise en évidence par absorption UV-vis et spectroscopie de luminescence. Ce système a été utilisé comme photo-catalyseur pour des réactions de réduction des cations d'argent. Un autre complexe a été obtenu avec le même polyoxométallate, mais avec une octaéthylporphyrine de zinc substituée par quatre groupements pyridine en position *meso*.^[84] En 2015, la réduction du cation argent par photocatalyse a pu être démontrée avec des POMs de type Keggin pour une architecture 3 : 2 porphyrines-POM.^[85]

Beaucoup de porphyrines cationiques sont obtenues après *N*-alkylations mais d'autres méthodes ont été décrites dans la littérature. Le groupe de Kim a mis en évidence une architecture porphyrine-polyoxomolybdates formée par des assemblages ioniques en solution aqueuse. Les charges positives sont introduites sur la porphyrine par protonation de fonctions pyridine en position *meso*. L'introduction d'étain(IV) dans la cavité de la porphyrine engendre la formation d'un complexe doublement chargé et, au final, la porphyrine cationique est un complexe avec six charges positives représentées Figure 25. En associant cette dernière $Sn10^{6+}$

avec un POM de type Keggin, la production photo-catalytique d'hydrogène à partir de l'eau a été réalisée.^[85]

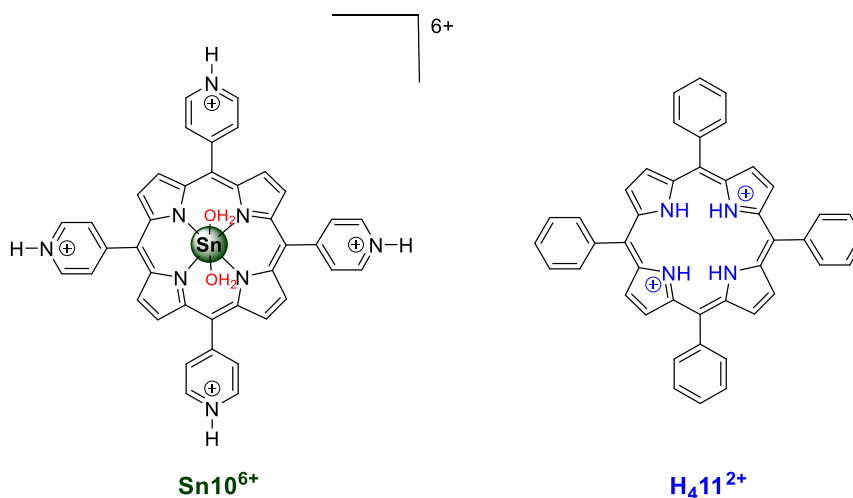


Figure 25 : Les porphyrines cationiques synthétisées par Kim (SnX^{6+}) et par Asif (H_4X^{2+})

De manière similaire, la formation d'un complexe POM-porphyrine électrostatique à partir d'un POM substitué vanadium de type Keggin et d'une porphyrine protonée **H₄11²⁺** a été décrite dans la littérature.^[86]

III. 4. Hybrides par modification d'électrode

Le dépôt de composés sur des supports solides pour obtenir des films est une méthode qui permet une mise en œuvre de matériaux relativement aisée. En raison de leur caractère anionique, les POMs sont de bons candidats pour la fabrication de films par la méthode de dépôt couche par couche (Layer-by-Layer ; LbL). Cette méthode consiste à tremper un support dans des solutions contenant successivement des composés anioniques et cationiques de manière répétée pour obtenir des assemblages stables dont la cohésion est assurée par des interactions électrostatiques entre les composés de charges opposées. En raison de la facilité de mise en œuvre de la méthode de dépôt, de nombreuses formations d'assemblages hybrides sur des électrodes du type ITO, quartz ou encore carbone vitreux par ces hybrides ont été décrits dans la littérature^[87-91] et quelques exemples vont être développés dans les paragraphes qui suivent.

Les groupes de Dong et Gross font partie des pionniers dans la formation et l'étude de films utilisant de porphyrines cationiques et des POMs anioniques sur électrodes de carbone vitreux.^[92-94] En 2007, des études détaillées sur l'organisation de couches minces de matériaux

incluant porphyrine et POMs ont été décrites par le groupe de Drain, la modification de l'électrode ayant été réalisée par la méthode couche par couche illustrée Figure 26.^[95]

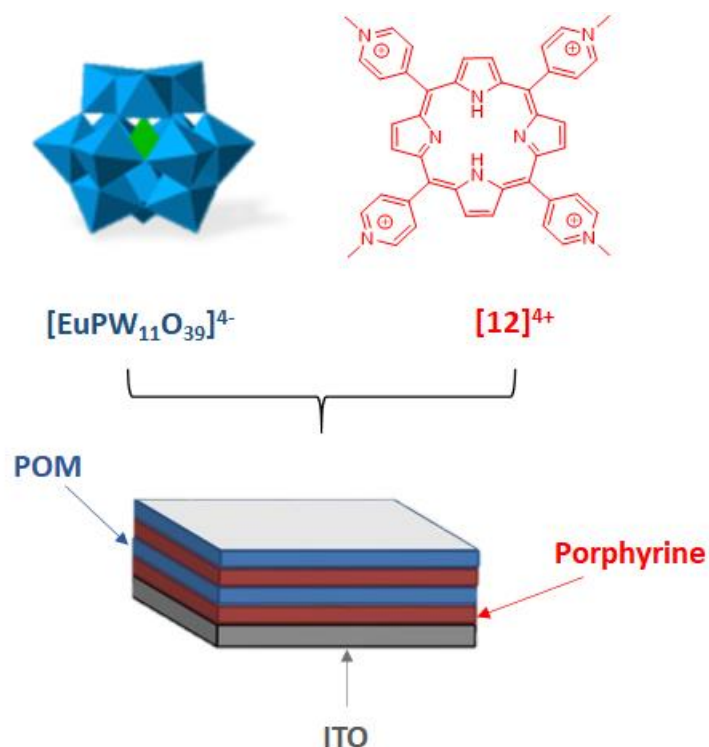


Figure 26 : Modification d'électrode d'ITO couche par couche entre 5,10,15,20-tetrakis(1'-methyl-4'-pyridinio)porphyrin-tetra(p-toluenesulfonate) et [EuPW₁₁O₃₉]⁴⁻

Les films sont robustes et sont facilement déposés sur le verre, le quartz ou encore l'ITO. Ils ont réussi à former jusqu'à 16 couches sur les différentes électrodes. Ces films ont été totalement caractérisés. Il a été démontré que l'épaisseur du film et la densité optique peuvent être contrôlés par le nombre de cycles de dépôt.

Par la suite des électrodes photovoltaïques ont été obtenues par le groupe de Ruhlmann en utilisant la même méthode couche par couche.^[53] Cette électrode est issue de l'association d'un POM substitué au fer(III) ($[\alpha_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$) et d'une porphyrine tétracationique sur plaque d'ITO illustrée Figure 27. Le film POM-porphyrine sur ITO est utilisé comme électrode de travail et une feuille de Pt est utilisée comme contre-électrode. Ces deux électrodes sont plongées dans un électrolyte contenant NaI (0,5 M) et I₂ (0,01 M). Le diode n'est pas soluble dans l'eau, mais réagit avec l'iodure pour donner l'ion triiodure soluble et le couple redox I₃⁻/I⁻ se forme en solution. L'application d'un potentiel et l'exposition à la lumière visible de l'échantillon permettent la formation d'un photocourant. Les films de POM seuls ont une

activité quasi nulle démontrant ainsi que la porphyrine joue bien le rôle de photosensibilisateur.

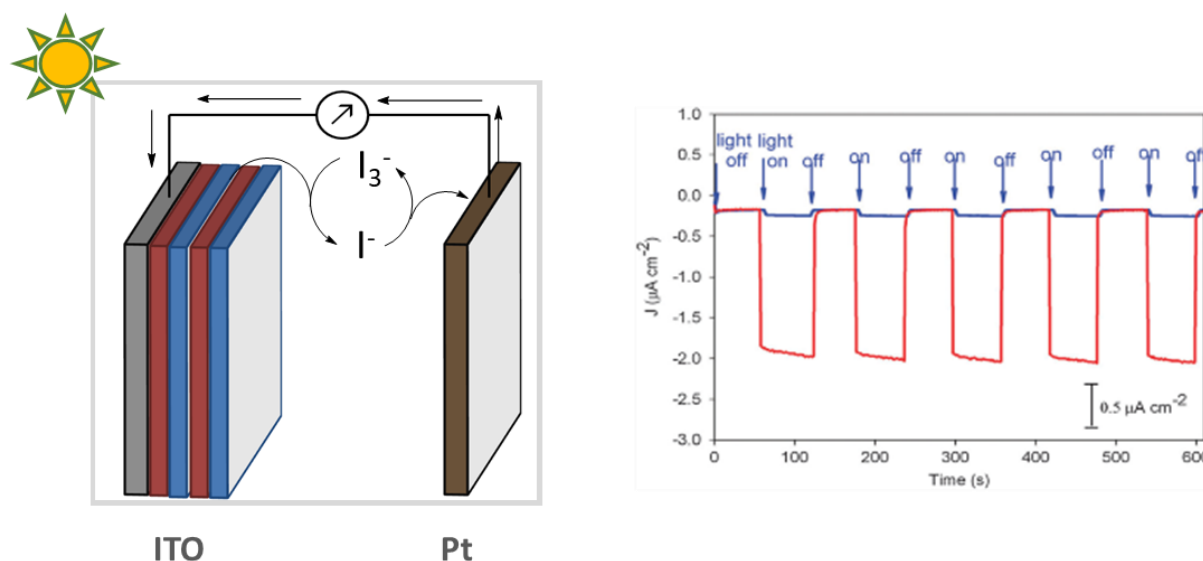


Figure 27 : Formation photoélectrochimique de l'assemblage porphyrine/POM (rouge) et du POM (bleu) avec lumière éteinte / allumée^[53]

III. 5. Réseaux porphyrines métaux : porphyrin metal organic frameworks (PMOFs)

La méthodologie développée pour la formation des architectures POM-porphyrine par coordination a permis d'aller vers la formation de structures bidimensionnelles et tridimensionnelles. Ces structures fortement inspirées des MOFs (metal organic frameworks) sont une classe de matériaux poreux, auto-assemblés à partir de ligands organiques et de connecteurs inorganiques.^[96,97] En 1999, les premiers exemples de matériaux tridimensionnels construits à partir d'oxydes métalliques et de sous-unités porphyrines ont été décrits (PMOFs).^[98] Le réseau obtenu est composé d'une matrice cationique constituée de blocs de porphyrine de fer. Cette matrice possède une grande cavité qui est alternativement comblée par des POMs de type Lindqvist. Par la suite, ces réseaux de PMOFs ont accueilli au sein de leurs pores une grande variété de POMs, comme des sandwichs de Keggin^[99] ou de Dawson.^[100]

Plus récemment, le groupe de Dolbecq a décrit la formation d'un tel édifice composé de tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrine et de zirconium. De grands canaux hexagonaux illustrés Figure 28 qui permettent d'immobiliser des polyoxométallates sont formés. Des calculs ont permis d'identifier la localisation du POM au voisinage des clusters Zr_6 .^[101]

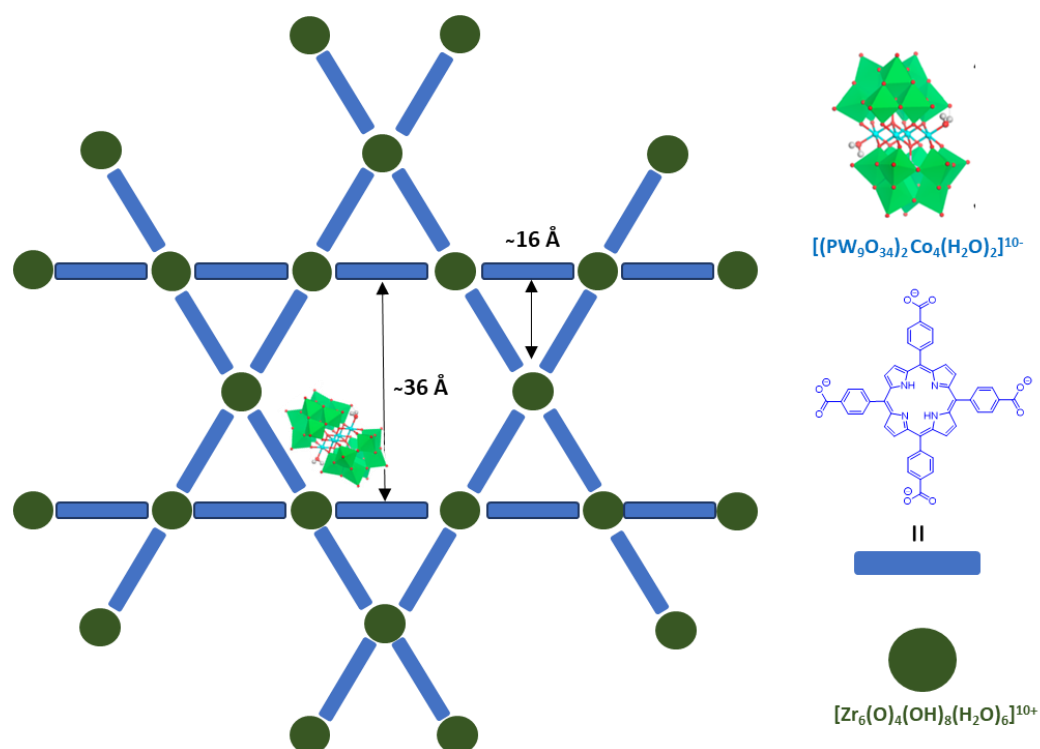


Figure 28 : Représentation schématique d'un réseau tridimensionnel de type PMOF et inclusion de POM dans les canaux de ces derniers

Ces réseaux tridimensionnels sont potentiellement des catalyseurs hétérogènes où les réactions ont lieu au sein de leurs architectures comme dans les zéolites ou les MOFs. Des applications des PMOFs en catalyse hétérogène, comme des oxydations sélectives pour la formation de phényle cétones^[102] ou la réduction de CO_2 ^[103] ont été publiées dans la littérature. Il est donc établi que les systèmes hybrides complexes ouvrent une nouvelle voie permettant de hiérarchiser la combinaison de plusieurs groupes fonctionnels à l'échelle moléculaire.

III. 6. Copolymères hybrides

L'insertion de groupements bispyridiniques en position *meso* d'une porphyrine entraîne des modifications des propriétés électroniques et également optiques du macrocycle. D'un point de vue synthétique, la nature du groupement azoté à introduire impose un choix de la méthode parmi les différentes méthodes permettant de générer une liaison C-N en position *meso*.

Le groupe de Smith a étudié la formation de liaison carbone-azote en position meso entre des octaéthyle-porphyrines et divers composés azotés. L'idée était de passer par une porphyrine de type « radical cation », obtenue par une oxydation monoélectronique chimique et de faire réagir avec des nucléophiles azotés.^[104] Le radical cation est généré par l'addition de quatre équivalents de diiode sur l'octaéthylporphyrine de magnésium qui est suivi de l'addition de nitrite de sodium afin de former le produit mononitré en position meso, démétaillé, avec un rendement de 84 % illustré Figure 29A. Le groupe a démontré qu'il était possible de faire l'insertion d'imidazole et pyridinium à partir d'une octaéthylporphyrine de zinc, dont le radical cation est obtenu par l'utilisation de nitrate de thallium (III). Les deux produits sont obtenus avec respectivement 7 % et 45 % pour le dérivé de l'imidazole et pour le pyridinium décrit Figure 29B. L'équipe de Gross a montré qu'il était aussi possible d'obtenir des composés similaires, en générant l'espèce « radical cation » par électrochimie.^[105,106]

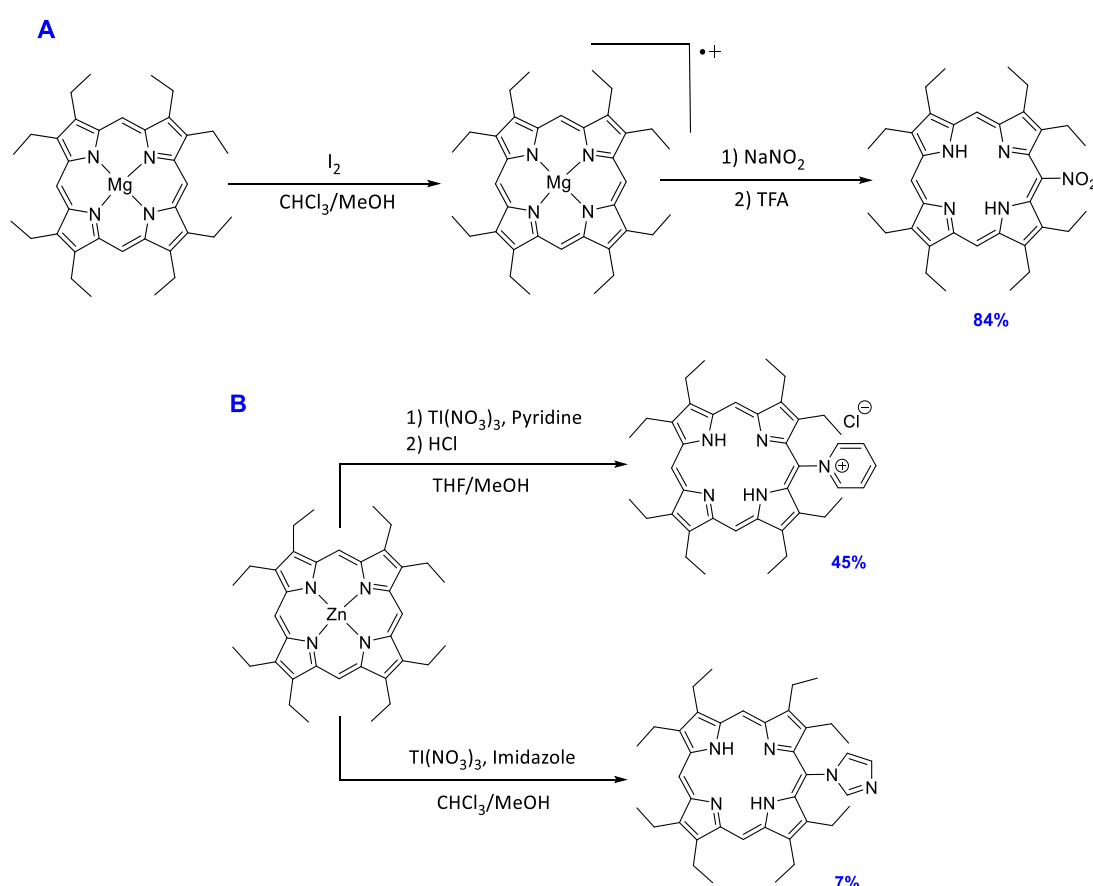


Figure 29 : Travaux pionniers du groupe Smith dans la réactivité des OEP passant par un radical cation A) réaction de nitration B) addition de pyridine et d'imidazole

Par la suite cette méthode de substitution du macrocycle porphyrinique a été appliquée à la formation de polymères en appliquant un balayage cyclique.^[107,108] La génération du dication par application d'un potentiel anodique élevé, c'est-à-dire la deuxième oxydation de la porphyrine, est nécessaire pour augmenter la réactivité. Au vu de ces travaux, d'autres oligoporphyrines ont été obtenues par polymérisation sur une électrode, en présence de composés comportant deux groupes pyridines. En 2008, Le groupe de Ruhlmann a obtenu un premier film POM-porphyrine en utilisant des interactions ioniques.^[109] À partir de la porphyrine ZnOEP, une électropolymérisation est effectuée par balayages successifs d'une même gamme de potentiels. Au sein du copolymère obtenu, la charge positive des pyridiniums est compensée par les anions PF_6^- . Cette composante électrostatique assure la cohésion globale des films obtenus décrits Figure 30.

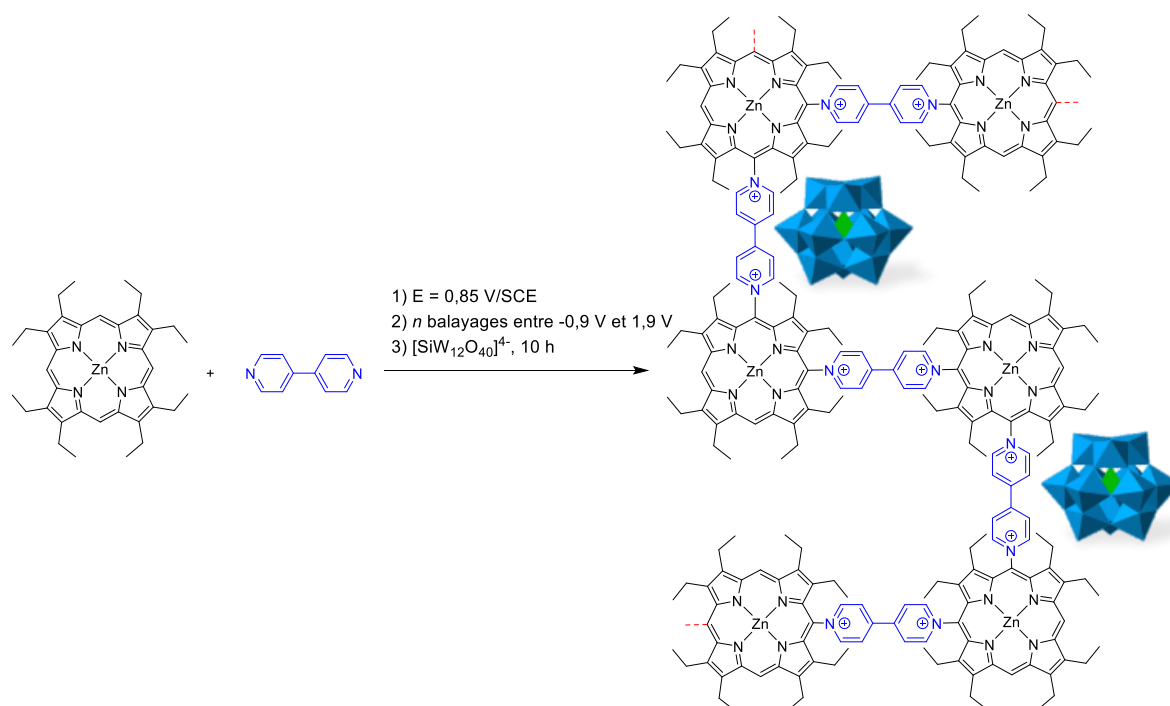


Figure 30 : Synthèse en 3 étapes d'un film POM-porphyrine à partir de ZnOEP, d'un espaceur 4,4'-bipyridine (bpy) et de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Dans un deuxième temps, les anions PF_6^- sont remplacés par des anions POM en trempant l'électrode d'ITO portant le film dans une solution aqueuse du POM. Si des études AFM montrent l'introduction des POMs dans le film, la présence du POM a toutefois un effet relativement faible sur les propriétés rédox du film ainsi que sur les propriétés d'absorption dans le domaine UV-vis.

En 2015, d'autres copolymères ont été publiés par les groupes de Ruhlmann et Hasenknopf.^[52] Le chemin synthétique pour l'obtention de ces composés passe par la formation d'un monomère POM portant un cycle benzénique 1,3,5-trisubstitué. Un des substituant du cycle benzénique est connecté à la sous-unité POM et les deux autres sont des groupements 4-pyridyle. Les films hybrides POM-porphyrine ont été préparés à partir de la porphyrine ZnOEP et le POM hybride POM(py)₂ en appliquant un balayage cyclique. La formation de ce copolymère par une étape d'électropolymérisation est décrite Figure 31.

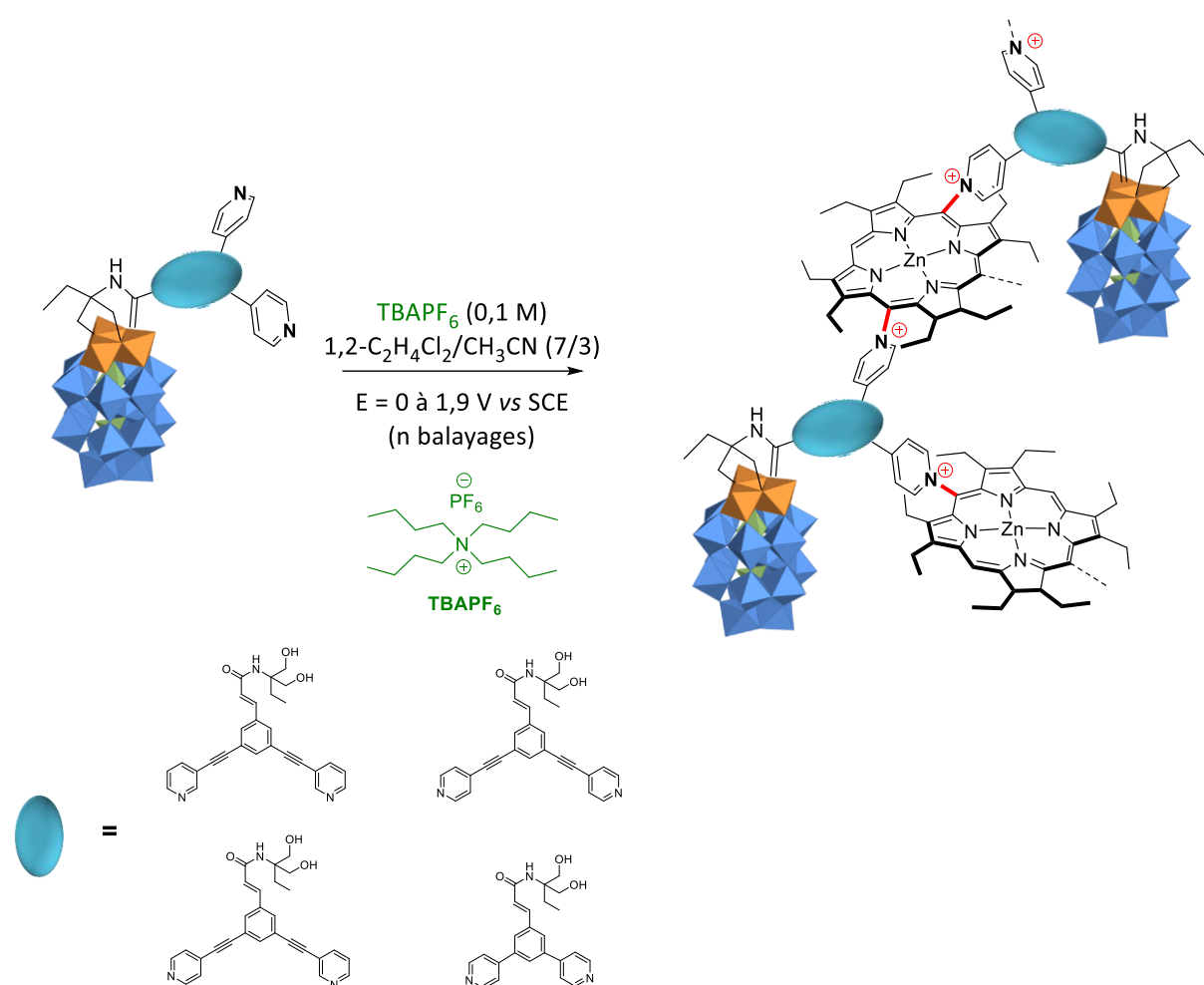


Figure 31 : Chemin synthétique pour la formation de copolymère décrit par les groupes de Hasenknopf et Ruhlmann

Ces films produisent des photocourants stables sous irradiation visible, dont l'intensité dépend fortement de la structure de l'espaceur dipyridyl organique, de l'épaisseur du film ainsi que du potentiel appliqué à la photoélectrode. La valeur du photocourant le plus important a été de $-3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce photocourant est plus élevé que ceux décrits dans la littérature pour des systèmes à base de POMs photosensibilisés par des métallopolymères

polypyridyles de ruthénium^[110] ou par des phtalocyanines^[111,112] de cuivre ou de cobalt. Ces films génèrent des courants proches de ceux produits par des films couche par couche construits par assemblage de POM avec des colorants hémicyanines.^[113]

IV. Définition des objectifs

Cette thèse s'intéresse aux relations entre la structure et l'activité à l'échelle moléculaire de complexes porphyrine-POM. La formation des complexes par liaison de coordination ou covalente a abouti à un bon contrôle de la réactivité et la caractérisation de ces complexes permet de relier la réactivité à des informations structurales. Néanmoins, le développement d'applications en photovoltaïque de ces complexes hybrides reste difficile en ce qui concerne la modification d'électrode. Les copolymères ou complexes électrostatiques ont montré une bonne efficacité pour des applications photovoltaïques grâce au dépôt de ces derniers sur des électrodes mais la limite de ces travaux est la caractérisation structurale des polymères ainsi que le contrôle de leur réactivité. Ces complexes sont généralement représentés de manière « idéalisée » en raison manque d'informations structurales et ce travail cherche à apporter des modèles à l'échelle moléculaire permettant de décrire et contrôler les interactions au sein des édifices. Au cours de ce travail, la formation d'entités discrètes permettant d'étudier les interactions porphyrines-polyoxométallates a été entreprise et plusieurs édifices ont été préparés, caractérisés et étudiés.

CHAPITRE 2 : VERS LA FORMATION DE SYSTEMES DIMERIQUES PAR OXYDATION

I. Origines du projet

Les porphyrines^[1] et les polyoxométallates^[114] (POMs) ont été énormément étudiés séparément pour différentes applications dans les domaines du photovoltaïque ou encore des matériaux π conjugués dans le cas des porphyrines. Néanmoins, la combinaison porphyrines/polyoxométallates a moins fait l'objet d'étude approfondies. Les propriétés photocatalytiques des porphyrines ont, de tout temps, motivé la synthèse et l'étude de multiporphyrines et notamment de dimères cycliques comme modèles de paire spéciale dans la photosynthèse.^[115,116] En incorporant des unités électro-actives dans un système bis-porphyrines, il a été mis en évidence des interactions électroniques photo-induites « donneur-accepteur ». L'inclusion de fullerène dans des systèmes de dimères cycliques de porphyrines a été souvent décrite dans la littérature,^[117] contrairement à l'inclusion des POMs. Le but de ce projet est l'étude d'un nouveau système donneur-accepteur entre un dimère de porphyrine, qui jouera le rôle de donneur d'électron et un polyoxométallate, qui jouera le rôle d'accepteur. Les objectifs de ce travail sont donc la synthèse de bis-porphyrines et l'étude d'inclusion de POMs dans ces dimères, éventuellement cycliques, de porphyrines représentés Figure 32.

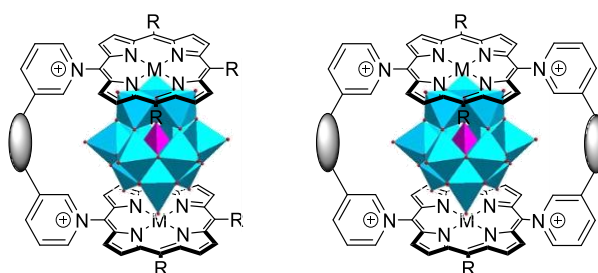


Figure 32. Molécules cibles du projet

Ces complexes permettront d'aller vers une meilleure compréhension des phénomènes photo-induits, des applications en électrochimie et, à plus long terme, la conception de cellules solaires. Les liaisons de coordination, les interactions de type charge-charge ou encore les interactions faibles peuvent être utilisées pour une reconnaissance efficace entre le POM et le dimère de porphyrine. C'est pourquoi la synthèse d'un dimère chargé est très importante

afin d'optimiser les interactions avec le(s) POM(s). L'architecture des molécules cibles est inspirée des travaux des groupe d'Aida et de Torres.^[118,119]

La stratégie envisagée pour accéder aux molécules cibles est représentée Figure 33. Cette stratégie comporte deux étapes clés. La première est la formation de nouveaux systèmes dimériques à l'aide d'une réaction d'oxydation entre deux métalloporphyrines et un ligand nucléophile. L'utilisation de ces ligands permettra de placer les deux porphyrines parallèlement. La seconde est l'inclusion du POM dans ces dimères de porphyrines.

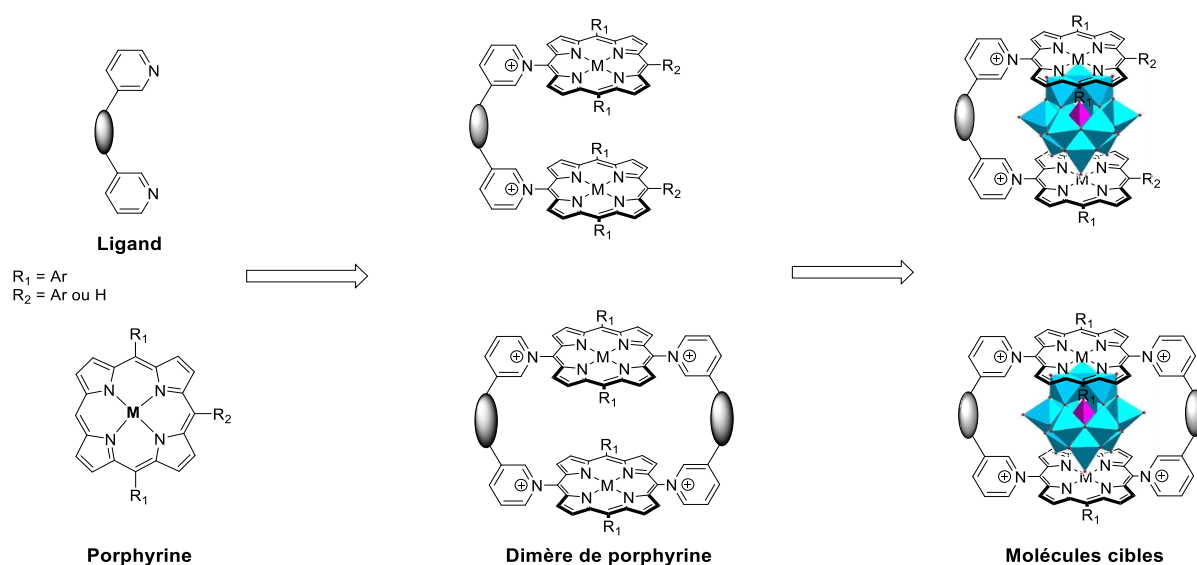


Figure 33. Stratégie pour synthétiser les molécules cibles.

II. Synthèses et études des monomères

II.1 Synthèse des briques de bases

II.1.a) Synthèse des ligands bispyridiniques

Les ligands **13a** et **13b** décrit Figure 34, sont obtenus par couplage de Sonogashira entre le dibromobenzène correspondant et la 3-éthynylpyridine en présence d'un complexe de palladium(0), de l'iodure de cuivre et de la triéthylamine utilisée ici comme solvant. Le ligand **14** est obtenu par couplage de Suzuki entre l'ester pinacolique de l'acide 3-pyridylboronique et un dérivé du *m*-dibromobenzène. Grâce à ces couplages pallado-catalysés deux tailles différentes de ligands sont obtenues afin d'ajuster l'espacement des porphyrines et d'optimiser la reconnaissance entre ces derniers et le POM.

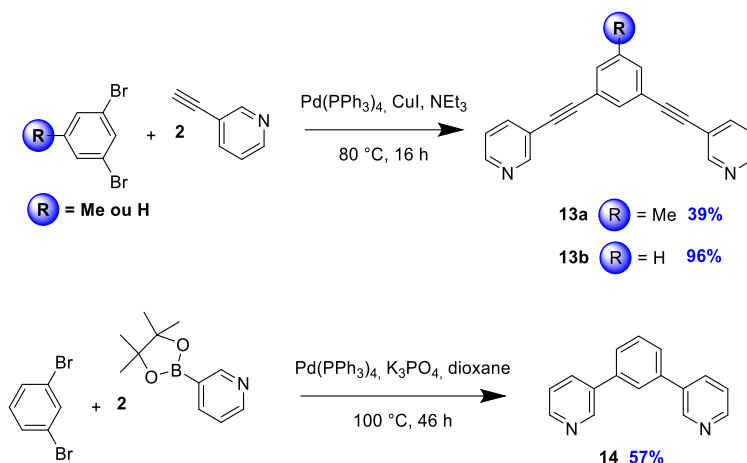


Figure 34 : Synthèses des ligands bispyridiniques

II.1.b) Synthèse des porphyrines

La 5,15-diaryl-porphyrine **Zn17** décrite Figure 35 a été obtenue par une voie de synthèse décrite dans la littérature. [120]

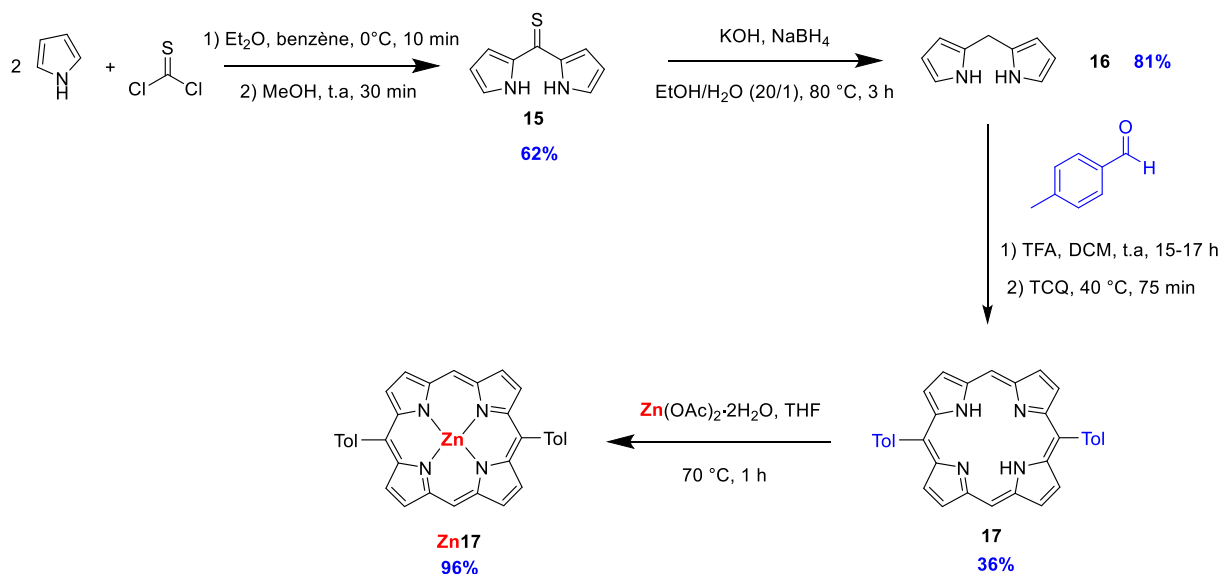


Figure 35 : Chemin synthétique de la formation de la 5,15-ditolylporphyrine de zinc

La première étape est une condensation de deux pyrroles sur le thiophosgène afin d'obtenir la dipyrrolylthione **15** avec un rendement de 62%. Par la suite, une réaction de réduction avec NaBH_4 a été effectuée afin d'obtenir le dipyrrolylméthane (DPM) **16**. La porphyrine **17** est obtenue après une réaction de condensation entre **16** et le tolualdéhyde puis une réaction d'oxydation avec du chloranile à 40 °C avec un rendement global de 36% sur les deux étapes. Le zinc(II) est introduit dans la porphyrine **17** afin d'obtenir la métalloporphyrine **Zn17** avec un rendement de 96%. Le choix d'un dérivé tolyle a été fait afin

de disposer d'un signal RMN pour le CH₃, singulet hors de la zone des signaux aromatiques, pouvant ainsi servir de sonde RMN indiquant la symétrie des édifices.

II.1.c) Caractérisation électrochimique des porphyrines

Les valeurs de potentiel des évènements redox pour les différentes porphyrines ont été mesurées et figurent dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des potentiels d'oxydation des différentes porphyrines susceptibles d'être des précurseurs pour la formation des molécules cibles

Porphyrine	E ° (V vs SCE)	
	E° _{ox} (1)	E° _{ox} (2)
DitolPorphZn	0,84	1,24
OEPZn	0,65	1,07
OEPNi	0,66	1,19
OEPPd	0,79	-
OEPH ₂	0,86	-

Conditions : CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, C = 3.5 mM, Pt, Fc/Fc⁺ référence interne. DitolPorphZn = 5,15-ditolyldiporphyrine de zinc ; OEP = Octaéthylporphyrine.

II.2 Étude préliminaire de l'étape clé : réactivité des radicaux cations porphyriniques

II.2.a) Mécanismes

Dans le cadre de ce projet, la formation d'un radical cation permettant l'insertion d'une 4,4'-bipyridine en position *meso* a été privilégiée. L'étape clé est l'enchaînement de la réaction d'oxydation par voie électrochimique générant le radical cation de la porphyrine et de l'addition du ligand pour obtenir le système dimérique attendu. Le mécanisme correspondant proposé par Devillers est décrit Figure 36 afin de mieux comprendre le déroulement de cette réaction.^[121] La première oxydation va générer un radical cation (**B**) sur la porphyrine, puis une porphyrine dicatonique (**C**) est générée au de la seconde oxydation. Dans le cadre de ce projet, l'intermédiaire **B** est important en regard de la méthodologie décrite par l'équipe de Smith avec des nucléophiles de type pyridine.^[104]

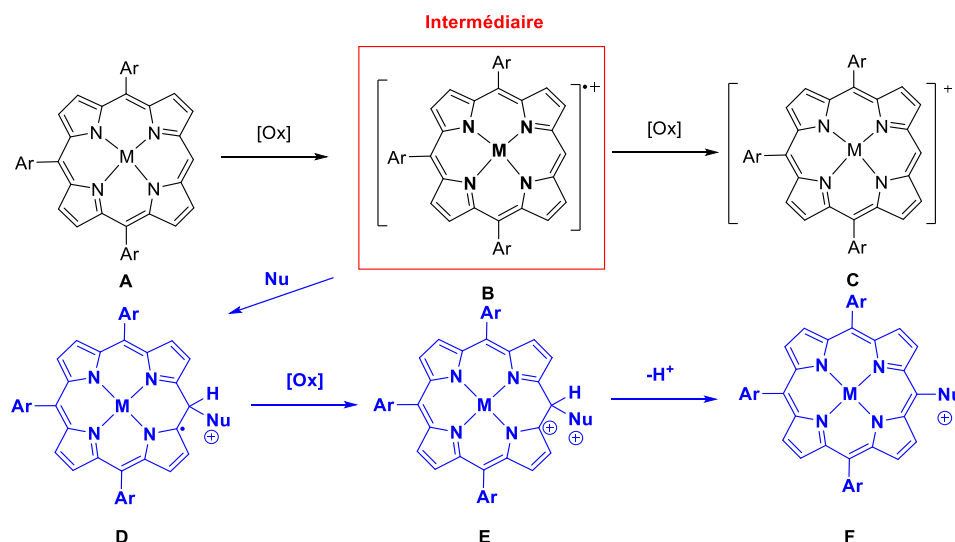


Figure 36 : Réactivité générale d'une triaryl-porphyrine par la formation d'un radical cation en présence d'un nucléophile

L'intermédiaire **B** peut suivre deux chemins réactionnels : le premier correspond à une réaction d'homocouplage entre deux radicaux cations **B**, produisant un dimère de porphyrine avec une liaison $C_{meso}-C_{meso}$. Le second est une addition nucléophile sur le cation de la porphyrine afin de former une liaison de type $C_{meso}-Nu$ ($C_{meso}-Nu^+$ dans le cas où $Nu =$ pyridine). Cette réaction permettra de former l'espèce **D** à partir de l'intermédiaire **B**. Le composé **D** s'oxyde très facilement en **E** et ce dernier va conduire au produit **F** par une perte de proton correspondant à une ré-aromatisation du cycle porphyrinique.

II.2.b) Approche préliminaire

Les premières réactions d'oxydation ont été effectuées par électrochimie. Les conditions décrites Figure 37 ont été établies en fonction des potentiels redox mesurés précédemment pour la porphyrine. Le potentiel d'oxydation lors de la coulométrie a été fixé à 0,9 V/SCE, légèrement au-dessous de la valeur du premier potentiel d'oxydation de la porphyrine, mais les résultats de cette réaction ont été très peu concluants.

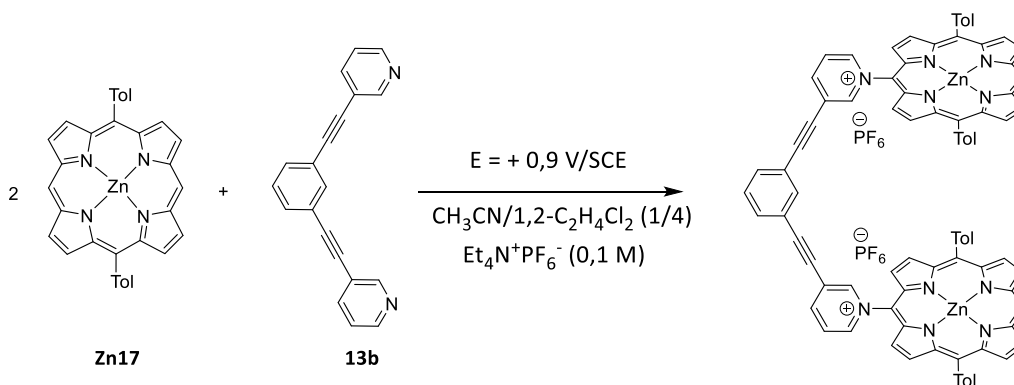


Figure 37 : Réaction envisagée pour la formation du dimère

S'il y a eu conversion totale de la porphyrine de départ qui n'est plus présente en chromatographie sur couche mince, la disparition totale des signaux des protons en position *meso* en RMN indique l'absence de conversion en produit désiré. Ces deux faits peuvent s'expliquer comme suit :

- L'homocouplage décrit précédemment est une réaction secondaire possible dans ces conditions et elle conduit à la formation du composé représenté Figure 38.

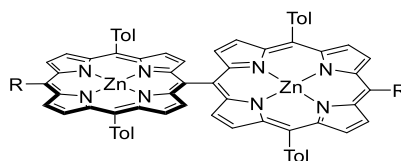


Figure 38 : Dimère de porphyrine issu de l'homocouplage

- Les conditions peuvent se prêter à la polymérisation des réactifs entre eux. En effet, le produit désiré peut être oxydé et continuer à réagir avec un autre ligand ou une autre porphyrine pour former des polymères représentés Figure 39.

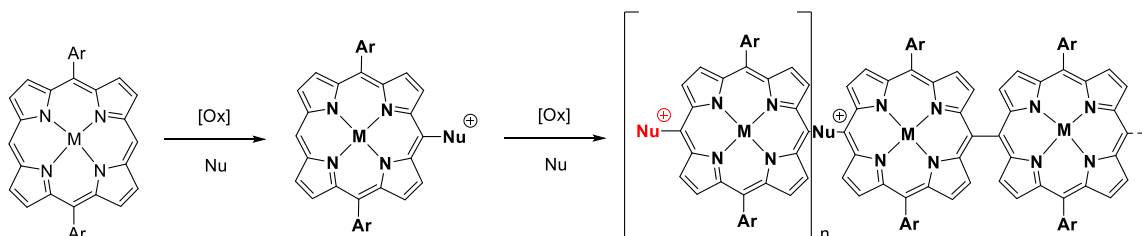


Figure 39 : Structure hypothétique d'un polymère obtenu par formation électrochimique de radical cation

Afin de contourner ces problèmes, plusieurs options sont envisageables, notamment pour limiter la compétition entre l'addition nucléophile et l'homocouplage. Dans les conditions utilisées, il est possible en effet de former trois produits différents : le produit

désiré qu'on nommera le dimère, le produit issu d'une seule addition nucléophile qu'on appellera le monomère et enfin le produit d'homocouplage. Ces trois produits sont représentés Figure 40 et on peut anticiper que les proportions de chaque réactif peuvent avoir une influence sur l'issue de la réaction.

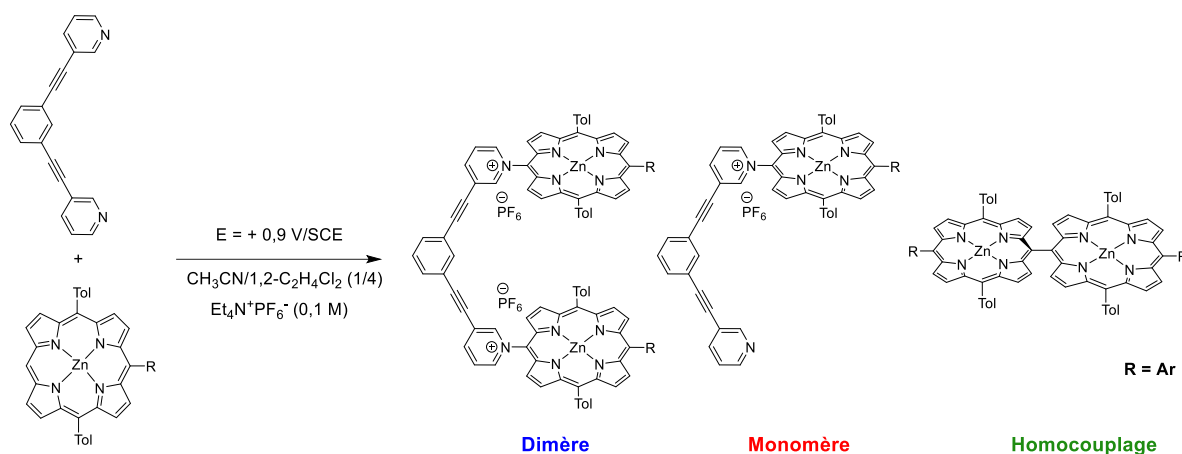


Figure 40 : Représentation de la formation des trois produits possibles dans ces conditions de réaction

Lorsque la porphyrine est en excès par rapport au ligand, la formation du dimère devrait être favorisée par rapport au monomère, mais malheureusement l'excès de porphyrine dans le milieu favorise également la formation du produit d'homocouplage. Lorsqu'un excès de ligand bis-pyridinique est présent, la formation du monomère devrait être favorisée par rapport au dimère, tout en permettant de diminuer la quantité d'homocouplage. Les résultats expérimentaux compilés dans le Tableau 2 confirment ces tendances sans jamais permettre l'observation du produit désiré.

Tableau 2 : Proportion des produits formés en fonction du réactif en excès (+++ = très favorable, ++ = favorable et - = peu favorable)

Excès	Dimère	Monomère	Homocouplage
Porphyrine	-	-	+++
Ligand	-	++	++

Le problème de la polymérisation est issu de la présence d'une deuxième position *meso* libre qui permet une deuxième réaction, soit d'attaque nucléophile, soit d'homocouplage. Sans contrôle de la sélectivité, la polymérisation va être favorisée. Pour

pallier ce problème, la synthèse d'une nouvelle porphyrine **18** avec une seule position *meso* libre représentée Figure 41 a été entreprise.

La triaryl-porphyrine peut être obtenue suivant une approche décrite Figure 41, analogue de la méthode développée par Senge.^[122] L'addition d'un groupement anisyle a été effectuée en position *meso* de la porphyrine par un échange halogène-métal entre du *tert*-BuLi et du 4-bromoanisole, afin de générer l'aryl-lithien correspondant.^[123] Ce dernier est additionné sur la porphyrine **17** afin d'obtenir le composé **18**. Les métalloporphyrines **Ni18** et **Zn18** sont obtenues par réaction avec les sels métalliques inorganiques correspondants.

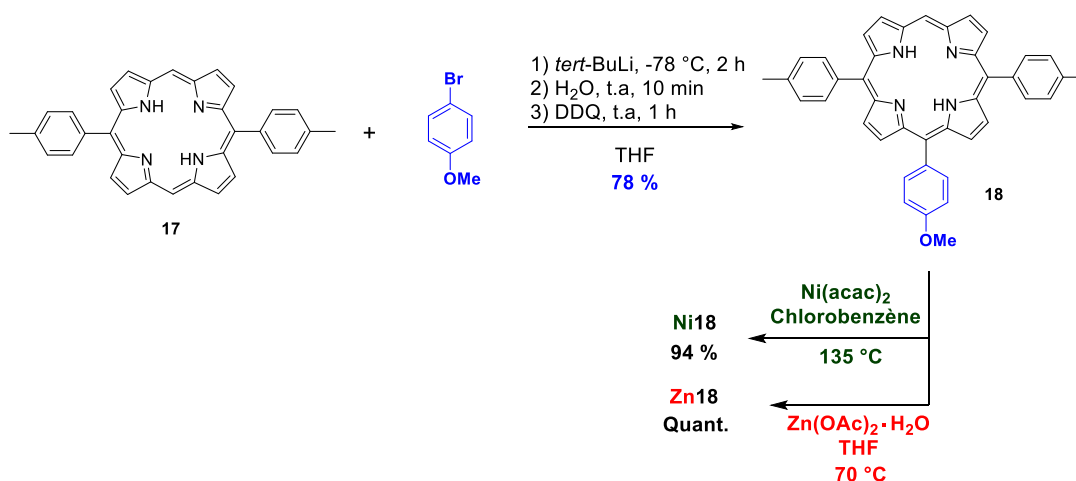


Figure 41 : Synthèse d'une triaryl-porphyrine

II.3. Étude de la formation du radical cation

Il est possible de générer le radical cation de la porphyrine par voie électrochimie ou par voie chimique. Les deux méthodes représentées Figure 42 ont été comparées afin d'optimiser la formation du radical cation et, dans un premier temps, les deux méthodes ont permis d'obtenir le monomère. Pour l'oxydation par voie chimique en bleu, le tris(4-bromophényl)ammoniumyl-hexachloroantimonate (« magic blue ») a été utilisé comme oxydant monoélectronique. Ce réactif permet de synthétiser le monomère avec un rendement de 17% après quatre heures de réaction. Par voie électrochimique, le monomère a été obtenu après deux jours d'électrolyse avec un rendement de 7% (Figure 42 en rouge). La même concentration a été utilisée dans les deux cas et la réaction a été arrêtée après conversion totale de la porphyrine observée par chromatographie sur couche mince (CCM). Au-delà du temps de réaction et du rendement, les différents avantages et inconvénients de ces deux méthodes ont été étudiés.

Le net avantage de la méthode électrochimique sur l'oxydation chimique est le contrôle précis du potentiel d'oxydation appliqué pour la première oxydation, ce qui permet d'éviter la formation d'une espèce dicationique qui peut évoluer de façon erratique. En cas de polymérisation, une partie de l'efficacité de l'approche électro-synthétique réside dans l'absence d'une étape de purification car le polymère est collé à l'électrode. Dans ces conditions, un simple lavage peut éliminer les électrolytes et la matière première soluble. La génération des espèces réactives à la surface de l'électrode peut également induire des concentrations locales d'espèces réactives qui sont favorables à la polymérisation.

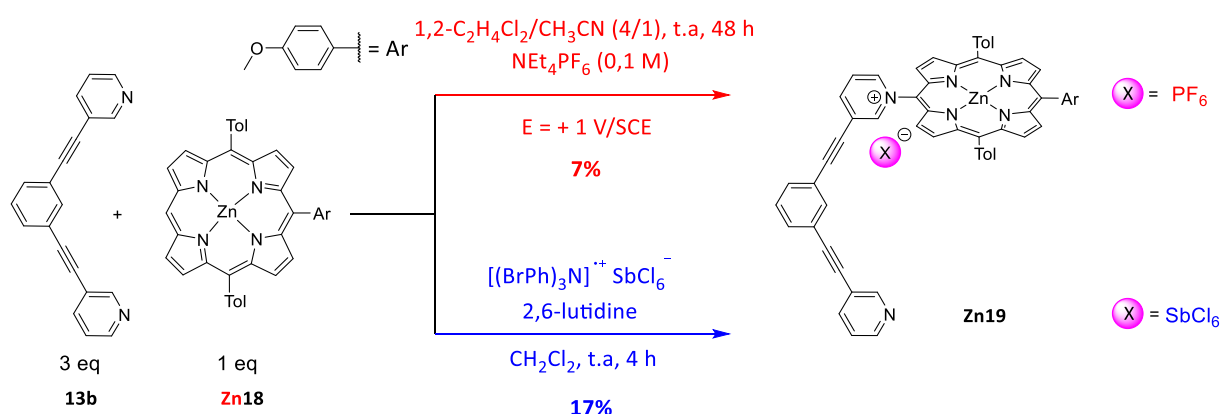


Figure 42 : Comparaison de méthodologie pour la formation du radical cation par agent chimique (Bleu) et électrochimique (rouge) pour la formation du monomère **Zn19**

La voie chimique permet d'avoir un contrôle de la stœchiométrie par rapport à l'oxydant comparé à la voie électrochimique où un potentiel est appliqué durant toute la réaction. Cette méthode permet de ne pas utiliser un solvant polaire pour dissocier l'électrolyte dans le but de rendre la solution conductrice homogène. Par ailleurs, le changement d'échelle de la réaction est plus évident car il ne nécessite pas l'utilisation d'une verrerie spécifique comme une cellule électrochimique.

II.4. Optimisation de la réaction

II.4.a) Condition de la réaction avant l'optimisation

En raison de la valeur ajoutée des matières premières, **18** et des dérivés de di-pyridyle, l'optimisation des conditions de réaction est décrite sur la Figure 43. Il convient de noter que la polymérisation est à peine un problème lorsque les dérivés d'OEP sont utilisés sauf si des excès d'oxydant sont utilisés ou des temps d'électrolyse prolongés sont appliqués. Les conditions de réaction sont variées à partir des conditions suivantes : CH_2Cl_2 comme solvant,

4,4'-bipyridine comme nucléophile, 2,6-lutidine comme base, Magic Blue [(4-Br-C₆H₄)₃N]SbCl₆ comme oxydant et de 1 à 12 h comme temps de réaction.

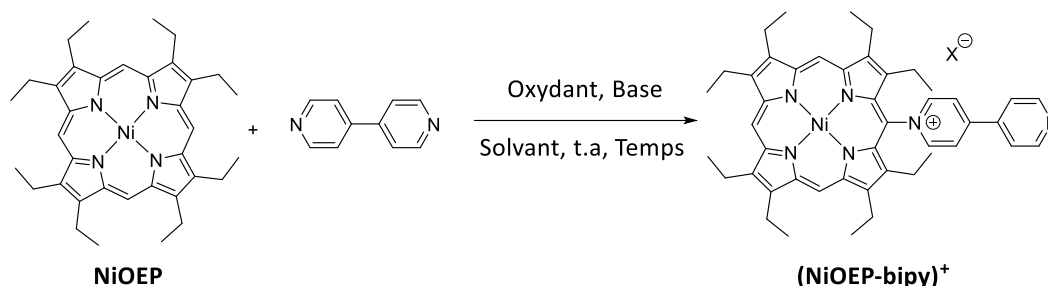


Figure 43 : Réaction témoin pour l'étude d'optimisation

II.4.b) Optimisation du solvant

Les solvants organiques chlorés ont donné le rendement isolé le plus élevé (dichlorométhane : 21% et dichloroéthane : 16%). Dans le THF et le DMF, seules des traces du composé cible ont été détectées par analyse par CCM du milieu réactionnel. La solubilité de tous les réactifs et des produits est un paramètre clé pour améliorer de l'efficacité de la réaction. Les solvants organiques chlorés conviennent à la fois aux espèces neutres et chargées impliquées et seront des solvants de choix. En revanche, le THF ne convient pas en raison de sa mauvaise stabilité vis-à-vis de l'oxydation et de la génération de produits de dégradation concomitants à la consommation du Magic Blue. Enfin, le DMF est également connu pour la formation de radicaux en présence de bases^[124] et n'est donc pas adapté à cette réaction.

II.4.c) Optimisation de la base

Dans un second temps, un criblage de différentes bases a été effectué. Tout d'abord, la 2,6-lutidine a été distillée avant chaque utilisation et les différents carbonates ont été stockés en étuve. D'un point mécanistique la base permet de piéger le proton lors de la ré-aromatisation de la porphyrine après l'addition du nucléophile. La présence de la base est assez importante lorsqu'on travaille avec des métaux labiles comme le zinc ou encore pour éviter tout problème de protonation de la base libre. Encore une fois, la solubilité est clairement un problème pour le choix de la base, mais le caractère nucléophile de la base peut également jouer un rôle et expliquer la faible tendance observée lors du passage de la lutidine au carbonate de césium avec des rendements de 21% et 24%. Puis la diminution progressive à travers les séries K₂CO₃ et Na₂CO₃.

II.4.d) Optimisation du temps de réaction

Après le criblage du solvant, le temps de réaction a été varié. Un rendement quasi constant a été obtenu après 1 h (23%), 4 h (24%), 8 h et 24 h (21%) de temps de réaction. L'information principale de cette étude est que la cinétique de cette réaction est assez rapide. Après 1h de réaction il n'y a quasiment plus de conversion de la NiOEP.

II.4.e) Optimisation de l'oxydant

Théoriquement, le mécanisme suggère que deux équivalents de Magic Blue sont nécessaires pour conduire la réaction à son terme. Un premier équivalent permet la formation du radical cation sur la porphyrine alors que le second est nécessaire pour l'oxydation de l'*iso*-porphyrine radical intermédiaire. Néanmoins, au vu des rendements obtenus, la formation du radical cation n'est pas anecdotique. Par conséquent, un dosage pour l'étude de la formation totale du radical cation sur la porphyrine par spectromètre UV-visible a été réalisé. La concentration de la NiOEP est de $3,38 \times 10^{-6}$ M pour ce dosage.

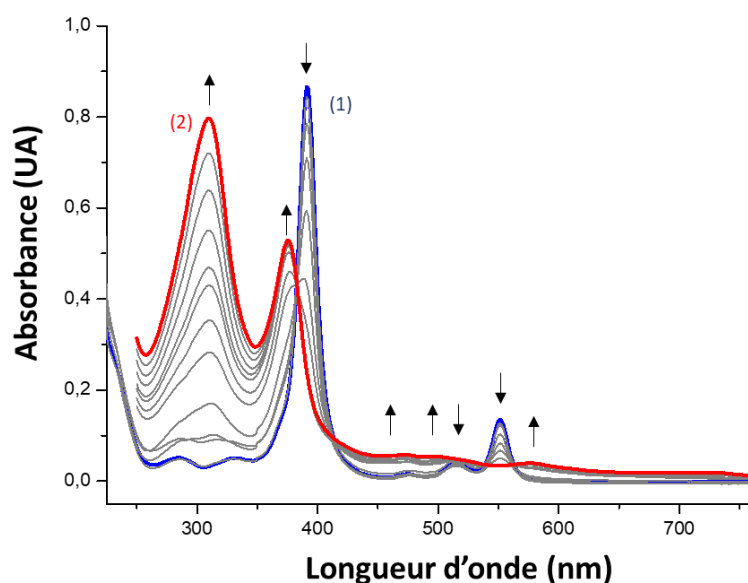


Figure 44 : Titrage par absorption UV-visible de NiOEP par Magic Blue ($[(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}]\text{SbCl}_6$). Solvant : CH_2Cl_2 , $T = 25,0$ °C, (1) $[\text{NiOEP}] = 3,38 \cdot 10^{-5}$ M; (2) $[\text{Magic blue}] / [\text{NiOEP}] = 12$

Comme le montre la Figure 44, pendant le titrage, la disparition de la bande de Soret autour de 400 nm qui coïncide à la montée de la forte absorption du Magic Blue réduit en dessous de 300 nm. Avec 5 équivalents de Magic Blue ajoutés à la solution, la disparition de

la bande Soret est complète. Le seul changement observé pour l'agent oxydant supplémentaire ajouté est l'augmentation de la bande d'absorption du Magic Blue vers 300 nm. Ainsi, pour toutes les oxydations et pour toutes les comparaisons d'agents oxydants, un rapport oxydant/porphyrine de 6/1 a été utilisé.

Plusieurs oxydants usuels ont été criblés afin d'optimiser la formation du radical cation afin d'augmenter le rendement. Ces différents oxydants sont représentés Figure 45.

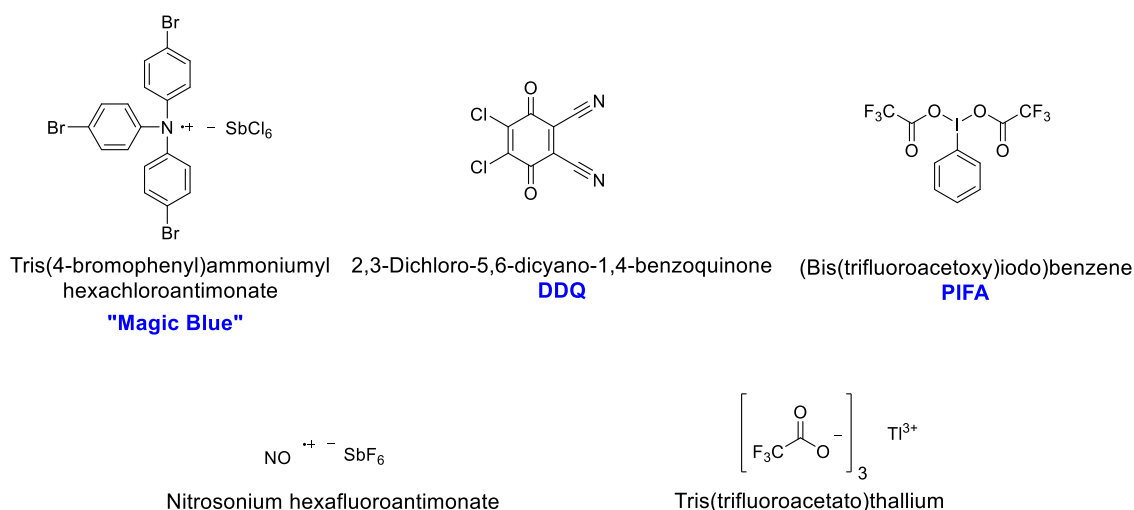


Figure 45 : Représentation des différents oxydants criblés lors de cette étude d'optimisation

Les variations autour de l'agent oxydant ont clairement montré que le Magic Blue était le seul oxydant approprié pour cette réaction (24%). Toutefois, les sels NO^+ (SbF_6^-) ont permis la formation et la purification du produit (13%) contrairement à la dichloro-dicyano-quinone (DDQ: traces), à l'iodosobenzène bis (trifluoroacétate) (PIFA : traces) et aux sels de Tl (III) (trace).

II.4.f) Optimisation de la concentration de l'oxydant

Le dernier facteur qui a été étudié est la concentration de l'oxydant. Cette dernière est la clé de l'optimisation. Les résultats sont assez parlants pour cette optimisation, le rendement est lié à la concentration de l'agent redox. Sous l'effet de la dilution, le rendement n'a qu'augmenté en passant de 19% de rendement pour un milieu concentré à 65% pour une concentration de 6×10^{-5} M. Cette concentration a fourni le meilleur rendement dans le cadre de cette optimisation. La solubilité incomplète du Magic Blue dans ces conditions dans certains solvants est une explication raisonnable de ces faibles rendements.

II.4.g) Conclusion sur l'optimisation

Avec ces conditions optimisées en main, une série de réactions avec la MOEP et les triaryl-porphyrines illustrées Figure 46 ont été effectuées et ont conduit à des résultats reproductibles, bien que des rendements modérés de formation de l'adduit de porphyrine aient été obtenus dans la plupart des cas.

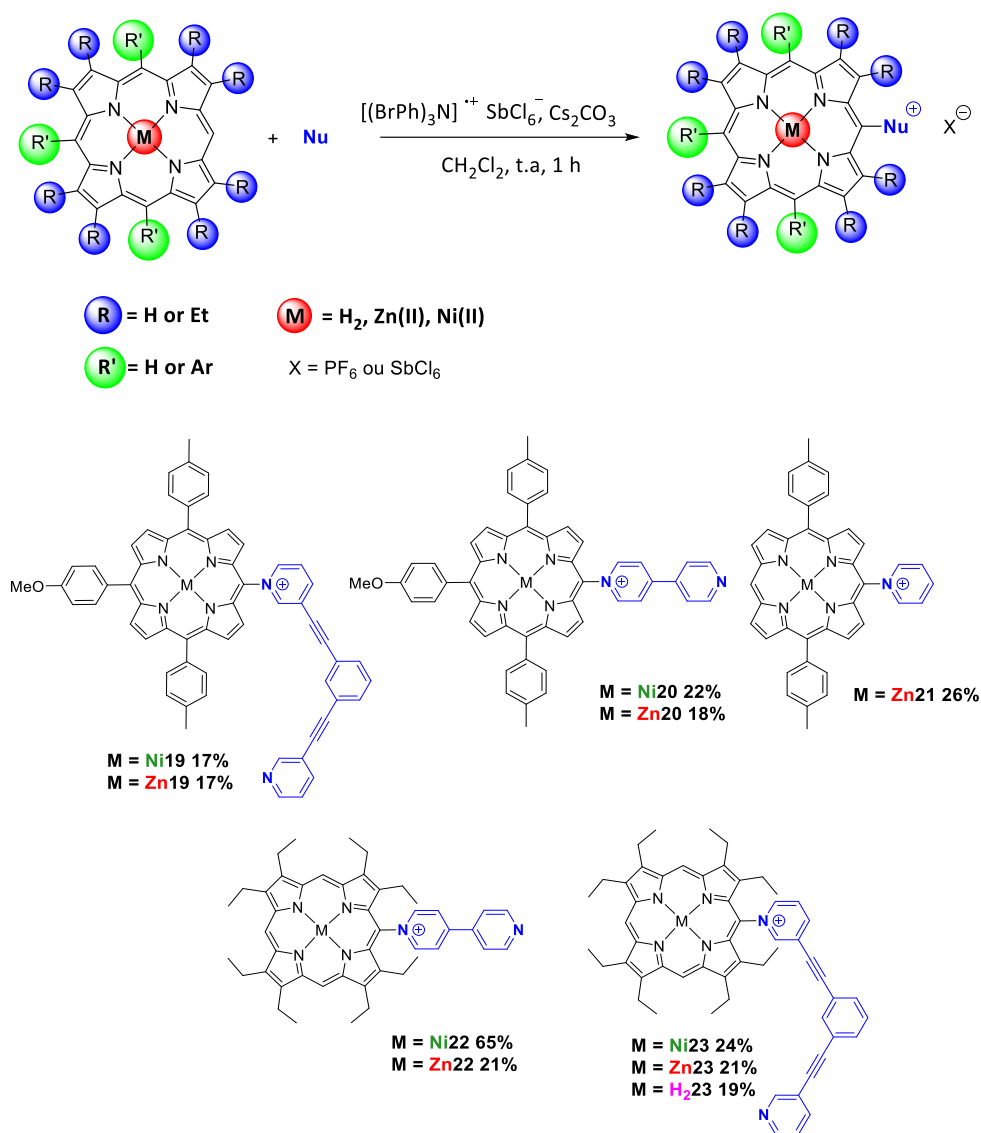


Figure 46 : Représentation des différents monomères obtenus grâce aux conditions optimisées

En comparant les rendements obtenus pour la préparation de **Ni22** et **Ni20** (65% contre 22%), il convient de souligner que dans le cas des triaryl-porphyrines, le principal produit de la réaction a toujours été l'homocouplage du cation radicalaire de porphyrine généré. Ceci a été décrit précédemment pour les oxydations électrochimiques et explique le faible rendement observé pour la préparation de **Ni20**.^[125,126]

II.4.h) Structure radiocristallographique de **Ni22**

L'obtention de monocristaux du composé **Ni22** représenté Figure 47 a permis de le caractériser par radiocristallographie. La structure à l'état solide de X est présentée ci-après. Elle a été résolue par Nathalie KYRITSAKAS-GRUBER (Laboratoire de Tectonique Moléculaire, UMR 7140, Université de Strasbourg).

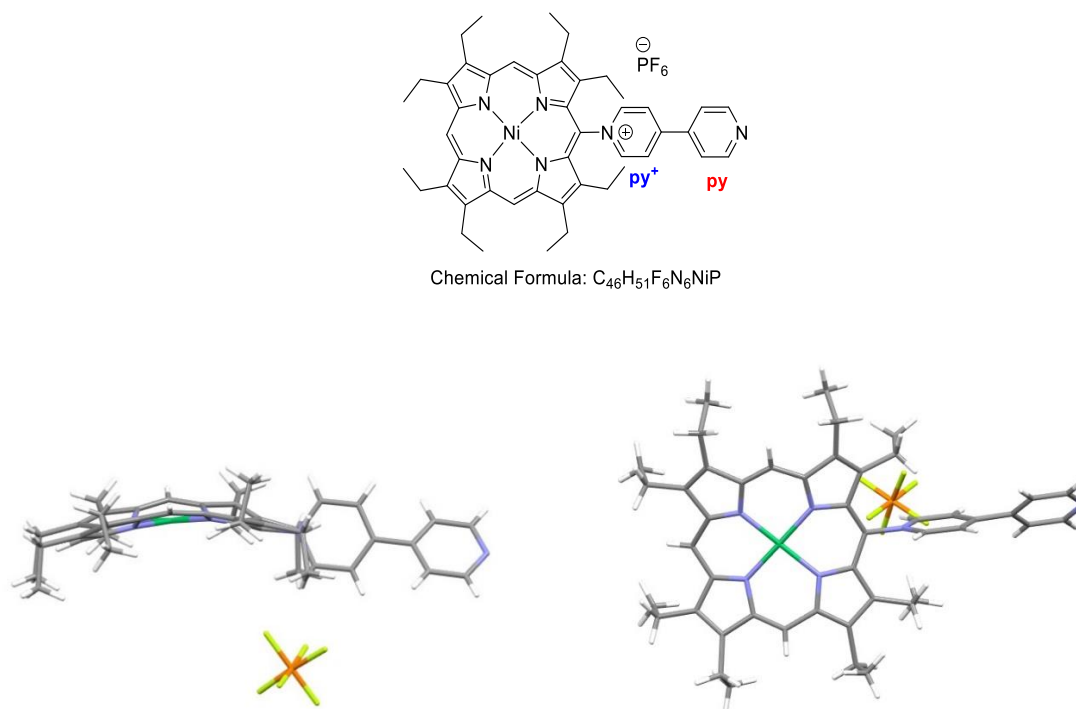


Figure 47 : Représentation de la structure RX du monomère **Ni22**

Des monocristaux du monomère **Ni22** ont été obtenus par diffusion de vapeur de pentane dans une solution du produit dans le dichlorométhane à température ambiante. Les paramètres d'affinement des données sont indiqués dans la partie expérimentale. La porphyrine n'est pas plane, mais présente une déformation de type ondulée. Cette information était attendue car les porphyrines de nickel(II) sont majoritairement ondulées due à la taille du nickel(II). Les vues de face et de côté des structures cristallines sont schématisées Figure 48. Les distances (a, b, c, d et e) et les angles sont donnés dans le Tableau 3.

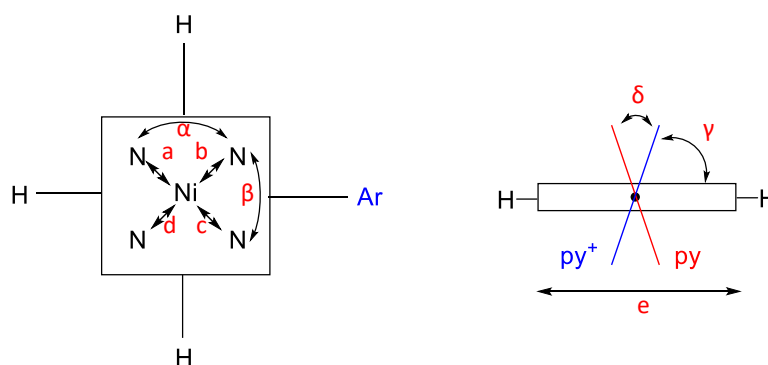


Figure 48 : Représentation schématique du composé **Ni22**

Tableau 3 : Différents distances et angles du produit **Ni22** obtenus par RX

X	a = 1,923 Å	b = 1,962 Å	c = 1,935 Å	d = 1,939 Å	e = 6,545 Å
	$\alpha = 92,48^\circ$	$\beta = 88,10^\circ$	$\gamma = 83,41^\circ$	$\Delta = 36,13^\circ$	

Les quatre angles de liaisons N-Ni-N sont proches de 90° et la structure RX montre que le nickel(II) est carré plan. La longueur de liaison Ni-N vaut en moyenne 1,95 Å. L'angle entre le plan de la porphyrine et la bipyridine est de $83,41^\circ$ et entre les pyridines est de $36,13^\circ$.

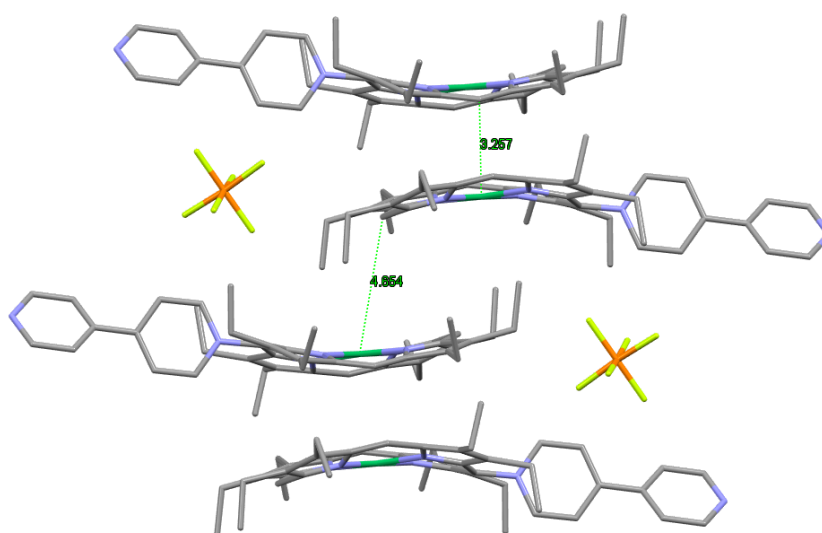


Figure 49 : Représentation du packing de la molécule **Ni22**

Le packing de la molécule **Ni22** illustré Figure 49, montre une distance de 3,25 Å (Ni-C) entre les porphyrines qui correspond à une interaction du type π -stacking. Il y a également une distance de 4,65 Å entre les porphyrines stacker. Les bipyridines sont placées en opposition l'une par rapport à l'autre au sein de la structure due à des répulsions de charge.

III. Perspective : synthèse d'un dimère de porphyrine

III.1. Formation du dimère

Après le travail d'optimisation, la réaction pour la formation du dimère de porphyrine a été étudiée. Les conditions de réaction pour la formation de ce dernier sont identiques à celles déterminées après le travail de criblage. Cependant, dans cette réaction le monomère va jouer le rôle de nucléophile et la MOEP celui de l'électrophile représenté Figure 50.

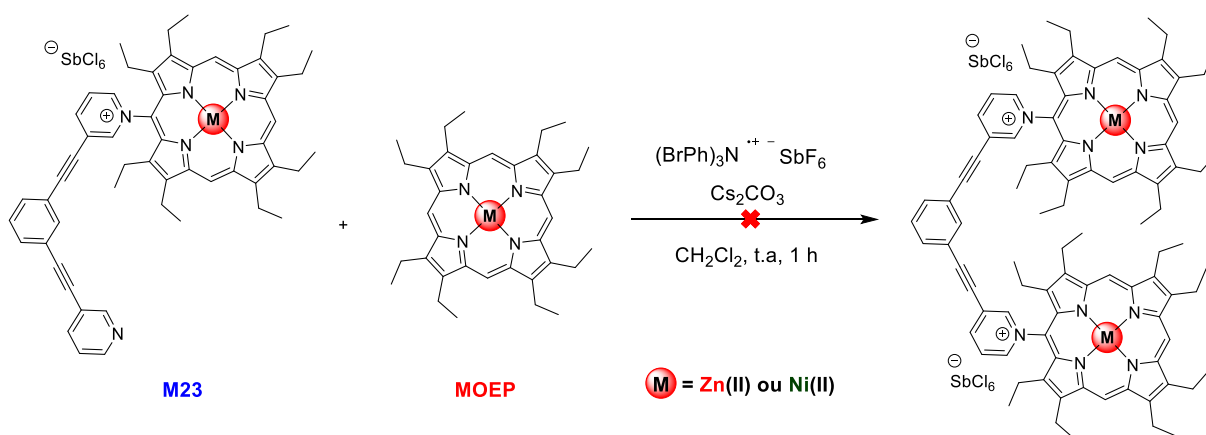


Figure 50 : Conditions testées pour la synthèse du dimère de porphyrine

Dans ces conditions aucune conversion de la **M23** n'a été observée. De plus, en changeant le nombre d'équivalents ou encore le métal dans la porphyrine, la conclusion reste la même et aucune conversion du monomère n'a été constatée. Au vu, de ces résultats il a été supposé que le caractère nucléophile de l'azote libre de la **M23** peut être diminué par la présence de la charge positive sur la molécule, l'encombrement faible des alcynes ne garantissant pas l'absence de conjugaison des trois cycles du lien bis-pyridine.

III.2. Étude de la réactivité des monomères

Afin d'étayer cette hypothèse, une étude de la réactivité des atomes d'azotes de différents systèmes monomériques avec des agents alkylants variés a été faite. Les deux molécules témoins pour cette étude sont la **Ni22** et la **Ni23**. Pour le composé **Ni22**, les réactions d'alkylations n'ont pas lieu. Malgré le changement du solvant, de la température ou encore de l'agent alkylant, aucune conversion en produit de la réaction d'alkylation n'a été observée. Lors de l'utilisation d'irradiation par micro-ondes une dégradation de la porphyrine **Ni22** a été observée. Pour la seconde porphyrine **Ni23**, la conclusion est la même et aucun produit

d'alkylation a été obtenu et un produit de dégradation a été observé lorsque des conditions drastiques ont été utilisées, confirmant le faible caractère nucléophile des atomes d'azote libres des monomères.

IV. Conclusion

Ce travail de développement méthodologique a été focalisé sur la formation des dimères de porphyrines ciblés. La première approche envisagée a été un couplage pyridine/porphyrine induit par voie électrochimique, mais des difficultés ont été rapidement rencontrées. Par conséquent, l'oxydation par voie « chimique », à l'aide d'un oxydant monoélectronique, a été retenue. Les conditions mises au point ont permis de synthétiser de manière reproductible une série de dix produits différents contenant une première porphyrine. Cependant, ces résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir des systèmes multiporphyriniques, telles que les pinces moléculaires de porphyrine par l'utilisation prolongée de la réactivité des cations radicalaires des porphyrines. Ce travail a montré que des espèces discrètes peuvent être obtenues avec des rendements raisonnables dans des conditions optimisées pour les adduits simples porphyrine-pyridinium-pyridyl mais que l'utilisation d'autres nucléophiles nécessiteront une adaptation au cas par cas des conditions de réaction. À ce stade de développement, cette approche ne semble pas convenir à la synthèse des pinces moléculaires de porphyrine. Néanmoins, deux types de films minces de copolymère de porphyrine ont été obtenus par électropolymérisation des building blocks qui ont été synthétisés dans le cadre de ce projet par Yiming Liang (doctorante au sein du Laboratoire LECPCS, UMR 7177, Université de Strasbourg).^[127]

CHAPITRE 3 : FORMATION DE RECEPTEURS BIS-PORPHYRINES PAR *N*-ALKYLATION

I. Rappel des objectifs

Un des buts de ce travail est l'étude de l'encapsulation des polyoxométallates à l'intérieur d'un dimère de porphyrine (I). Comme évoqué auparavant, l'efficacité de la reconnaissance entre les deux familles de composés varie en fonction des types d'interactions utilisés : interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons de coordination et interactions électrostatiques.

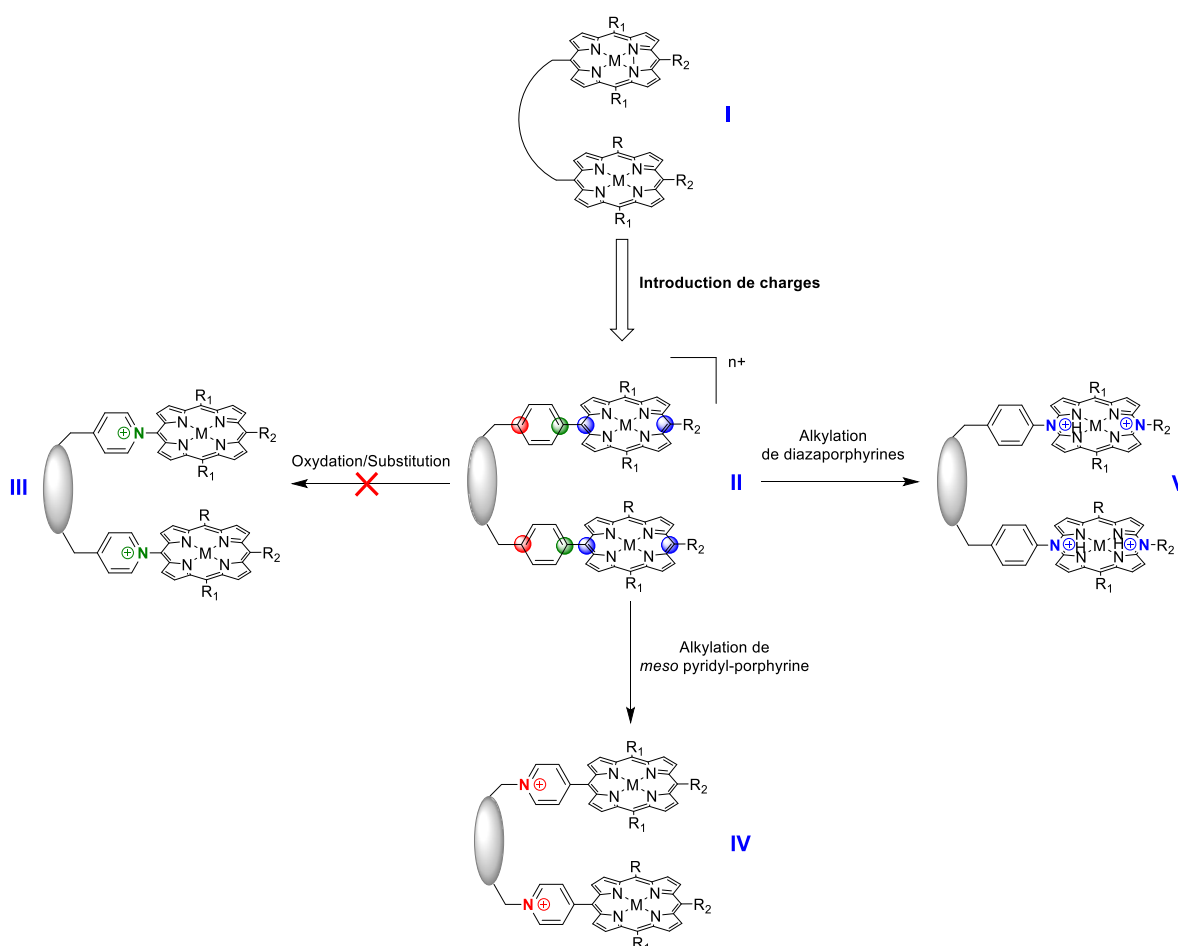


Figure 51 : Résumé des approches conduisant à la synthèse des pinces moléculaires polycationiques

Pour ajouter une composante électrostatique dans nos récepteurs le composé générique II, décrit Figure 51, doit être chargé positivement dans des positions identifiées en bleu, rouge ou vert pour interagir avec le POM polyanionique. La formation de systèmes dimériques chargés en position verte (III) par réaction d'oxydation décrite au chapitre 2 n'a pas été concluante et la suite des travaux s'intéresse à la formation du récepteur de type II par d'autres voies de synthèse. Dans un premier temps, les charges seront introduites en position rouge dans le récepteur IV par quaternisation d'azote sp^2 d'un groupement pyridine. Un autre récepteur V portant les charges en position bleue peut être obtenu en passant par une diazaporphyrine qui est un composé analogue aux porphyrines. Comme suggéré dans la représentation Figure 51, la structure de la diazaporphyrine permettrait d'introduire jusqu'à quatre charges positives en position meso et cette possibilité sera également explorée.

II. Précurseurs

1.1. Synthèse des porphyrines

Différentes briques de base ont été synthétisées possédant un ou plusieurs sites nucléophiles qui pourront être de bons candidats pour la formation des molécules cibles. Trois porphyrines ont été synthétisées, une avec deux sites nucléophiles et les deux autres avec un seul site. Les fonctions pyridines en position *meso* vont être utilisées comme nucléophiles pour aboutir à la molécule cible IV. La synthèse de la première porphyrine Ni25 est décrite Figure 52. La réaction du pyrrole sur l'aldéhyde correspondant conduit à l'aryl-DPM 24.^[128] Ce dernier mis en réaction avec le 4-pyridinecarboxaldéhyde afin d'obtenir le précurseur désiré 25 avec un rendement de 27%.^[120] La porphyrine de nickel(II) Ni25 est obtenu par métallation avec du Ni(acac)₂ dans le chlorobenzène.

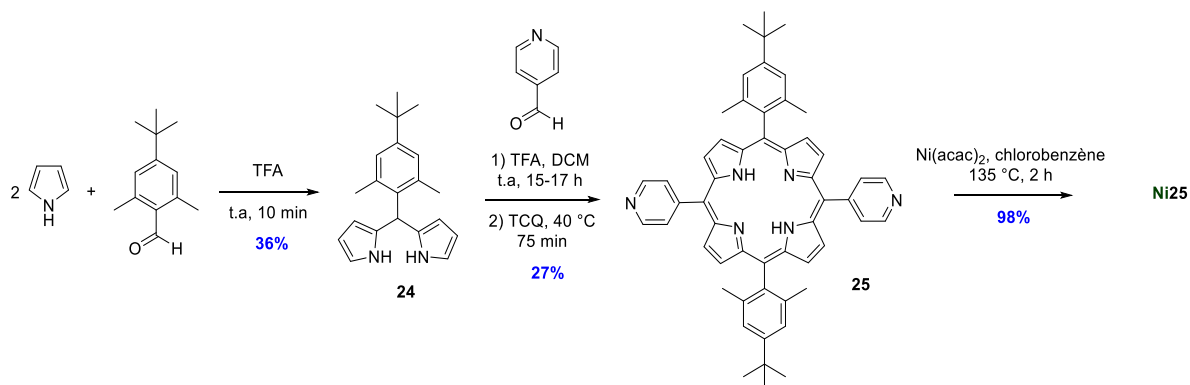


Figure 52 : Chemin synthétique pour l'obtention du précurseur **Ni25**

Les porphyrines avec un seul groupement pyridine sont obtenues par condensation du pyrrole sur le tolualdéhyde et soit le *para*- ou *meta*-pyridine-carboxaldéhyde afin d'obtenir les porphyrines **26** et **27** représentées Figure 53.^[129,130]

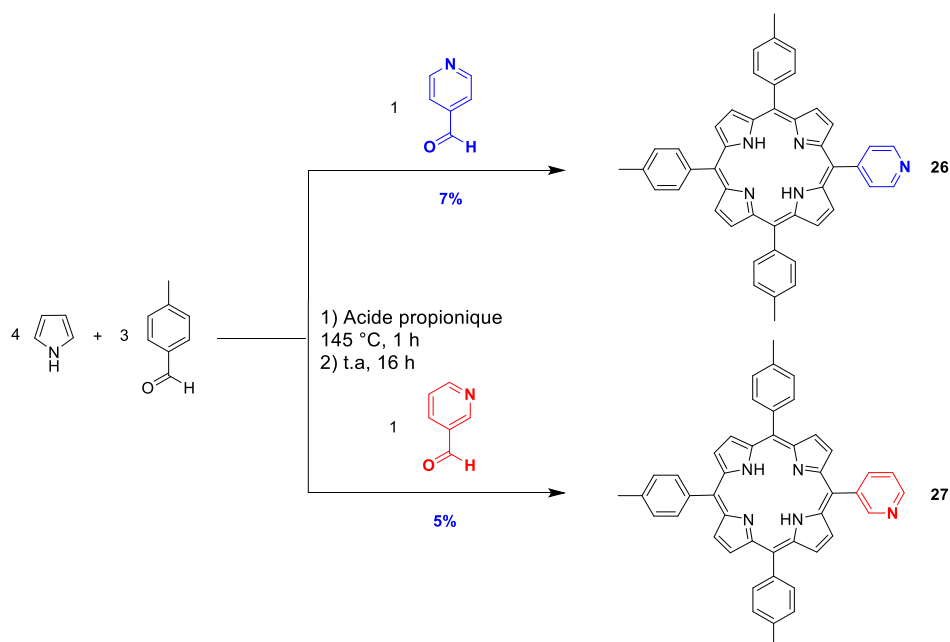


Figure 53 : Synthèse de la 5-(4-pyridine)-10,15,20-tritolylporphyrine et 5-(3-pyridine)-10,15,20-tritolylporphyrine

Ces réactions ont lieu dans l'acide propionique qui joue le rôle de catalyseur à reflux pendant 1 heure puis par agitation à température ambiante à l'abri de la lumière. Après purification par colonne chromatographique les composés **26** et **27** sont isolés avec des rendements respectifs de 7% et 5%.

1.2. Synthèse de la diazaporphyrine

Les diazaporphyrines peuvent être utilisées comme synthon pour former les composés de type **V**. Ces produits peuvent être préparés suivant la stratégie de synthèse décrite par l'équipe de Matano.^[131]

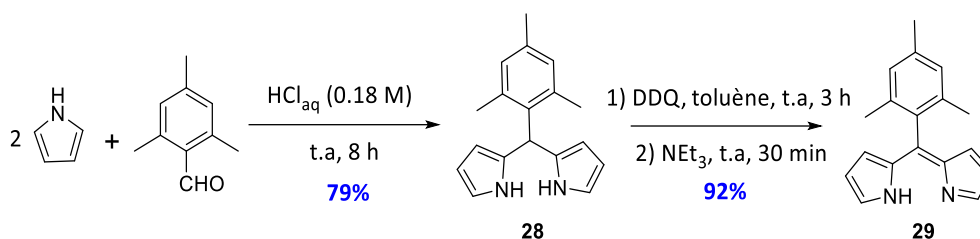


Figure 54 : Synthèse de l'aryle dipyrrométhène **29**

La première réaction est une condensation du pyrrole sur le mésitylaldéhyde en milieu acide pour obtenir le dipyrrométhane **28** représenté Figure 54, avec un rendement de 79%. Puis le dipyrrométhène **29** est obtenu par une réaction d'oxydation à l'aide de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ). Une réaction de double bromation est effectuée par action de la NBS à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le THF. Après 2h de réaction, le produit **30** décrit Figure 55 est obtenu avec un rendement de 48%.

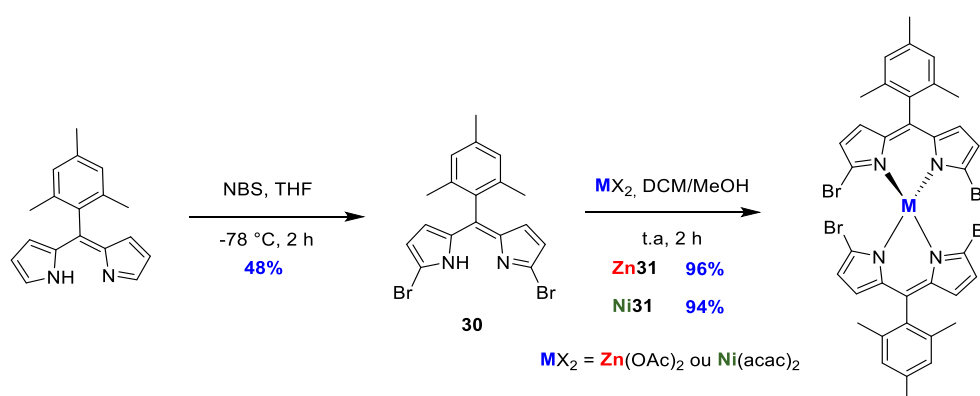


Figure 55 : Synthèse du précurseur de la diazaporphyrine **31**

Ce dernier dérivé est mis en présence d'une quantité stœchiométrique d'un complexe métallique au degré d'oxydation +II comme Ni(acac)₂ ou Zn(OAc)₂. Après deux heures de réaction à température ambiante, Zn31 et Ni31 sont obtenus avec des rendement de 96% et 94% (Figure 55). La diazaporphyrine 32 décrite Figure 56 est obtenue par une réaction de fermeture du cycle aromatique en présence d'azoture de sodium et d'iodure de cuivre dans

le DMF durant 16h à 110 °C. Les diazaporphyrines **Zn32** et **Ni32** sont obtenues avec des rendements respectifs de 41% et 36%.

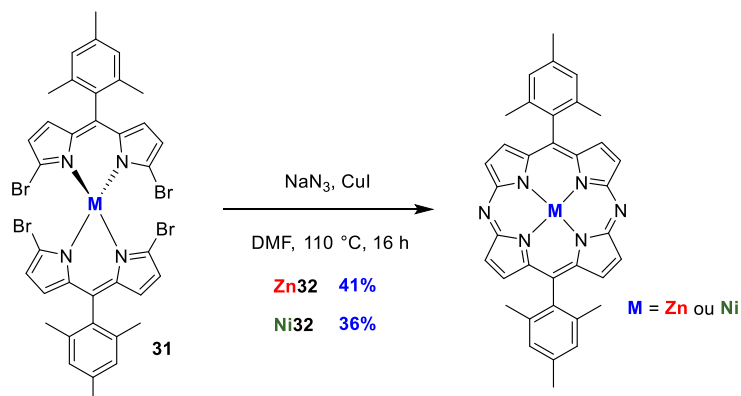


Figure 56 : Formation de la diazaporphyrine **32**

1.3. Étude de la réactivité des atomes d'azotes

Afin de vérifier la réactivité des atomes d'azote de chacun des intermédiaires préparés en vue de l'introduction de charges par quaternisation, des réactions de *N*-alkylation simples ont été effectuées dans un premier temps. L'électrophile choisi pour cette étude est l'iodure de butyle. Ce dérivé est un bon agent alkylant pour réaliser une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2). De plus, il possède une température d'ébullition élevée de 130 °C, comparée à 42.5 °C pour l'iodométhane et permettra donc d'utiliser des températures de réaction plus importantes comme décrit Figure 57.

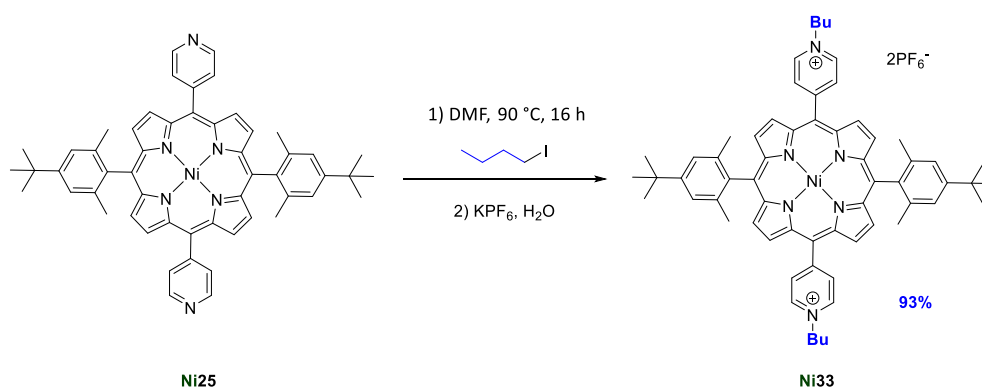


Figure 57 : Etude des réactivités des molécules

Le DMF permet de solubiliser les espèces chargées et de chauffer à 90 °C. Ces conditions ont été appliquées à chacun des candidats potentiels qui ont été synthétisés auparavant. Les résultats sont représentés Figure 58.

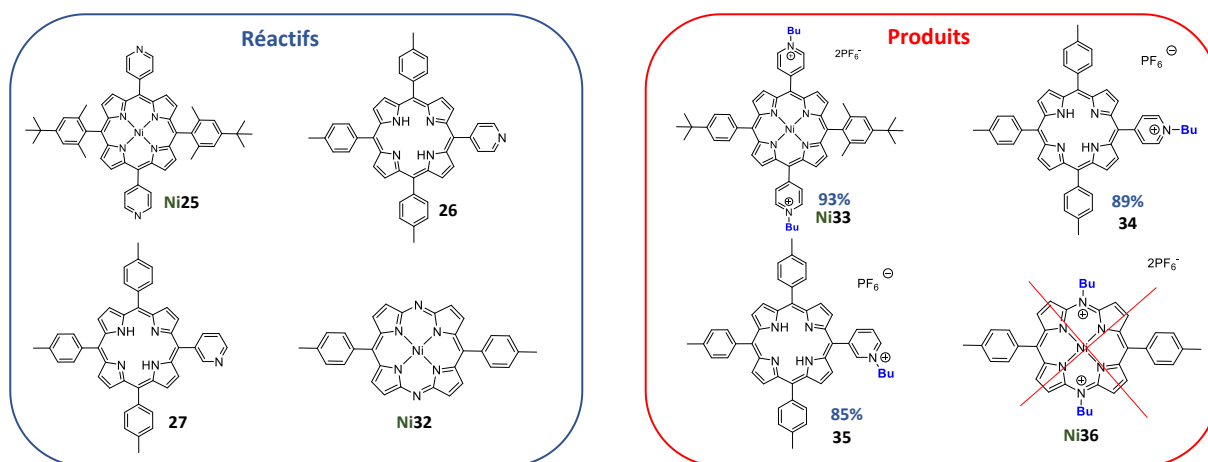


Figure 58 : Récapitulatif de l'étude de la réactivité des composés

Ces résultats montrent le potentiel de trois molécules différentes (voir Figure 58) qui pourront être de bons candidats pour la formation des molécules cibles de ce projet. En effet, les produits de quaternisation correspondants **Ni33**, **34** et **35** ont été obtenus avec les rendements suivants 93%, 89% et 85%. Cela montre que les atomes d'azotes sur les groupements pyridine en position *meso* de ces porphyrines sont bien réactifs et qu'il est possible de les fonctionnaliser afin d'introduire une charge positive sur le composé.

Cependant, le produit fonctionnalisé de la diazaporphyrine **Ni36** n'a pas été obtenu, suggérant que les azotes en position *meso* de la diazaporphyrine sont très peu réactifs. Néanmoins l'équipe de Shinokubo a démontré récemment qu'il est possible de les fonctionnaliser, mais dans des conditions particulières.^[132] La *N*-alkylation est efficace avec du triflate de méthyle dans le 1,4-dioxane ou 1,2-dichlorométhane après un jour de réaction et fournit le produit de mono-alkylation. Le groupe de Shinokubo a montré qu'il était difficile de fonctionnaliser le deuxième atome d'azote, même en augmentant le nombre d'équivalents de l'agent de méthylation. Au vu des résultats et de la littérature, la diazaporphyrine n'est pas un bon candidat dans le cadre de ce projet.

II. Formation des dimères de porphyrines

II.1. Études préliminaires

Pour donner suite aux résultats décrits précédemment, trois molécules ont été identifiées pour la formation de pinces moléculaires. Pour obtenir ces dernières, une réaction de *N*-alkylation va être entreprise avec du α,α' -dibromo-*m*-xylène qui possède deux sites électrophiles ainsi qu'un espaceur aromatique.

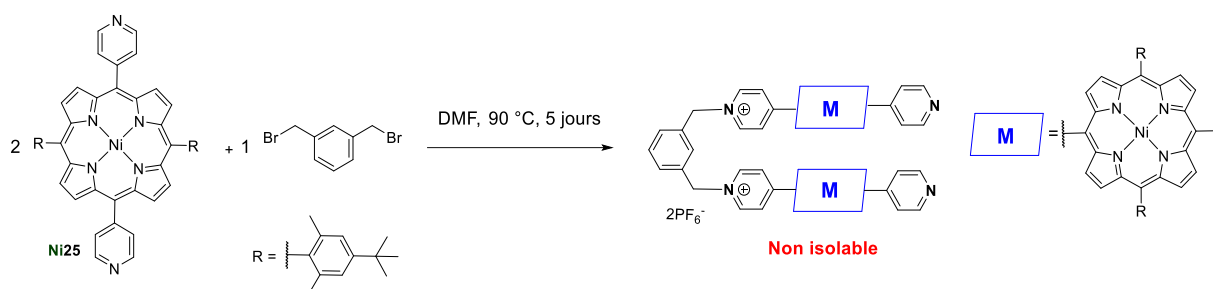


Figure 59 : Réactions préliminaires de la formation des pinces moléculaires

Si le suivi de la réaction décrite Figure 59 démontre la consommation de la porphyrine de départ, la structure du composé final n'a pas pu être déterminée en raison de son insolubilité dans tous les solvants usuels. Ce problème de solubilité peut être dû à la formation d'un polymère entre la porphyrine **Ni25** et l'électrophile compte tenu de la présence de deux sites nucléophiles sur chaque porphyrine. Les deux autres candidats à la quaternisation ne possédant qu'un seul site nucléophile ont par conséquent été l'objet de recherches plus approfondies.

II.2. Formation par étape

II.2.a) Synthèses des monomères

Compte-tenu des résultats précédents, la formation du dimère se fera en deux étapes : i) la formation d'un intermédiaire nommé monomère puis, ii) la formation du dimère. Dans un premier temps, l' α,α' -dibromo-xylène est utilisé en large excès (20 équivalents) afin de favoriser la formation du monomère, décrite Figure 60. La réaction se fait dans le THF dont l'efficacité dans les réactions de *N*-alkylation avec des porphyrines est décrite dans la littérature.^[129]

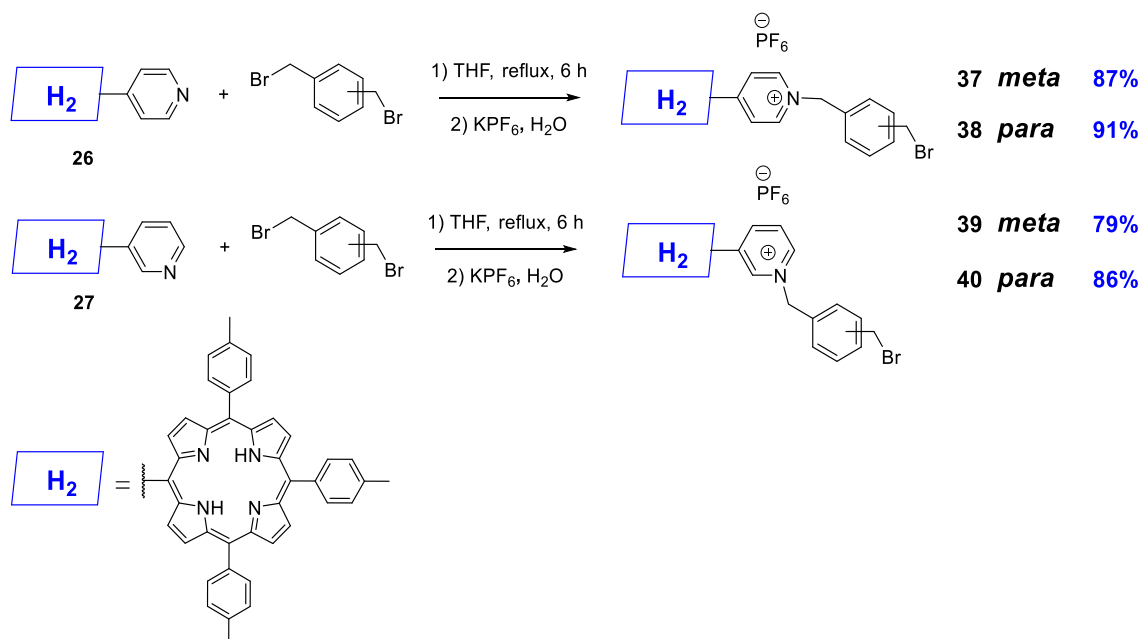


Figure 60 : Formation des monomères

Cette approche a permis de préparer quatre monomères différents qui sont obtenus avec des rendements compris entre 79% et 91%. Lors des différentes réactions, l'apparition du dimère sous forme de traces a été observée malgré utilisation d'un excès de l'espaceur aromatique.

II.2.b) Études électrochimiques

Afin de disposer de potentiels électrochimiques de référence, la série de monomères synthétisés a été étudiée par électrochimie dans des conditions standards : une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail, un fil de platine comme pseudo-électrode de référence et contre-électrode. Le couple Fc^+/Fc est utilisé comme référence interne et Bu_4NPF_6 à 0,1 M dans 5 mL de DCE comme électrolyte. Dans le cas du monomère **37**, quatre processus redox, dont trois réversibles sont observés Figure 61A. Les deux oxydations mono-électroniques et réversibles sont typiques des porphyrines et correspondent à la formation du radical cation porphyrine et du dication porphyrine. En réduction, le premier couple réversible semble avoir une intensité deux fois plus intense comparé aux vagues d'oxydation et paraît correspondre à un échange de deux électrons, comme le montre également la voltampérométrie stationnaire représentée sur la Figure 61B. Une coulométrie à potentiel contrôlé permettra de confirmer cette hypothèse. La différence des hauteurs de vagues ou

de pic de potentiel pourrait aussi être dû à une inhibition partielle de l'électrode de travail ou à des coefficients de diffusion assez différente.

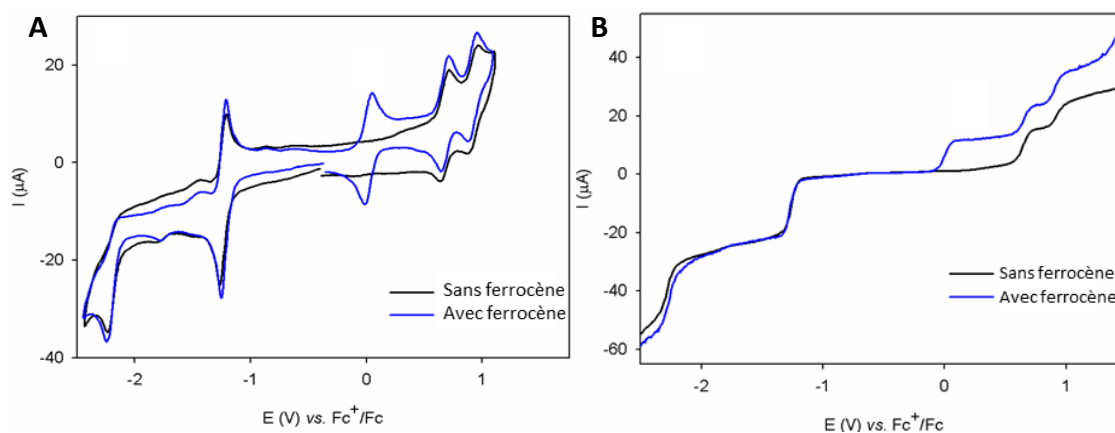


Figure 61 : A) voltampérométrie cyclique du monomère **37**, vitesse de balayage : $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ($d = 3 \text{ mm}$), référence interne : Fc. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF₆, B) voltampérométrie stationnaire du monomère **37**, vitesse de balayage : $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ($d = 3 \text{ mm}$), référence interne : Fc. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF₆

Afin de mieux de déterminer la nature de la première vague de réduction, le composé **37** a été étudié par spectro-électrochimie dans le domaine UV/Vis/NIR. La Figure 62 montre l'évolution du spectre optique de l'espèce intermédiaire formée lors de la première réduction durant un balayage de 0.2 à -1.5 V. D'une part, on constate que la bande de Soret de la porphyrine diminue, suggérant que l'aromaticité de la porphyrine a été perturbée durant le processus. D'autre part, une bande large de 800 à 1200 nm apparaît qui laisse supposer la présence d'un radical pyridyle qui se délocalise.^[133] Cette réduction semble correspondre à la réduction de la fonction pyridinium générant le radical pyridyle py[•]. Le fait que la bande d'absorption Soret soit touchée peut-être expliqué par la délocalisation du radical généré sur le macrocycle porphyrine. En effet, le radical peut se délocaliser sur les positions 2, 4 et 6, la position 4 correspondant à la porphyrine. Le second transfert monoélectronique est attribué à la première réduction de la porphyrine qui est irréversible.

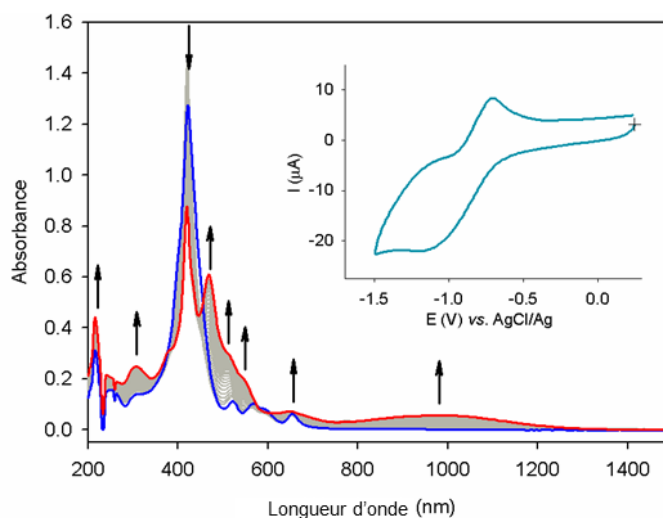


Figure 62 : Spectro-électrochimie du monomère **37**, . Milieu DMF + 0,1 M TBAPF₆. Cellule spectro-électrochimique à couche mince optiquement transparente (OTTLE, chemin optique : 0,2 mm) équipée d'une mini-grille Au (électrode de travail) et de fenêtres optiques du type CaF₂. $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Dans la littérature des systèmes similaires ont été décrits.^[134] La *tetra-N*-méthylpyridinium-porphyrine montre un processus redox à 6 électrons qui correspond à la réduction des quatre fonctions pyridinium et également aux deux réductions de la porphyrine au sein de la même vague de réduction. Le groupe de Kadish a effectué une étude électrochimique sur différentes *meso*-tétrakis(*N*-méthylpyridiniumyl)porphyrine. Des transferts réversibles à deux électrons ont été observés en réduction impliquant le système cyclique π de la porphyrine et les substituants 1-méthyl-4-pyridyle.^[135] Les différents potentiels d'oxydation ont donc pu être déterminés pour les différents monomères à l'aide de cette étude électrochimique décrite Tableau 4. De manière générale, les oxydations des porphyrines sont irréversibles sauf pour le composé **37**. La position de l'atome d'azote au sein du pyridinium influence sur le potentiel de la réduction de ce dernier. En effet, lorsque l'atome d'azote est en position *para* (composés **37** et **38**) par rapport à la porphyrine, possède un potentiel plus faible par rapport à la position *meta* (composés **39** et **40**). De plus la réduction des composés **39** et **40** est irréversible pour cette position due à des couplages radicalaires et un autre facteur pourrait expliquer la différence de potentiel, est la délocalisation du radical est possible sur la porphyrine pour la position *para*.

Tableau 4 : Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimées en volt par rapport au couple Fc^+/Fc

Composés	Oxydation de la porphyrine		Réduction du pyridinium	Réduction de la porphyrine	
Monomère 37	0,87 (81)	0,65 (68)	-1,30 (24)	-1,82 ^{irr}	-2,28 ^{irr}
Monomère 38	-	0,84 ^{irr}	-1,24 (55)	-1,84 ^{irr}	-2,23 ^{irr}
Monomère 39	-	0,69 ^{irr}	-1,45 ^{irr}	-1,60 (139)	
Monomère 40	-	0,73 ^{irr}	-1,42 ^{irr}	-1,55 (170)	-1,86 ^{irr} -2,38 ^{irr}

Potentiels mesurés par rapport à Fc en milieu DMF + 0,1 mol L⁻¹ TBAPF₆. Vitesse de balayage = 100 mV s⁻¹. Entre paranthèse : $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$.

II.3. Synthèse des dimères

Les différents dimères ont pu être obtenus par réaction entre la porphyrine **37** jouant le rôle d'électrophile et la porphyrine **32** servant de nucléophile en large excès. La première pince moléculaire **41** de ce projet est obtenue après 30 heures de réaction dans le THF à reflux (Figure 63).

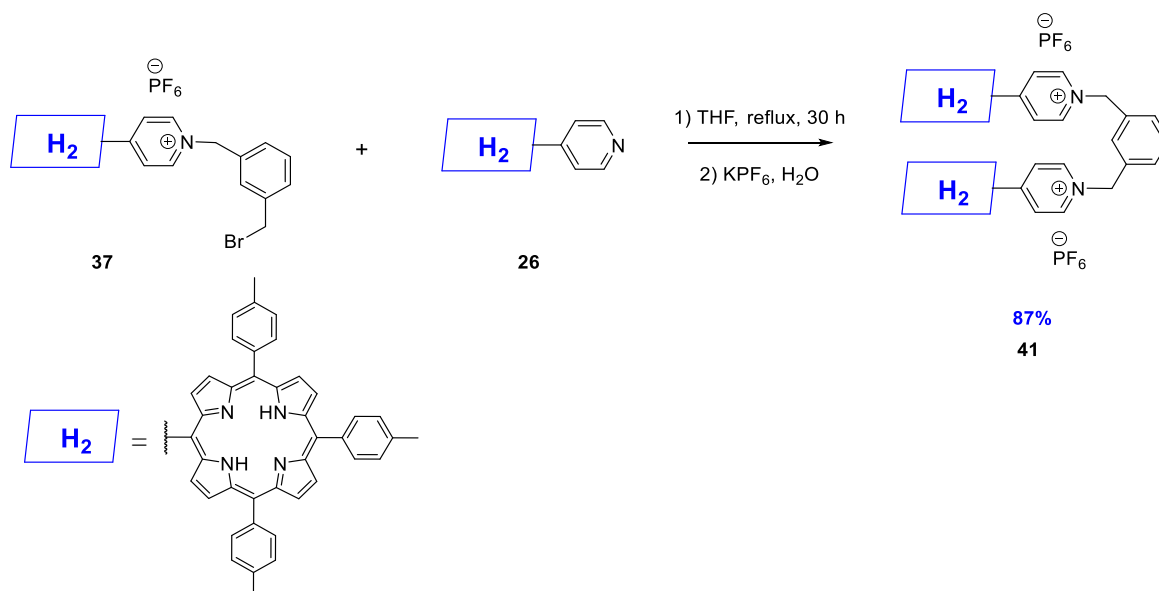


Figure 63 : Formation du dimère **41**

Ces conditions ont permis de préparer trois autres pinces moléculaires illustrées Figure 64. Ces dimères symétriques peuvent être obtenus par deux voies de synthèse différentes. La première (**méthode A**) est la réaction décrite ci-dessus où le monomère a été utilisé comme un électrophile en présence de la porphyrine **26** ou **27**. La seconde (**méthode B**) est une réaction entre la porphyrine **26** ou **27** et le α,α' -dibromo-xylène correspondant afin d'obtenir les dimères en une seule étape. Ces deux voies de synthèses ont permis de synthétiser de manière reproductible les dimères.

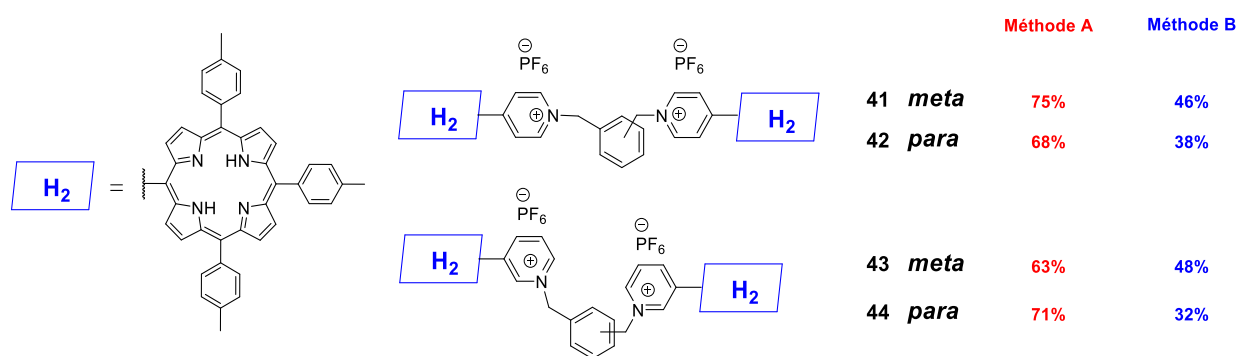


Figure 64 : Différentes pinces moléculaires synthétisées

Les rendements *via* la **méthode B** sont inférieurs à ceux obtenus *via* la **méthode A** (voir Figure 63). Ces rendements moindres pourraient s'expliquer par des problèmes de solubilité des intermédiaires et des produits dans le THF, dus aux contre-ions exclusivement bromure. En effet, le monomère intermédiaire est un sel de bromure alors qu'un sel d'hexafluorophosphate est utilisé dans la **méthode A**. Néanmoins, la **méthode B** permet d'obtenir les molécules cibles avec un gain de temps en passant par une seule étape malgré des rendements plus faibles. De plus, il y a une valorisation des sous-produits synthétisés par cette méthode. En effet, le second produit obtenu est le monomère qui est également un produit intéressant pour ce projet. C'est pourquoi la **méthode B** a été retenue pour la formation des pinces moléculaires.

III. Caractérisation des dimères de porphyrines

III.1. Caractérisation par spectroscopie RMN

Les dimères ont tous été caractérisés par les méthodes d'analyse classiques. Les dimères étant des isomères ne différant que par la position du pyridinium et du xylène, seule la caractérisation du composé **41** va être présentée. La structure du dimère **41** est caractérisée par un axe de symétrie qui se reflète sur les signaux illustrés Figure 65. En effet, le faible nombre de signaux attribués en ^1H - ^1H COSY suggère la présence de deux porphyrines équivalentes dans une conformation étendue en raison des répulsions des charges des pyridiniums. Le dimère **41** a été également caractérisé en spectrométrie de masse. Deux pics sont observés en ESI-TOF, un premier à 657,29 (m/z) correspondant, l'un au fragment de la porphyrine (masse exacte 657,82 g.mol⁻¹) et l'autre au dimère **41** sans contre-ions (masse exacte 1418,64) observé à 709,83 (m/z ici z = 2).

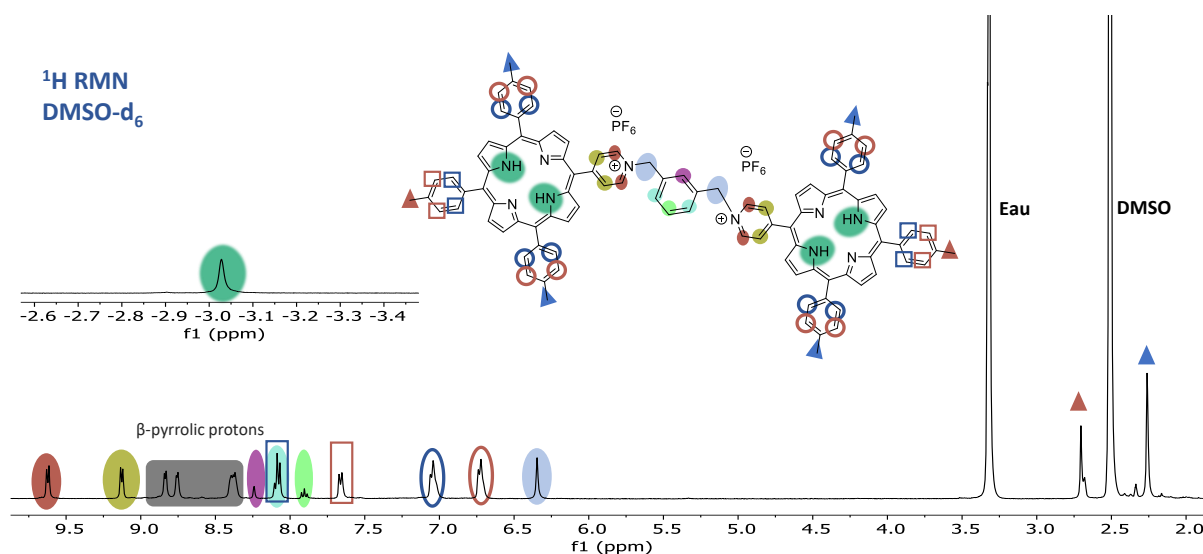


Figure 65 : RMN ^1H du dimère **41** dans le DMSO- d_6

III.2. Caractérisation par électrochimie

Afin de disposer des valeurs des potentiels électrochimiques de référence, une étude électrochimique a été réalisée sur la série des dimères **41**, **42**, **43** et **44**. Cette étude a été réalisée dans les conditions standards : une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail, un fil de platine comme pseudo-électrode de référence et contre-électrode. Le couple Fc^+/Fc est utilisé comme référence interne et Bu_4NPF_6 à 0,1 M dans 3 mL de DMF comme

électrolyte. Un exemple sera présenté tandis que les potentiels des autres molécules sont résumés dans le Tableau 5. Le comportement des dimères est semblable aux monomères.

Tableau 5 : Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimées en volt par rapport au couple Fc^+/Fc

Composés	Oxydation de la porphyrine	Réduction du pyridinium	Réduction de la porphyrine	
Dimère 41	0,70 ^{irr}	-1,21 ^{irr}	-1,78 ^{irr}	-2,14 (80)
Dimère 42	0,74 ^{irr}	-1,23 (20)	-1,80 ^{irr}	-2,23 (80)
Dimère 43	0,77 ^{irr}	-1,41 ^{irr}	-1,60 ^{irr} (94)	-2,02 (200)
Dimère 44	0,72 ^{irr}	-1,42 ^{irr}	-1,65 (103)	

Potentiels mesurés par rapport à Fc en milieu DMF + 0,1 mol L⁻¹TBAPF₆. Vitesse de balayage = 100 mV s⁻¹. Entre parenthèses : $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$.

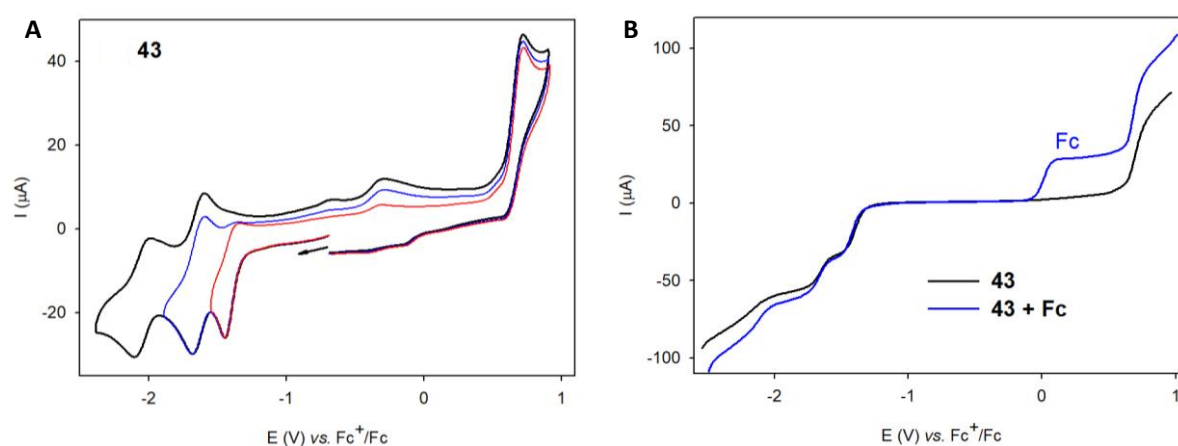


Figure 66 : A) voltampérogrammes cycliques du dimère **43**, vitesse de balayage : $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) voltampérogrammes stationnaires du dimère **43**, vitesse de balayage : $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ($d = 3 \text{ mm}$), référence interne : Fc

Dans le domaine anodique, on observe une vague irréversible associée à la première oxydation des deux porphyrines du dimère **43**. L'étude du composé en spectro-électrochimie dans le domaine UV/Vis/NIR illustrée Figure 67D, a démontré qu'après cette oxydation le spectre optique revient au spectre initial. Cela semble montrer que la première oxydation est renversible bien que la vague soit irréversible qui pourrait être provoquée par protonation des porphyrines mono-oxydées du dimère. En effet, le groupe de Le Mest a démontré qu'il était en effet possible de protoner la porphyrine après la première oxydation *via* des réactions

radicalaires avec le solvant ou le sel de fond et que le processus de réaction de la base libre était chimiquement réversible. La porphyrine base libre initiale peut être régénérée par une contre-électrolyse.^[136]

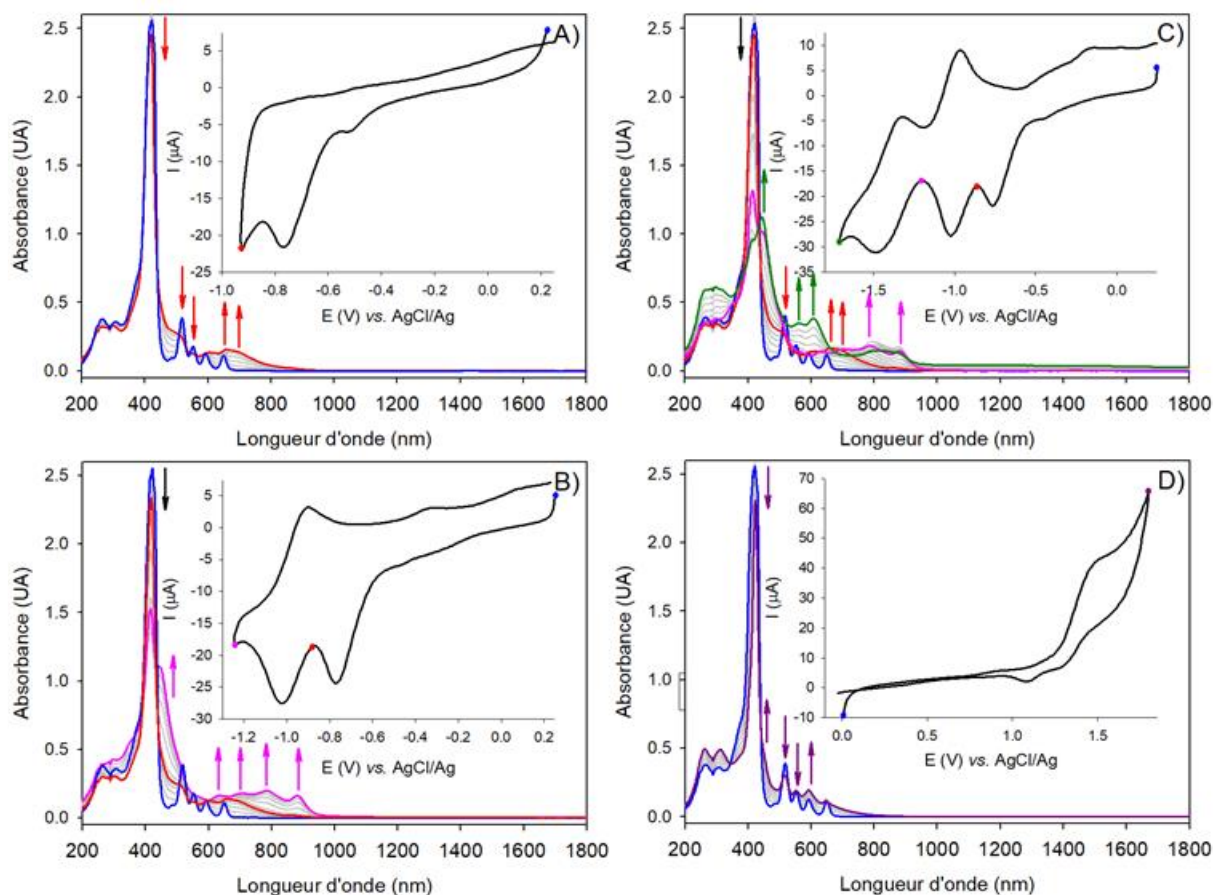


Figure 67 : Spectro-électrochimie du dimère **43**. A) première réduction, B) deuxième réduction, C) troisième réduction, D) première oxydation. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF₆. Cellule spectro-électrochimique à couche mince optiquement transparente (OTTLE, chemin optique : 0,2 mm) équipée d'une mini-grille Au (électrode de travail) et de fenêtres optiques du type CaF₂. Pseudo-référence : AgCl/Ag. $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En réduction, trois vagues de réductions sont observables. Les informations issues de la spectro-électrochimie permettent de les attribuer. La première représente la réduction des pyridiniums (Figure 67A), puis la seconde la première réduction des porphyrines (Figure 67B) et enfin la dernière représente la seconde réduction des porphyrines (Figure 67C). Les deux réductions des porphyrines sont réversibles et la réduction des pyridiniums ne semble pas être totalement réversible d'un point de vue électrochimique. En effet, une vague d'oxydation est visible à 0,33 V vs Fc⁺/Fc qui pourrait être l'oxydation d'un composé formé suite à la réduction des pyridiniums. Ce composé pourrait être issu d'un couplage radicalaire entre deux radicaux (py[•]) des pyridiniums réduits pour former une dipyridine. Une polarisation plus

longue au niveau de la réduction du pyridinium montre une augmentation de cette vague d'oxydation.

IV. Formation de dimère avec un motif espaceur imidazolium

IV.1. Contexte

L'imidazole est l'un des ligands les plus rencontrés pour les métalloporphyrines.^[104,137] En chimie inorganique synthétique, les propriétés de coordination de l'imidazole ont conduit à la conception de nombreuses porphyrines fonctionnalisées *meso*-2-imidazolyle ou *N*-methylimidazolyl utilisées comme précurseurs d'édifices multiporphyriniques linéaires ou circulaires illustrés Figure 68.^[138-140] Dans certains cas, la peralkylation des groupements *meso*-imidazolyles a conduit à des espèces polycationiques.^[141,142] Dans le but d'étendre la méthodologie développée ayant permis la préparation de dimères avec des motifs pyridiniums, celle-ci a été appliquée à des fonctions imidazoliums.

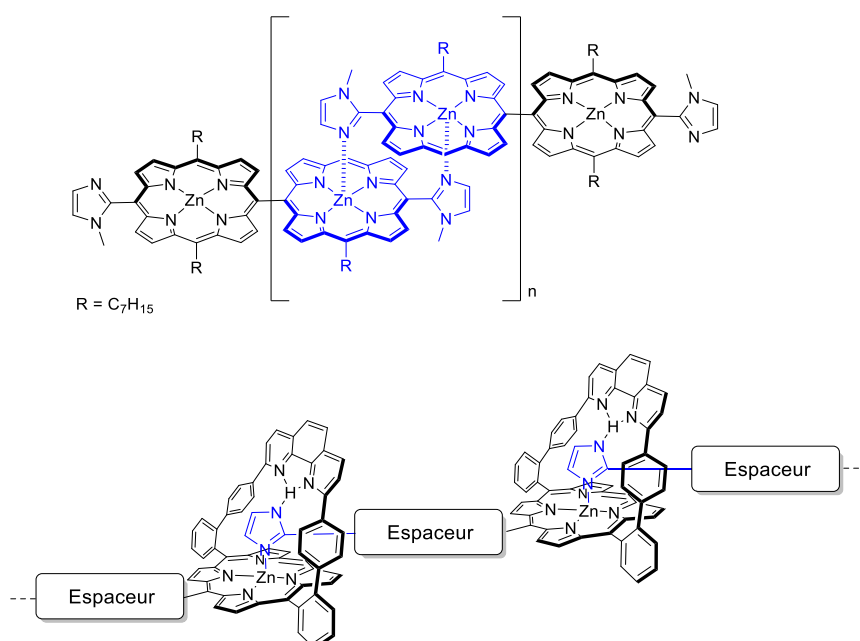


Figure 68 : Exemples d'assemblages multi-porphyriniques

IV.2. Synthèse

IV.2.a) Synthèse du précurseur

La porphyrine **Ni18** est obtenue en cinq étapes, décrites dans le chapitre 2, à partir de pyrrole et du thiophosgène. Une réaction d'iodation est ensuite réalisée sur la dernière position *meso* libre en présence de PIFA et de diiode,^[143] conduisant au composé **Ni45** avec le rendement de 96% voir Figure 69.

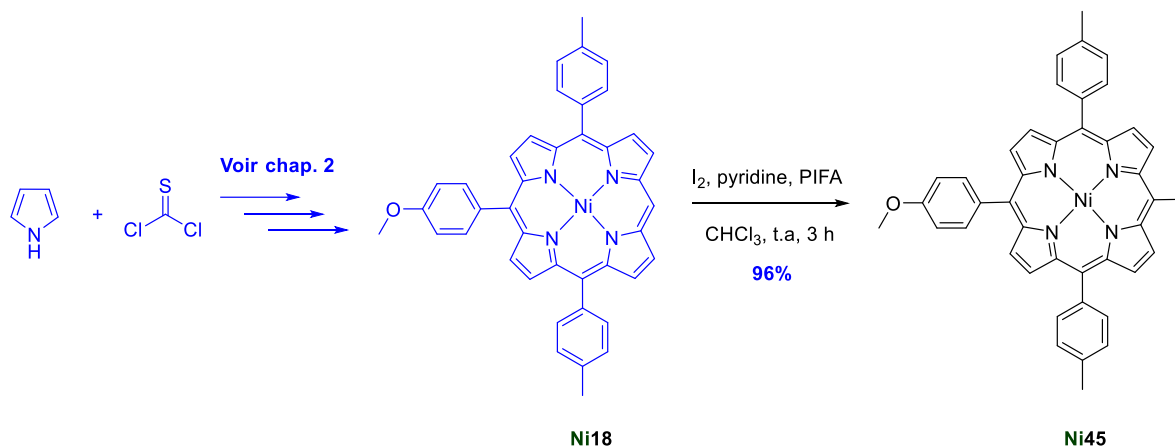


Figure 69 : Synthèse de la meso-iodo-triaryl-porphyrine **Ni45**

Un couplage d'Ullmann a été entrepris sur l'iodoporphyrine **Ni45** dans des conditions mises au point au sein du laboratoire par le Dr. Julien Haumesser.^[144] Le composé est obtenu avec un rendement de 78% par l'emploi des conditions décrites Figure 70.

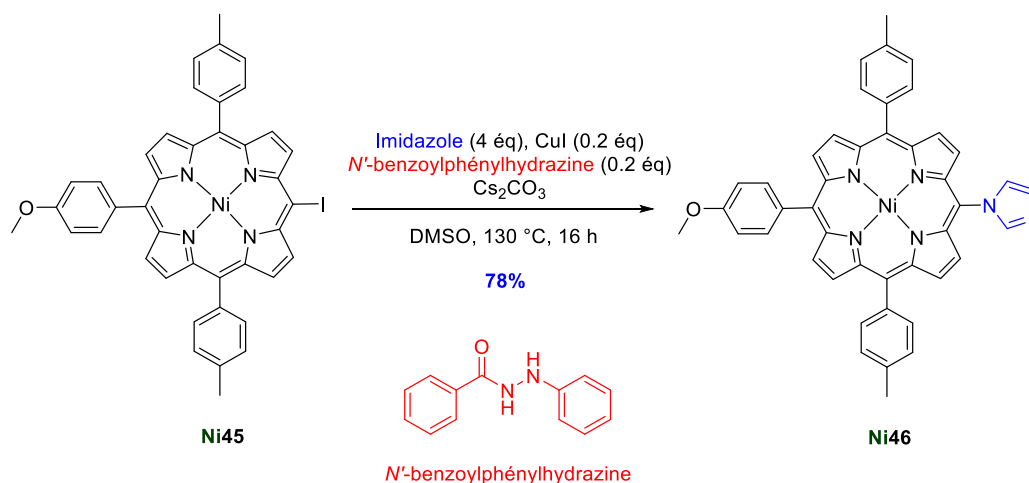


Figure 70 : Formation du précurseur **Ni46** par couplage d'Ullmann

L'utilisation du ligand *N'*-benzoylphénylhydrazine a été déjà décrite dans la littérature pour des réactions d'Ullmann.^[145] Il est facilement accessible à partir de la phénylhydrazine par une réaction de benzoylation.^[146] La formation de produit de *N*-alkylation de la porphyrine **Ni46**, et de porphyrines avec des motifs similaires, a déjà été décrite dans la littérature.^[146] Au vu des résultats précédents et des données de la littérature, le précurseur **Ni46** semble être un bon candidat pour la formation d'une pince moléculaire.

IV.2.b) Synthèse des monomères

À partir du composé **Ni46** et de la méthodologie développée précédemment, deux monomères ont pu être synthétisés. Le α,α' -dibromo-xylène est mis en large excès (20 équivalents) en présence de la porphyrine **Ni46** dans le THF qui permet d'obtenir **Ni47** et **Ni48** représentés Figure 71, avec les rendements respectifs de 87% et 93%.

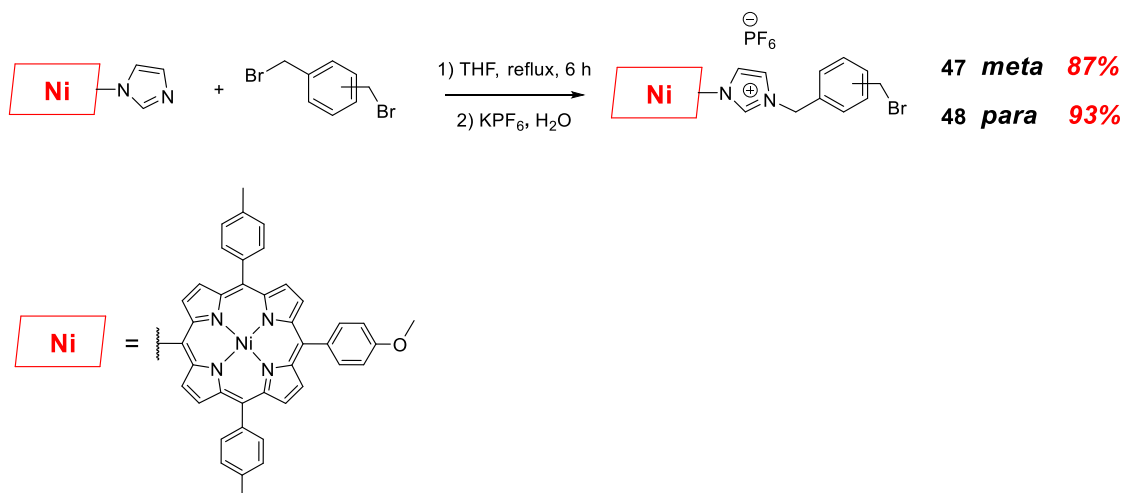


Figure 71 : Synthèse des monomères à motif d'imidazolium

IV.2.c) Synthèse des dimères

À nouveau, deux approches ont été explorées pour atteindre les molécules cibles. La première (**méthode A**) utilise le monomère comme électrophile et **Ni46** comme nucléophile. Les rendements obtenus sont respectivement de 69% et 72% (*meta* et *para*). La seconde (**méthode B**) est une réaction entre la porphyrine **Ni46** et le α,α' -dibromo-xylène correspondant afin d'obtenir les dimères en seule étape à partir de la brique de base. Cette méthode permet d'obtenir les dimères avec des rendements de 29% et 43% au bout de 30 heures comme décrits Figure 72.

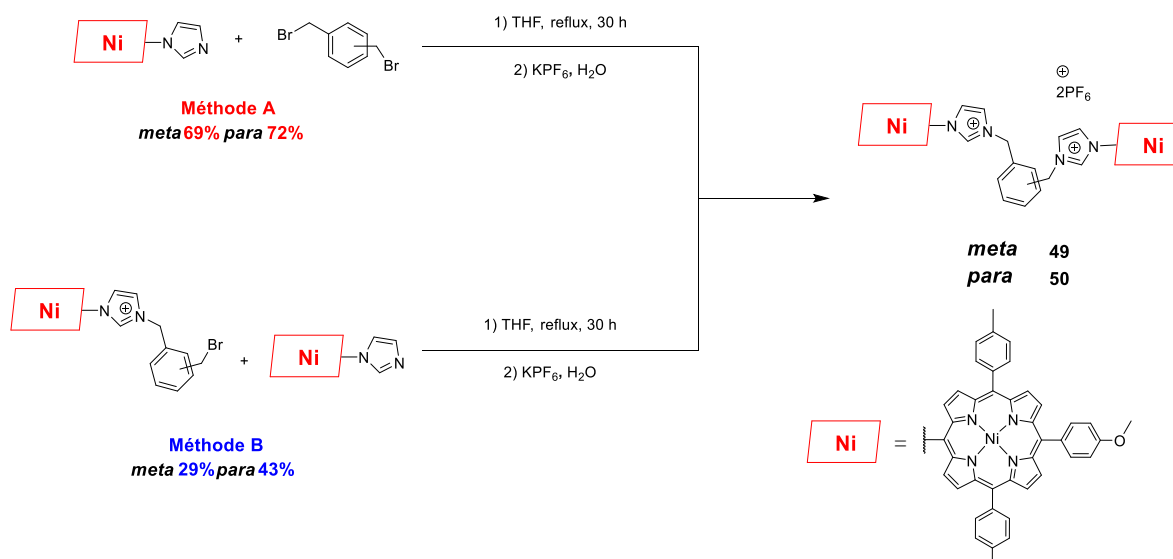


Figure 72 : Synthèse des dimères à motif d'imidazolium

Les deux méthodes développées sur les dimères avec les motifs pyridinium peuvent donc être étendues aux motifs imidazolium. Les conclusions quant à la formation de dimères par cette voie sont sensiblement les mêmes que dans le cas des dimères au motif pyridinium synthétisés précédemment. Les différents monomères et dimères ont été totalement caractérisés. La RMN de ces composés ne sera pas décrite sachant qu'ils ne diffèrent que par l'imidazolium et de l'anisyle. Les signaux typiques de l'imidazolium en RMN ¹H se situent à 10,48, 8,94 et 8,45 ppm.

V. Conclusion

Ces travaux sur la réactivité de différentes briques de base ont permis de développer une voie de synthèse pour l'obtention de molécules à haute valeur ajoutée dans le cadre de ce projet. Cette approche au cours de laquelle les molécules cibles (dimères de porphyrines) ont été obtenues par voie de *N*-alkylation a été explorée et s'est révélée concluante. La méthodologie explorée a permis de former des dimères cationiques par formation d'une liaison N-C(*benzylique*). La méthode peut être étendue à une variété d'espaces, de la famille xyle, et de nucléophiles en donnant accès à des pinces porphyriniques dicationiques. Un total de six monomères et six dimères différents totalement caractérisés ont été préparés.

VI. Perspectives

La suite de ce projet consiste en une étude physico-chimique afin d'établir qu'il y a une interaction entre les pinces moléculaires et le POM en solution. Pour les molécules au motif imidazolium, il serait intéressant d'étudier le caractère NHC (carbène *N*-hétérocyclique) de ces derniers^[147] car la synthèse de NHC passe par un précurseur du type imidazolium, motif que l'on retrouve dans les pinces moléculaires illustrées Figure 73.

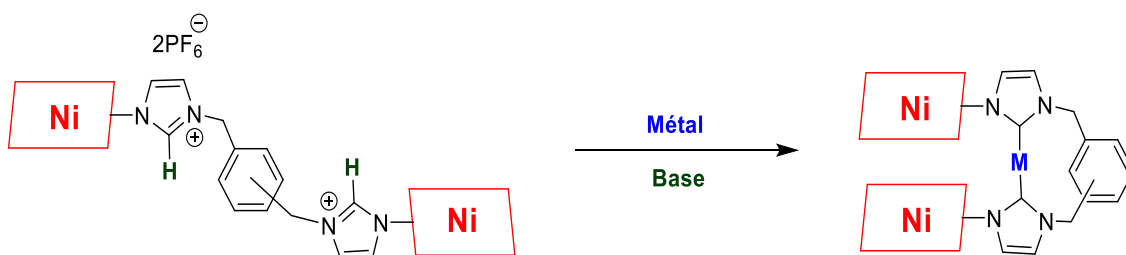


Figure 73 : Formation de dimère de type NHC

Plusieurs dimères de porphyrines avec des espaceurs NHCs ont été étudiés comme des porphyrines bis-carbène^[148] ou encore des dimères cycliques cofaciaux.^[149] La formation d'une porphyrine NHC permettrait d'obtenir un édifice rigide. Il sera intéressant d'étudier l'inclusion d'espèces neutres et de le comparer aux autres pinces moléculaires plus flexibles.

CHAPITRE 4 : VERS LA FORMATION DES DIMERES CYCLIQUES

I. Rappel des objectifs

Ce chapitre va traiter de la formation de ces molécules cycliques à partir de diazaporphyrine. Ces composés dérivent d'azaporphyrines qui portent deux atomes d'azote en position *meso*, reliant deux unités dipyrrométhène représentées Figure 74. Depuis que Fischer et ses collègues ont décrit le premier exemple de diazaporphyrine en 1936, celles-ci ont suscité un intérêt croissant en raison de leur parenté avec les macrocycles tétrapyrroliques (porphyrines, porphyrazines ou encore phtalocyanines).^[1]

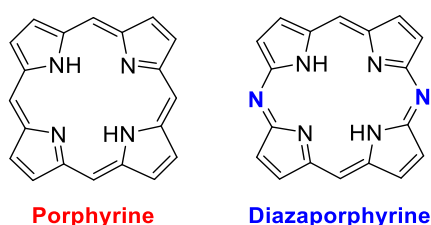


Figure 74 : Représentation structurale d'une porphyrine et d'une diazaporphyrine

Une étude approfondie a été réalisée sur les effets du remplacement des carbones 5 et 15 d'une porphyrine par des azotes. Kobayashi, Neya, Stuzhin et leurs collègues ont étudiés les propriétés optiques et électrochimiques des diazaporphyrines en les comparant avec des porphyrines analogues.^[150] Il a été démontré que la substitution 5,15-aza modifie les propriétés intrinsèques du système π aromatique. Les diazaporphyrines ont été utilisées comme macrocycles redox et photo-actifs comme les porphyrines et les phtalocyanines.^[151–153]

Un autre aspect intéressant des diazaporphyrines est la stabilité de leurs espèces réduites ou oxydées. En effet, les propriétés redox des porphyrines contrôlent la variabilité des processus de transfert d'électrons ou d'énergie dans la nature.^[154–156] Par conséquent, il existe un intérêt pour les propriétés aromatiques, optiques et magnétiques des systèmes oxydés et réduits résultants. En raison de leurs SOMO (singly occupied molecular orbital) et HOMO haute en énergie, les porphyrines sont extrêmement sensibles à l'air. Une telle sensibilité entrave leur isolement et leur caractérisation. L'équipe de Matano a développé un système redox commutable à 20, 19 et 18 électrons π à partir de la 5,10,15,20-tetraaryl-5,15-

diazaporphyrine décrite Figure 75. La stabilité des espèces réduites ou oxydées des diazaporphyrines est due à des effets électroniques des deux atomes d'azote en position *meso*, qui stabilisent les niveaux HOMO et LUMO.^[157]

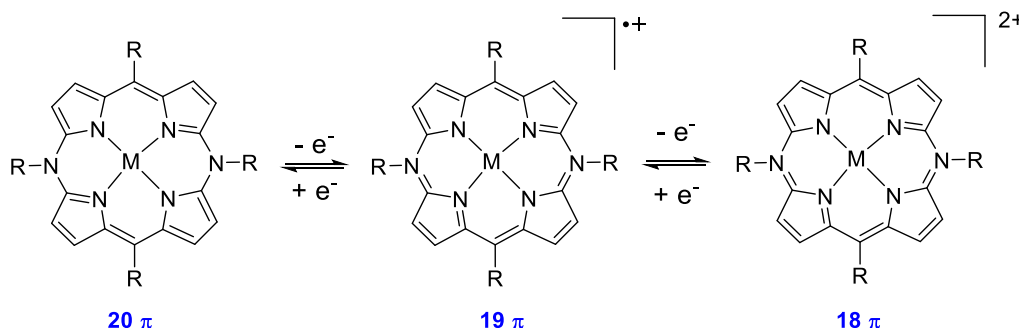


Figure 75 : système redox commutable à 20, 19 et 18 électrons π proposé par Matano

La diazaporphyrine anti-aromatique à 20 électrons π est neutre et stable ce qui fait d'elle un bon candidat pour la synthèse d'un dimère cyclique. En effet, l'utilisation de cette molécule permettra de palier au problème lié à l'utilisation de produits chargés comme la solubilité, la purification, etc. L'introduction des charges pourra se faire à la dernière étape du chemin synthétique par une réaction d'oxydation afin d'obtenir le macrocycle désiré représenté Figure 76.

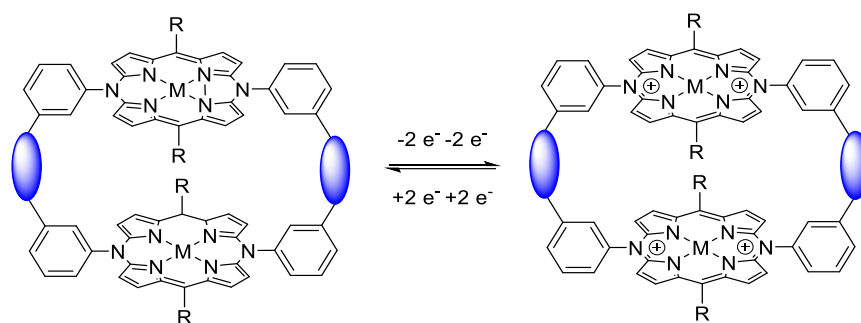


Figure 76 : Représentation du dimère cyclique redox commutable qui pourrait être obtenue par des réactions pallado-catalysées.

La stratégie de synthèse pour l'obtention de ce dimère cyclique a été inspirée par les travaux du groupe de Sanders.^[158] La synthèse d'un dimère cyclique de porphyrine a été obtenue par une réaction de fermeture de cycle par un couplage de Glaser grâce à l'utilisation de 4,4'-bipyridine comme template. L'idée de ce projet est de s'inspirer des travaux de Sanders et Matano afin de synthétiser un macrocyclique avec des propriétés redox commutables.

II. Synthèse et étude de la diazaporphyrine

II.1. Synthèse des précurseurs

Le dipyrrométhane **51** a été obtenu par addition lente du mésitylaldéhyde dans une solution de pyrrole et d'acide chlorhydrique en agitant fortement le milieu réactionnel.^[159] Puis le dipyrrométhène **52** a été synthétisé par une réaction d'oxydation à l'aide de l'agent oxydant DDQ avec un rendement de 92% décrit Figure 77.

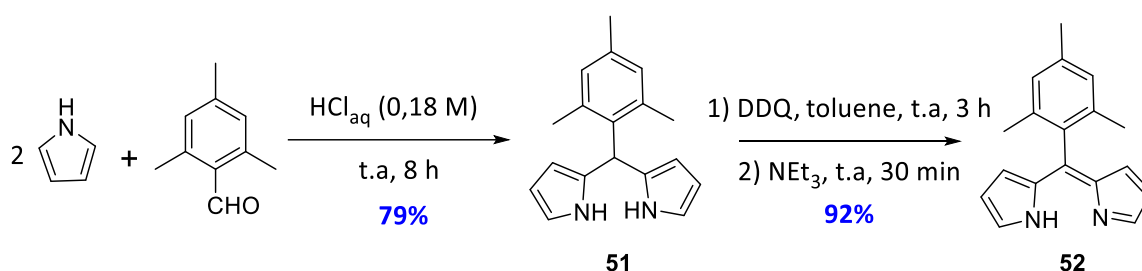


Figure 77 : Chemin réactionnel pour obtenir le dipyrrométhène **52**

Le BODIPY **54** peut être obtenu par deux stratégies de synthèse différentes. La première décrite Figure 78 est une réaction de double chloration, effectuée grâce à la NCS à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dans le THF. Après 2h de réaction, le produit a été obtenu avec un rendement de 26%. Puis une réaction de complexation entre **53** et $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ pour former le BODIPY **54** en présence de *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA).^[160] Il est également possible d'obtenir **54** à partir du dipyrrométhane **51** en une réaction « one pot » avec un rendement sur les trois étapes de 5%.^[161]

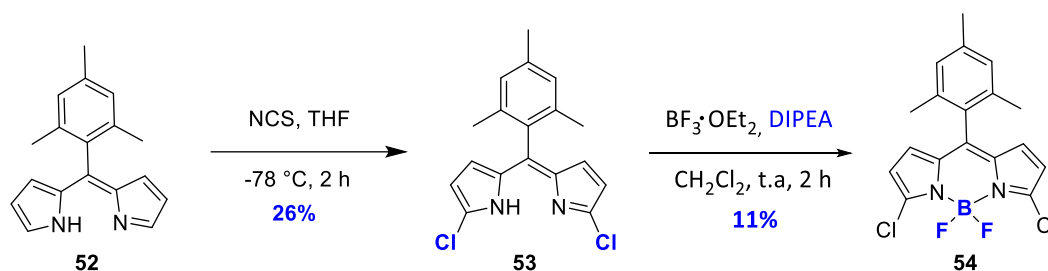


Figure 78 : Réaction de double chloration par NCS puis réaction de complexation avec BF_3

L'autre stratégie de synthèse représentée Figure 79 consiste à passer par la formation de le BODIPY **56** par réaction avec $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dans le dichlorométhane. Après une purification par chromatographie le produit est obtenu avec un rendement de 20%.^[162]

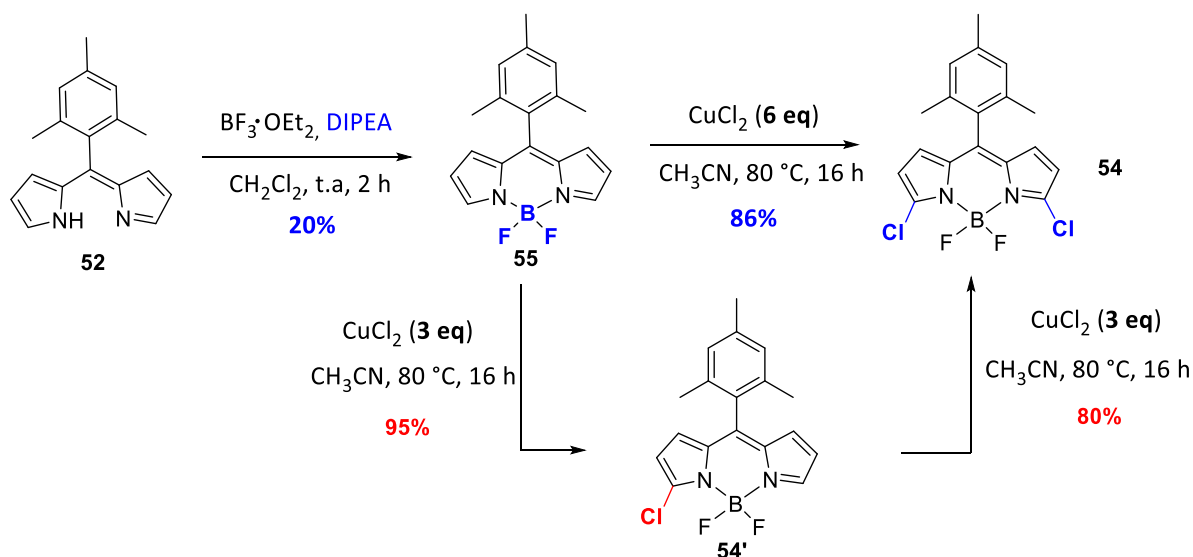


Figure 79 : une réaction de complexation avec BF_3 puis une réaction de double chloration avec CuCl_2

Le groupe de Jiao a démontré une bonne régiosélectivité pour une α -chloration sur les BODIPY avec du chlorure de cuivre(II). Le mécanisme plausible qui a été proposé passerait par un processus de transfert mono-électronique (SET)^[163] pour cette réaction inhabituelle de chloration en position α . Le produit monochloré **54'** a été obtenu en utilisant le chlorure de cuivre anhydre dans les conditions décrites par Jiao. Dans la littérature l'utilisation de trois équivalents de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ permet l'obtention du produit issu de la double chloration. L'hydratation de l'agent de chloration pourrait avoir une influence sur la réactivité de cette réaction. En effet, en doublant le nombre d'équivalent le produit désiré **54** a été obtenu avec un rendement de 86%. Ce produit de double chloration peut être obtenu à partir du composé **54'** en appliquant les conditions de la littérature avec un rendement de 76% sur les deux étapes de chloration.

Le passage par la formation d'un BODIPY n'est pas anodin. En 2006, le groupe de Dehaen a démontré que la température de réaction pouvait induire une sélectivité différente pour des réactions $\text{S}_\text{N}\text{AR}$ en passant par des composés de type BODIPY. À température ambiante, la formation du produit de mono-substitution est favorisée, à l'inverse le produit de double

substitution est favorisé à température d'ébullition du solvant.^[160] Cette méthode de synthèse représentée Figure 80 permet de synthétiser des produits non-symétriques.

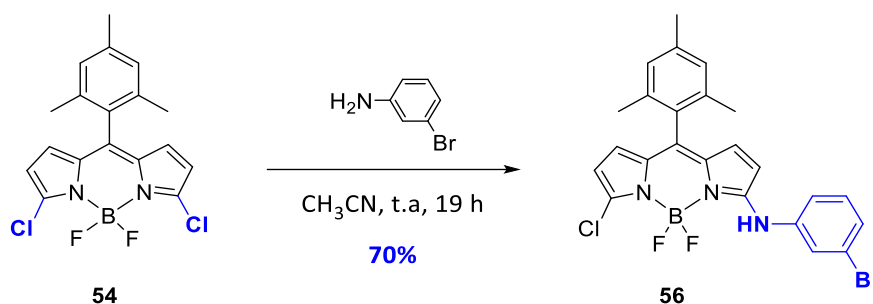


Figure 80 : Réaction pour l'obtention du composé non-symétrique **56**

En appliquant les conditions décrites dans la littérature, le produit **56** est obtenu par une réaction S_NAR entre le BODIPY **54** et la 3-bromoaniline dans l'acétonitrile à température ambiante (Figure 80). L'étape suivante a été une réaction de décomplexation par du chlorure de zirconium(IV) afin d'obtenir le composé **57** décrit Figure 81 de manière quantitative.

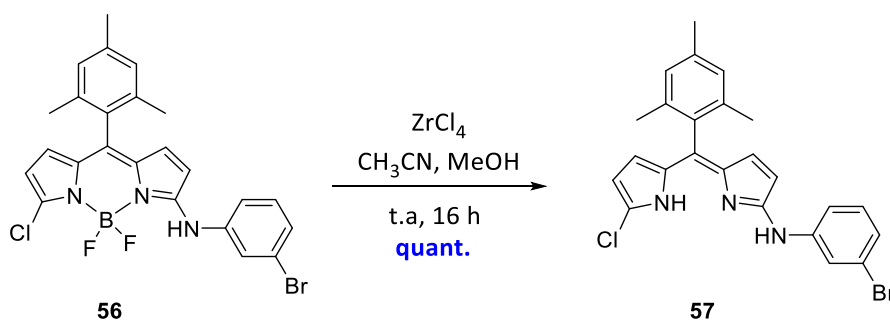


Figure 81 : Réaction de décomplexation afin d'obtenir le composé **57**

Ce dernier est mis en présence de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec un ratio deux pour un. Après deux heures de réaction à température ambiante, le précurseur de la diazaporphyrine **58** représentée Figure 82 a été obtenu avec un rendement 73%.

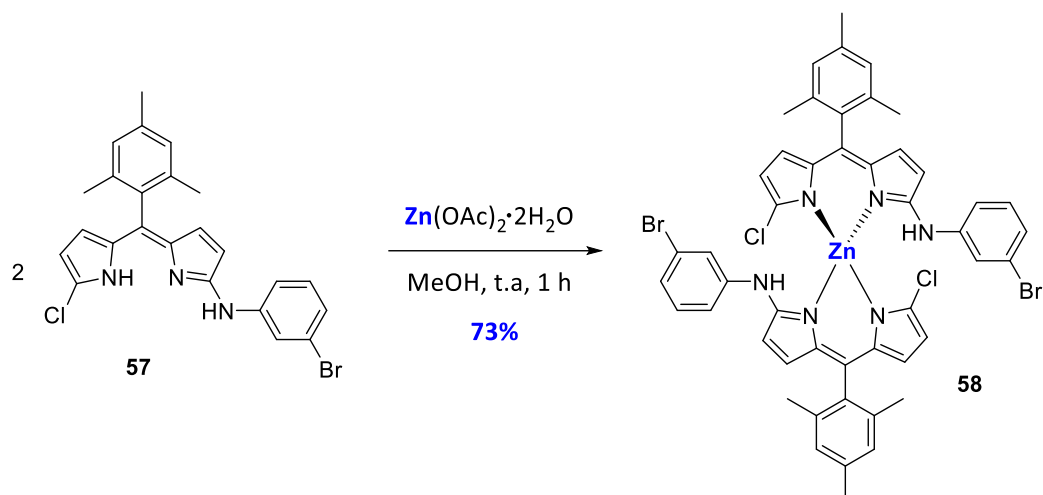


Figure 82 : Formation du précurseur de la diazaporphyrine

II.2. Structure cristallographique

L'obtention de monocristaux du composé **54** a permis de le caractériser par radiocristallographie. La structure RX est présentée Figure 83 a été résolues par Lydia Karmazin et Corinne Bailly (Service commun de radiocristallographie, Institut de chimie, Université de Strasbourg).

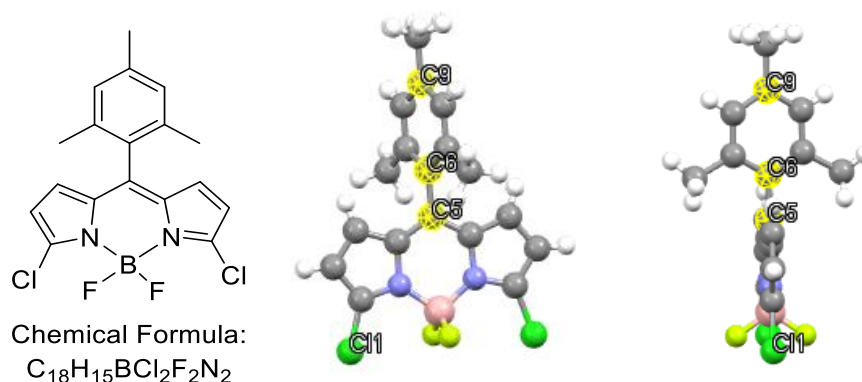


Figure 83 : Structure radiocristallographique du composé **54**

Des monocristaux de BODIPY **54** ont été obtenus par évaporation lente du dichlorométhane à température ambiante. Le composé est symétrique et cristallise dans un groupe d'espace chiral P43212. Les paramètres d'affinement des données sont indiqués dans la partie expérimentale. Il n'y a qu'une demi-molécule dans l'unité asymétrique. Les atomes : C5, C6, C9, C11 et Cl1 sont en position spéciale (population 50%). Il y a six atomes d'hydrogènes, mais chaque atome d'hydrogène est en 1/2 occupation, ce qui fait bien 3

atomes d'hydrogènes au total. Les vues de face et de côté des structures cristallines sont illustrées Figure 84.

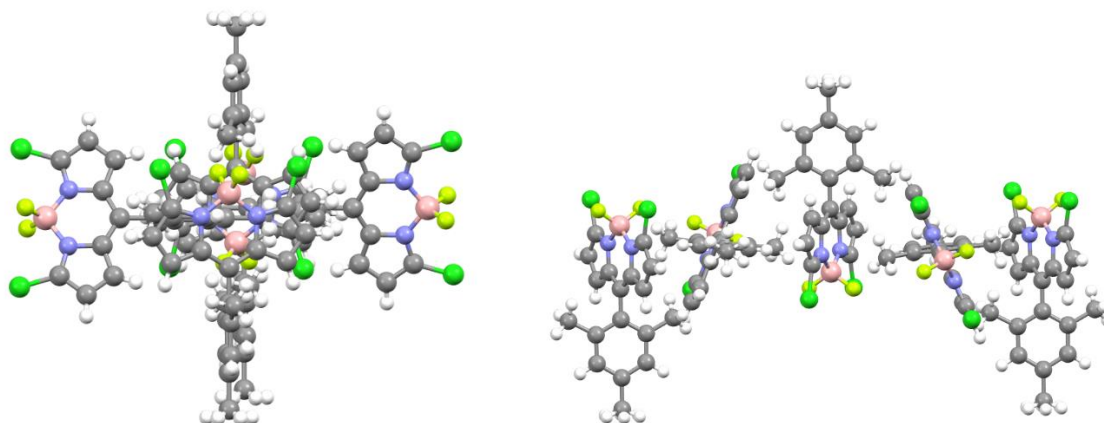


Figure 84 : Représentation du packing de la molécule 54

La molécule est symétrique, mais l'assemblage de cette dernière va former un groupe d'espace chiral pour la structure cristalline. La molécule achirale possède un axe C2 qui donne la possibilité à un positionnement spécial. La chiralité ne vient pas de la molécule, mais de l'assemblage des molécules. En regardants le packing de cette molécule il y a formation d'une hélice illustrée Figure 84.

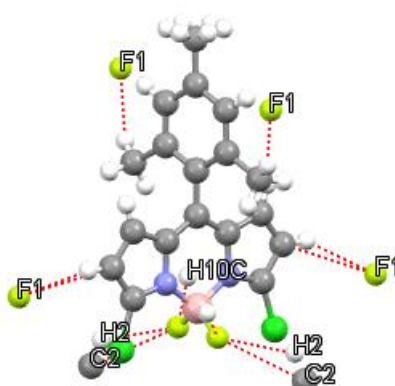


Figure 85 : Représentation des interactions intermoléculaires dans le réseau

Les unités BODIPY forment une structure de type hélice. Cette structure est due à des interactions entre F1-H2, F1-C2 et F1-H10C décrites Figure 85.

II.3. Formation de la diazaporphyrine

La diazaporphyrine **59** est obtenue par une réaction de fermeture du cycle aromatique par réaction du type S_NAr . Le précurseur **58** a été mis en présence de *t*BuOK afin de déprotoner l'amine secondaire pour réaliser une substitution nucléophile intramoléculaire représentée Figure 86.

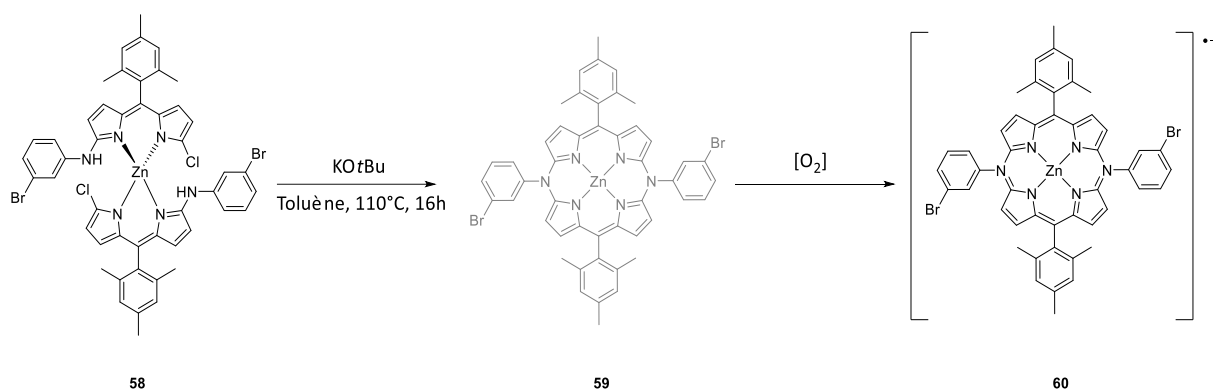


Figure 86 : Réaction de fermeture de cycle intramoléculaire pour la formation du macrocycle

Cependant, le produit **59** n'a pas été isolé, mais a été un intermédiaire durant cette réaction. En effet, le produit **60** obtenu est issu d'une oxydation mono-électronique. Dans la littérature, il a été démontré que les diazaporphyrines de zinc à 20 électrons π s'oxydent doucement en solution en présence d'air.^[164] Une bande à 900 nm visible en spectrométrie UV/visible confirme la présence d'un radical cation. Une réaction de réduction a été entreprise avec NaBH_4 décrite Figure 87.

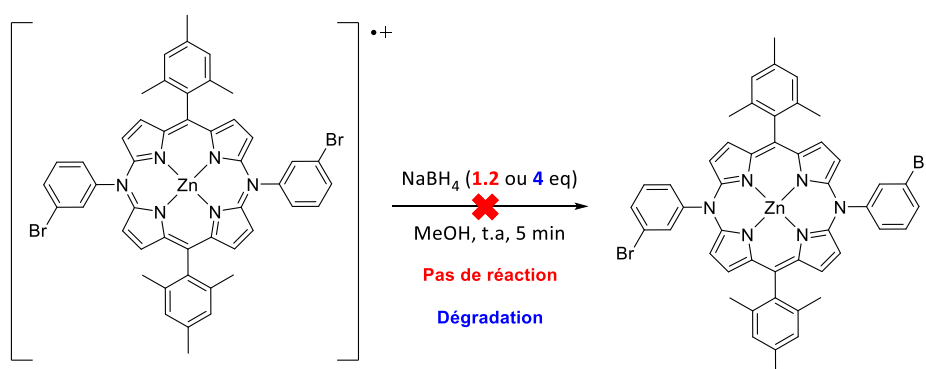


Figure 87 : Réaction de réduction de la diazaporphyrine **60** à 19 électrons π

Les résultats de cette réaction n'ont pas été concluants. Au cours de la première réaction avec 1.2 équivalent de NaBH_4 , aucune conversion du composé **60** n'a été observée. De ce fait, le nombre d'équivalents a été augmenté, mais le produit désiré n'a pas été isolé. Seule la

dégradation du produit de départ a été observée. Afin d'éviter toute problème d'oxydation en solution, les réactions de fermeture du cycle et d'oxydation de la diazaporphyrine ont été effectuées en une seule étape comme présenté Figure 88. Néanmoins le produit désiré n'a pas été obtenu. Les différentes analyses suggèrent un mélange des différentes diazaporphyrines à 20, 19 et 18 électrons π .

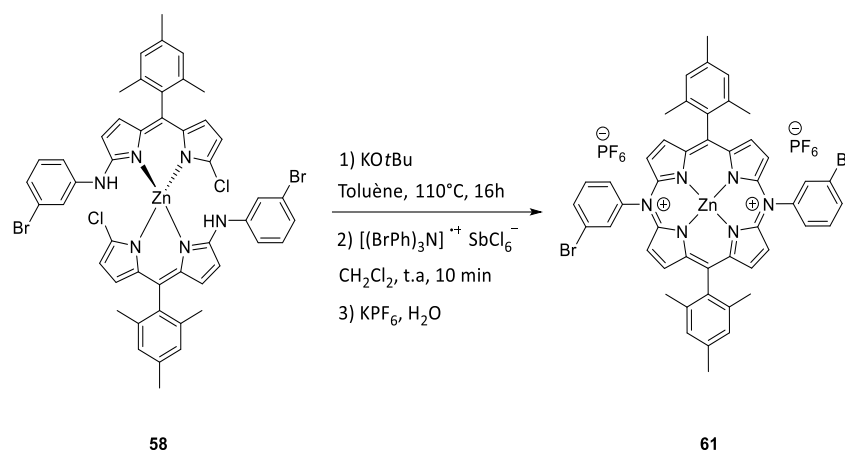


Figure 88 : Réaction de fermeture de cycle intramoléculaire pour la formation du macrocycle puis réaction d'oxydation

III. Conclusion

Dans ce chapitre, la formation d'un dimère cyclique a été entreprise, mais le produit désiré n'a pas été obtenu. Dans ce cadre du projet et à l'heure actuelle, seule la dipyrrole **58** a été obtenue au cours de ces travaux. Une caractérisation totale de toutes les intermédiaires (RMN, SM, UV-visible, etc..) ont été effectuées. Des ajustements de temps de réaction et/ou d'oxydant sont nécessaires afin d'obtenir la diazaporphyrine **61** qui est un percuteur pour la formation du dimère par des réactions pallado-couplées.

IV. Perspectives

La suite des travaux sur le dimère de diazaporphyrine cyclique est l'obtention de la diazaporphyrine puis la synthèse des dernières étapes de couplage illustrées Figure 89. La diazaporphyrine doit être fonctionnalisée par des fonctions alcynes par couplage de Sonogashira et la fermeture du cycle sera réalisée par un couplage de Glaser grâce à

l'utilisation de 4,4'-bipyridine comme template comme décrit dans la littérature.^[158] La 4,4'-bipyridine va coordonner le zinc à l'intérieur de la diazaporphyrine.

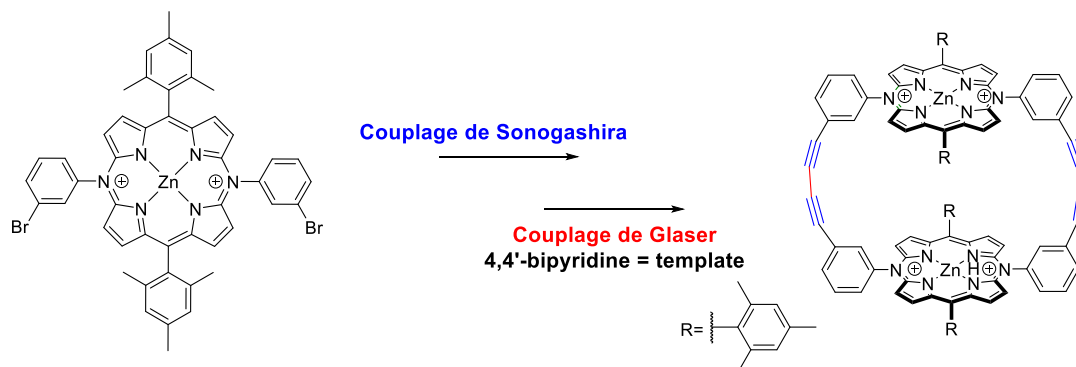


Figure 89 : Chemin synthétique afin d'obtenir le dimère cyclique

Il sera intéressant d'étudier également la formation d'un trimère cyclique décrit Figure 90 en utilisant le 2,4,6-tri(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine comme template qui a déjà été utilisé par le groupe de Sanders pour obtenir un trimère de porphyrine.^[158] Dans la littérature, des dimères ou trimères ont été synthétisés en utilisant la même méthodologie afin d'obtenir des dialcynes comme espaceur comme le groupe de Shinokubo.^[161] Ils ont synthétisé des dimères et trimères de BODIPY avec la même voie de synthèse sans template.

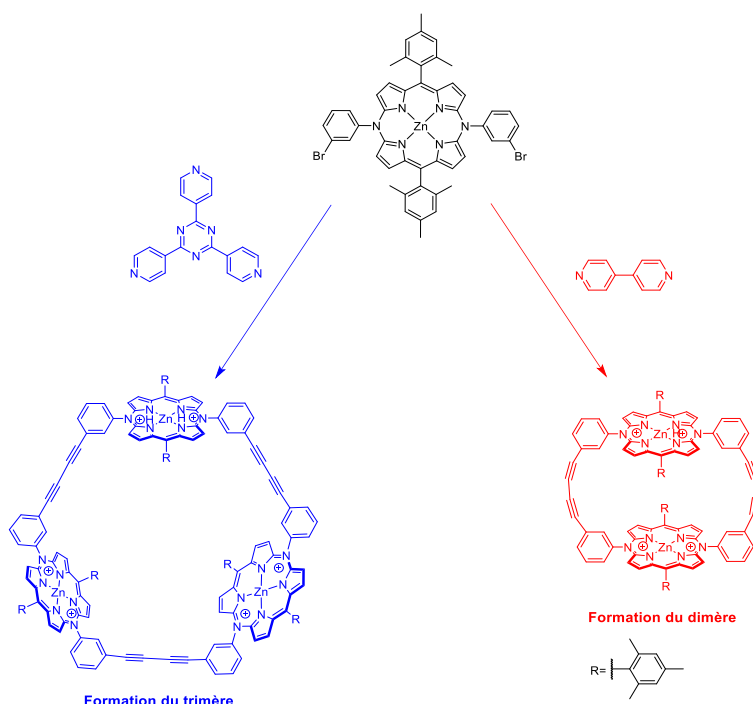


Figure 90 : Formation de dimère et de trimère cyclique par l'utilisation de template^[165]

CHAPITRE 5 : INCLUSION D'UN POM LINDQVIST DANS DES DIMERES DE PORPHYRINES EN SOLUTION

I. Molécules étudiées

I.1. Contexte

Les travaux synthétiques développés en amont ont permis de préparer et caractériser différentes pinces moléculaires cationiques. La suite des travaux concerne l'étude de l'inclusion de polyoxométallates (POM) au sein de ces dimères. Les interactions électrostatiques permettent en effet l'association de ces deux composés, chaque porphyrine fonctionnalisée par une unité pyridinium étant une espèce cationique tandis que les POMs sont des espèces polyanioniques. L'association intermoléculaire entre les deux molécules va ainsi permettre de former un système supramoléculaire de type « hôte-invité » illustré Figure 91.

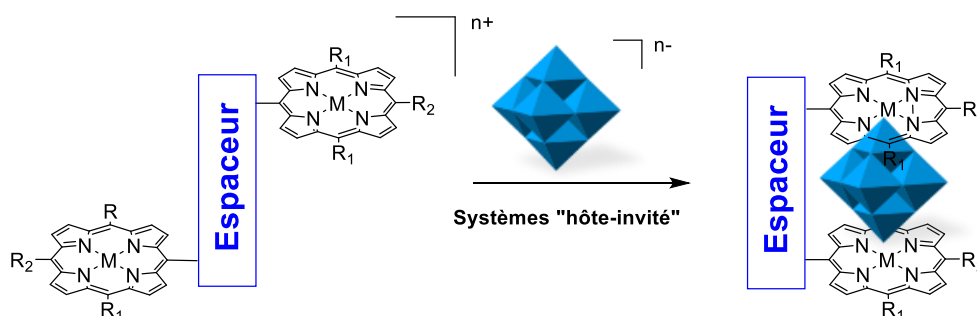


Figure 91 : Représentation schématique de la formation d'un hybride porphyrine-POM

Des modélisations préliminaires ont été effectuées sur le dimère afin d'estimer la distance existante entre les deux porphyrines. La porphyrine **41** a par exemple été modélisée à l'aide du logiciel Spartan® (méthode MM2) en imposant un métal au sein de la porphyrine pour permettre de générer artificiellement une coordination avec divers ligands azotés permettant ainsi d'estimer la gamme de distances possibles entre les deux porphyrines du dimère localisées en position cofaciale comme l'illustre la Figure 92.

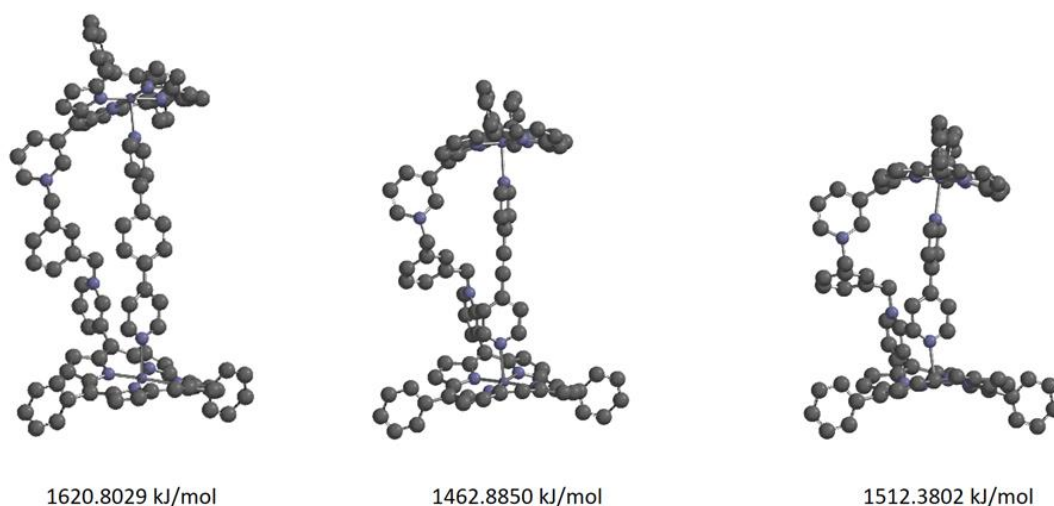


Figure 92 : Modélisation MM2 de l'encapsulation de **41** avec le 1,4-bis(4-pyridyl)benzène, le bis-(4-pyridil)-acétyle et la 4,4'-bipyridine

L'ajustement de trois ligands différents par coordination montre une bonne flexibilité du dimère *bis*-porphyrinique. En effet, pour des valeurs énergétiques minimales proches, la distance entre les centres des deux porphyrines est de 15,6 Å avec le 1,4-*bis*(4-pyridyl)benzène, 14,0 Å avec le *bis*(4-pyridyl)-acétyle et de 11,6 Å avec la 4,4'-bipyridine.

1.2. Synthèse et caractérisation du POM de type $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$

1.2.a) Synthèse du POM

Le composé décrit à la Figure 93 appartient à la série des polyoxométallate du type Lindqvist. Il est obtenu par addition d'une solution de bromure de tétrabutylammonium sous agitation vigoureuse à une solution aqueuse de molybdate de sodium dihydraté acidifiée par de l'acide chlorhydrique.^[166] La formation instantanée d'un précipité jaune est observée. La recristallisation de ce solide blanc isolé fournit alors des cristaux de $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$ avec un rendement de 63% calculé à partir de la quantité de molybdate initiale.

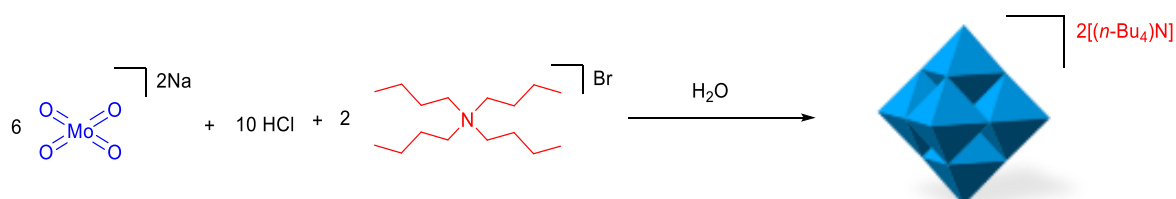


Figure 93 : Synthèse du polyoxométallate $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$ du type Lindqvist

1.2.b) Caractérisation du POM

Une analyse élémentaire a été effectuée et a confirmé la composition du polyoxométallate. La maille élémentaire, déterminée sur des monocristaux obtenus par cristallisation dans l'acétone, étant identique à celle du composé déjà décrit par le groupe de Maatta en 1982^[167] et représenté à la Figure 94, la structure atomique n'a pas été déterminée.

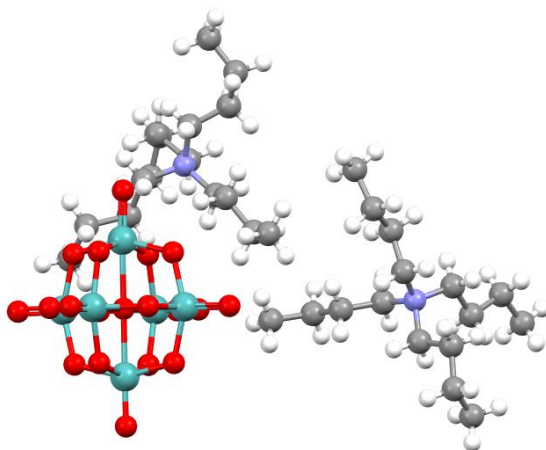


Figure 94 : Structure RX de $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$ décrite par Maatta^[166]. En rouge les atomes d'oxygène et en bleu les atomes de molybdène

La distance entre deux oxygènes terminaux opposés est de 8,01 Å. Cette distance est assez courte et laisse supposer que le POM pourrait s'encapsuler à l'intérieur des dimères au vu de la flexibilité suggérée lors des modélisations.

II. Détection de l'insertion par piégeage d'émission

II.1. Principe

L'étude d'inclusion de POM a été réalisée avec des pinces moléculaires obtenues par des réactions de *N*-alkylation. Afin de mettre en évidence des processus photo-induits entre ces deux composés au sein d'un complexe supramoléculaire de type « hôte-invité » comme schématisé à la Figure 95, des titrages fluorimétriques ont été réalisés. La représentation de l'hybride polyoxométallate-porphyrine est idéalisée parce qu'il est possible que le POM se positionne entre les deux pyridiniums et non comme représenté ci-dessous. Des titrages spectrophotométriques par absorption UV-visible avaient été tout d'abord effectués mais n'avaient pas permis de mettre en évidence la formation de telles espèces « hôte-invité » (l'ajout de POM n'induit pas de variation spectrale des chromophores porphyriniques). Ceci

n'indique pas que ces complexes n'existent pas en solution, mais très certainement que les interactions électrostatiques constituent la principale force motrice de formation de ces espèces et que les propriétés électroniques des porphyrines ne sont pas altérées au sein de ces édifices « hôte-invité » à l'état fondamental.

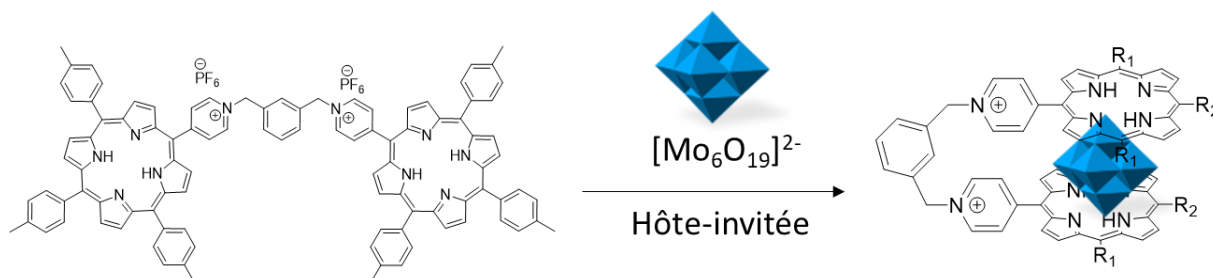


Figure 95 : Représentation idéalisée de la formation hybride POM-porphyrine en solution

Une porphyrine base libre peut être excitée soit au niveau de son intense bande de Soret (transition : $S_0 \rightarrow S_2$) ou de ses bandes Q (transitions : $S_0 \rightarrow S_1$) de plus faible intensité. Lorsque la porphyrine va revenir à son état fondamental, une émission de fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$) est observable comme illustré à la Figure 96. Les forts coefficients d'extinction molaire qui caractérisent la bande de Soret, la large zone de recouvrement spectral qui peut être à l'origine de phénomènes d'auto-absorption ainsi que les faibles rendements quantiques des porphyrines rendent très difficile l'observation des bandes d'émission $S_2 \rightarrow S_0$.

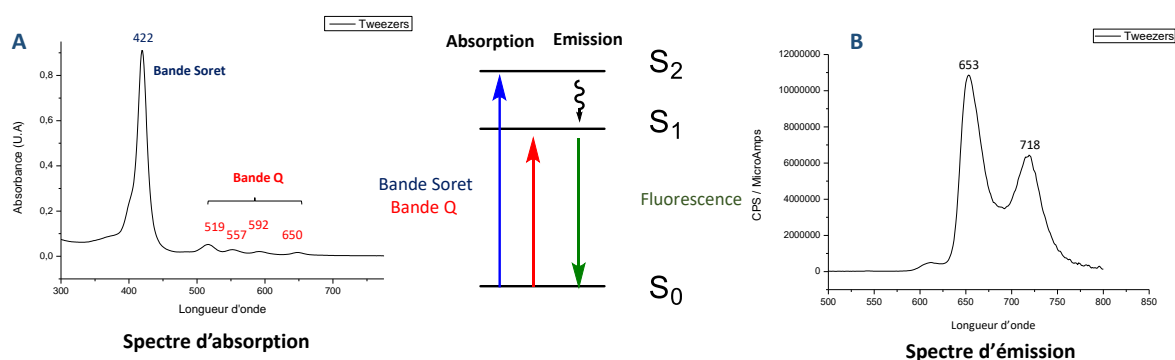


Figure 96 : Processus photophysique au sein d'une porphyrine base libre. A) spectre d'absorption de **41** et B) spectre d'émission de **41**

Au sein d'un complexe porphyrine-POM, la porphyrine est capable de céder dans son état excité un électron au POM (transfert d'électron photo-induit). La formation d'un tel système « hôte-invité » va se traduire par une extinction de l'émission de fluorescence de la porphyrine à la suite d'un piégeage de l'état excité par un transfert d'électron vers le POM. En utilisant

les potentiels redox et les longueurs d'onde d'absorption des produits résumés dans le Tableau 6, le diagramme d'énergie résultant a pu être établie Figure 97. Le calcul des niveaux d'énergie a été réalisé à partir du spectre d'absorption et des potentiels électrochimiques mesurés par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène.

Tableau 6 : Valeurs des potentiels mesurés exprimées en volt par rapport au couple Fc^+/Fc

Composé	Réduction du POM	
$[Mo_6O_{19} [(n-Bu)_4N]_2]$	-0,89 (82)	-1,85 ^{irr}

Potentiels mesurés par rapport à Fc en milieu $DMF + 0,1 \text{ mol L}^{-1} TBAPF_6$. Vitesse de balayage : $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
Entre parenthèses : $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ (en mV).

Tout d'abord le transfert d'électron entre le dimère et le POM est favorable d'un point de vue énergétique. En effet, le niveau d'énergie de la LUMO de la porphyrine se situe à -3,55 eV et celui du POM a un niveau d'énergie plus bas de -4,36 eV. Il y a deux chemins possibles pour le transfert dans le complexe POM-porphyrine. En effet, le pyridinium (-3,78 eV) peut servir de relais pour le transfert d'électron entre le dimère et le polyoxométallate.

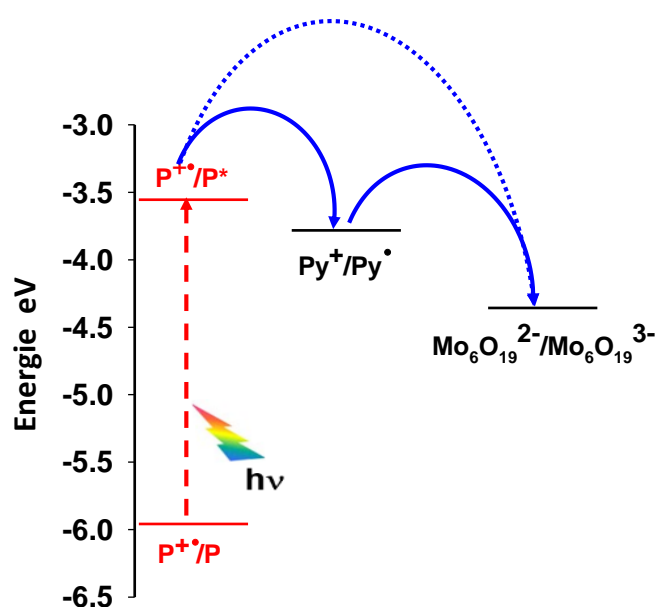


Figure 97 : Représentation du diagramme d'énergie pour le transfert d'électron photo-induit au sein d'un complexe porphyrine-POM

II.2. Etude des monomères et dimères en fluorescence

L'étude a été réalisée avec différents monomères et dimères dont les structures chimiques sont rappelées à la Figure 98. La première bande Q à 518 nm (Figure 96) a été choisie comme longueur d'onde d'excitation lors de l'étude des différents assemblages. En effet, ceci représente le meilleur compromis entre propriétés d'absorption et stabilité. La bande de Soret étant très intense, l'excitation de celle-ci aurait imposé de très faibles concentrations rendant plus difficiles la caractérisation et la quantification des espèces ciblées. En effet, les concentrations doivent être ajustées afin d'obtenir une valeur d'absorbance n'excédant pas 0,1 à la longueur d'onde d'excitation et éviter ainsi tout effet de filtre interne. D'autre part, les titrages par absorption UV-visible préliminaires n'ayant pas démontré d'impact du POM sur les propriétés du chromophore, l'excitation peut être réalisée sur l'ensemble du spectre de la porphyrine sans qu'il soit nécessaire de corriger de la moindre variation d'absorbance (excepté les variations liées aux dilutions). Les titrages ont été réalisés dans le DMF anhydre et les concentrations de monomères et de dimères étaient respectivement de $4,39 \times 10^{-6}$ M et $6,43 \times 10^{-6}$ M. L'ensemble des titrages fluorimétriques a tout d'abord permis de mettre très clairement en évidence une association entre les porphyrines sous forme monomérique ou dimérique et le POM grâce à la capacité des porphyrines, sous photo-excitation, à transférer un électron à l'invitée. En outre, ces titrages fluorimétriques ont permis de quantifier la force des interactions « hôte-invité » et de rationaliser ces données grâce à une analyse détaillée des propriétés structurales et chimiques des récepteurs porphyriniques. Les exemples les plus pertinents (fortes associations) seront présentés dans les pages qui suivent tandis les données spectrales des complexes les moins stables sont données en annexes à la fin de ce manuscrit. Ces études ont été réalisées avec l'aide du Dr. Mourad ELHABIRI (Laboratoire de chimie bioorganique et médicinale, UMR7509, Université de Strasbourg).

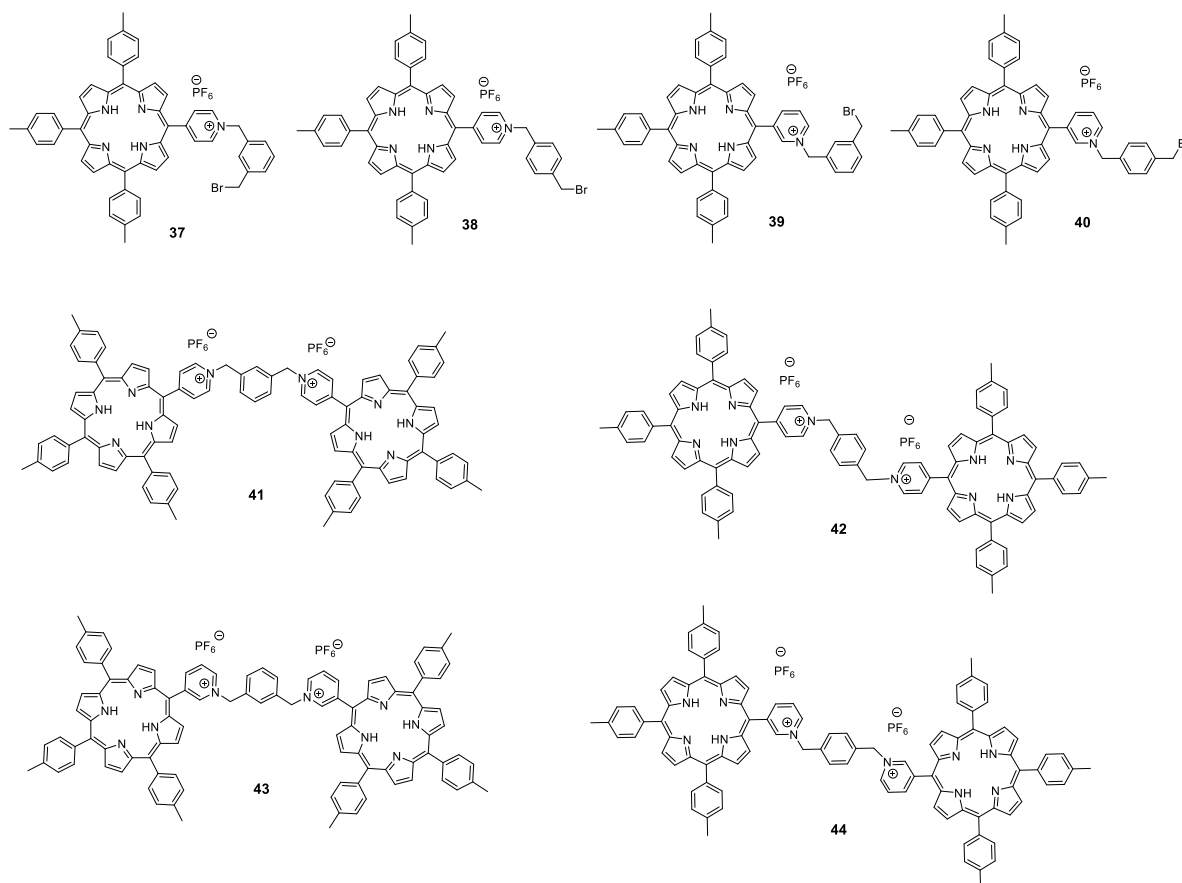


Figure 98 : Molécules étudiées par émission

L'association du dimère **43** avec le substrat $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($1,76 \times 10^{-2}$ M) a été suivie par spectroscopie de fluorescence. L'évolution de l'intensité d'émission en fonction des ajouts graduels de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($1,76 \times 10^{-2}$ M) est représentée à la Figure 99A. On constate une diminution de l'intensité des deux bandes d'émission centrées à 652 et 712 nm. La Figure 99B représente la variation d'intensité de l'émission à 652 nm en fonction de la concentration du POM. Celle-ci démontre très clairement que la diminution d'émission de fluorescence du composé **43** n'est pas liée uniquement à des effets de dilution lors de l'ajout du POM. Seule la variation de la concentration du dimère **43** liée à la dilution lors de l'ajout du POM ne peut expliquer la variation d'intensité d'émission de fluorescence observée lors de ce titrage fluorimétrique. Ces données fluorimétriques suggèrent très fortement la formation d'un complexe entre la pince moléculaire **43** et le POM. Les données spectrofluorimétriques ont été analysées avec le programme Specfit^[168] qui ajuste les absorptivités et les constantes de stabilité des espèces formées à l'équilibre. Le meilleur ajustement statistique des données a été obtenu pour un complexe de stœchiométrie 1: 1 caractérisé par une constante de stabilité $\log K$ de valeur de $4,20 \pm 0,03$.

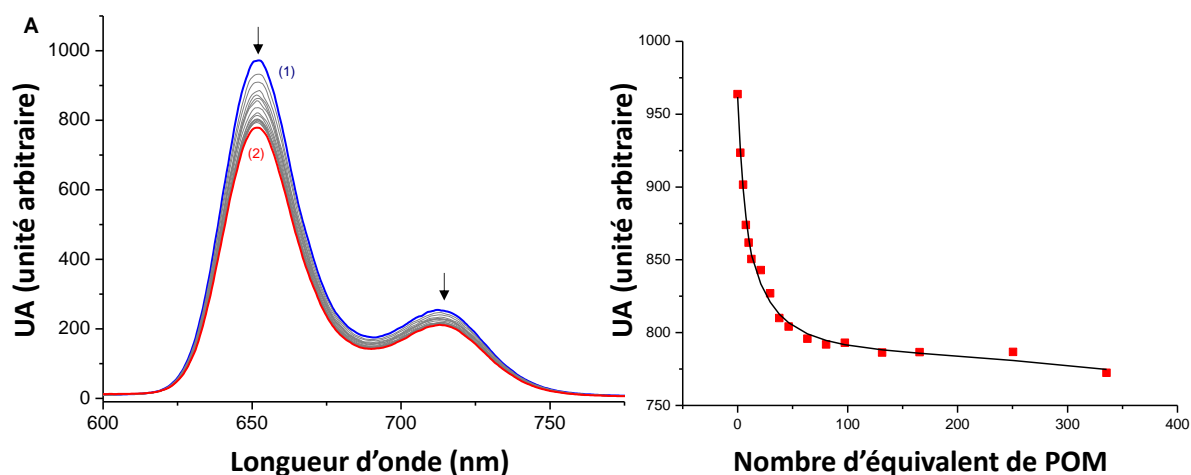


Figure 99 : A) Titration par fluorescence de **43** avec $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 517\text{ nm}$, largeurs de fente d'émission et d'excitation 15/20 nm, (1) $[\mathbf{43}] = 6,43 \cdot 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{43}] = 340$. B) Variation de l'intensité d'émission à 652 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution

Bien que diminué par rapport au dimère **43** seul, nous remarquons que l'hybride polyoxométallate-porphyrine est toujours caractérisé par un fort signal de fluorescence résiduel lorsqu'on excite la porphyrine comme le montre les spectres d'émission relatifs recalculés décrits à la Figure 100A. Cela démontre donc qu'au sein de ces complexes « hôte-invité » l'état excité de la porphyrine n'est pas totalement piégée par transfert d'électron par le POM et que l'émission de la porphyrine n'est réduite que d'environ un quart par rapport à la porphyrine **43** seule. Par ailleurs, les courbes de distribution des espèces présentées à la Figure 100B montre que plus de 80% du complexe ont été formés à la fin du titrage ce qui confirme bien l'adéquation de nos conditions expérimentales pour quantifier ce type d'espèce. Pour une concentration en dimère de $6,43 \cdot 10^{-6}\text{ M}$, le ratio 50/50 est atteint pour une concentration de $1,4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$ (croisement des courbes 1 et 2) ce qui représente 250 équivalents de ce dernier.

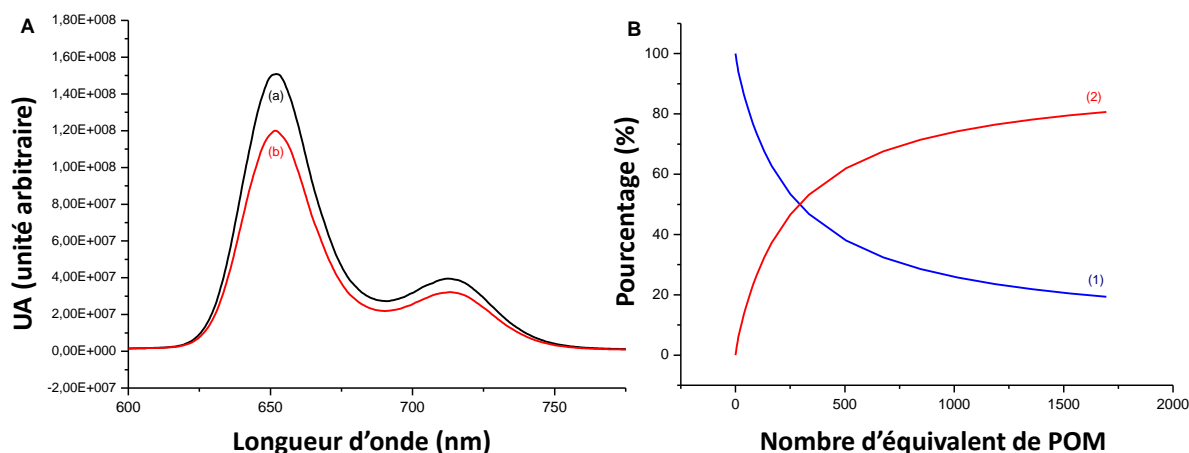


Figure 100 : A) Spectres de fluorescence relatifs recalculés de **43** (a) et l'hybride **43-POM** (b) B) Courbe de distribution de l'hybride **43-POM** (2) et de **43** (1)

Afin de confirmer la stœchiométrie du complexe, la méthode de Job par émission de fluorescence a été utilisée. Cette méthode, dite des variations continues, est une méthode générale de détermination de la stœchiométrie d'un complexe, qui nécessite qu'une propriété physique ou chimique soit reliée à la concentration du complexe formé en solution.

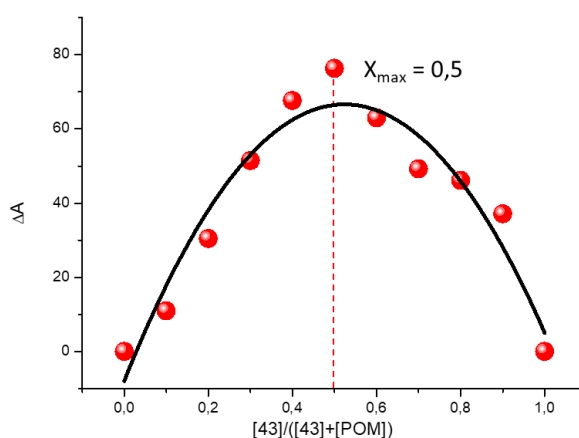


Figure 101 : Titration par fluorescence du dimère **43** par $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ par la méthode des variations continues. Solvant DMF, $T = 25,0\text{ °C}$, $\lambda_{ex} = 647\text{ nm}$, largeurs de fente d'émission et d'excitation 9/9 nm. $\Delta A/\Delta A_{max}$ à 714 nm; $([43]_{tot} + [POM]_{tot}) = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$

Le tracé de l'intensité d'émission de fluorescence $\Delta A/A_{max}$ à 714 nm (corrigé de celle théorique obtenue en absence d'interaction entre **43** et le POM) en fonction de la fraction molaire de **43** est donné à la Figure 101 et montre une courbe de tendance qui atteint un maximum à une valeur de fraction x_{max} égale à 0,5. Cette réaction entre **43** (A) et le POM (B) est du type $nA + mB \leftrightarrow A_nB_m$, se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{n}{m} = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}} \text{ ou } \frac{n}{m} = \frac{x_{min}}{1 - x_{min}}$$

Ces résultats confirment donc très clairement la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 **43**-POM. Dans un souci de comparaison et afin d'évaluer si le dimère **43** joue bien le rôle d'une pince qui permet d'accueillir et stabiliser le POM, nous avons réalisé le même type de titrage fluorimétrique (Figure 102A) avec le monomère **40** et le substrat $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($1,76 \times 10^{-2}$ M). Bien que le piégeage d'intensité semble plus marqué qu'avec le composé **43**, la variation de l'intensité d'émission de fluorescence en fonction du POM, résultant de l'interaction du composé **40** avec $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ (Figure 102B) suggère une association moins forte que pour le dimère **43**, confirmée par une plus faible valeur de la constante de stabilité $\log K = 2,4 \pm 0,1$ (obtenue à partir du traitement statistique des données avec Specfit). L'ensemble de ces données apporte plusieurs informations intéressantes. Le piégeage de l'émission de fluorescence par transfert d'électron semble beaucoup plus efficace avec le monomère **40** qu'avec le dimère **43**. Ceci suggère que le dimère, bien qu'offrant la possibilité de stabiliser le « guest » du fait de sa topographie en pince, subit un piégeage partiel par transfert d'électron photo-induit vers le POM. D'autre part, le dimère possède deux unités porphyriniques.

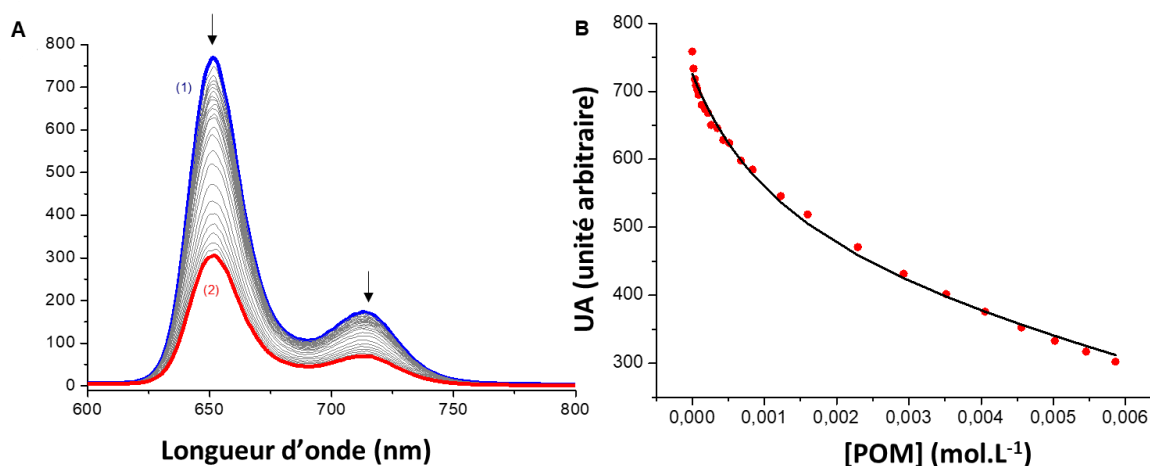


Figure 102 : A) Titrage par émission de fluorescence de **40** par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, $T = 25,0$ °C, $\lambda_{ex} = 517$ nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 20 nm, (1) $[\mathbf{40}] = 4,39 \cdot 10^{-6}$ M; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{40}] = 2000$. B) Variation de l'intensité de l'émission à 657 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution

Les spectres d'émission relatifs recalculés montrent un piégeage de l'ordre de 45 % pour le monomère **40** par le POM comme présenté Figure 103. Deux hypothèses pourraient expliquer la différence de piégeage entre le dimère **43** et **40**. La première hypothèse est que le monomère **40** semble capable de se positionner très proche du POM alors que le rapprochement des deux porphyrines du dimère **43** est plus difficile. La seconde est que le dimère possède deux groupes chromophores et que le POM est peut-être capable de piéger un seul de ces deux chromophores. Il restera une émission résiduelle de la deuxième porphyrine et donc le POM piège la fluorescence de la même manière, ce qui pourrait expliquer la différence de piégeage entre le dimère **43** et le monomère **40**.

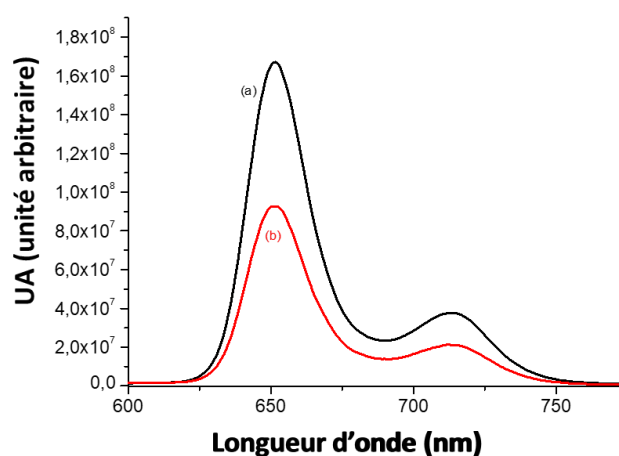


Figure 103 : Spectres de fluorescence relatifs recalculés de **40** (a) et l'hybride **40-POM** (b)

Par comparaison avec le monomère **40**, le dimère **43** permet de stabiliser de près de 2 ordres de grandeur les complexes avec le POM, ce qui démontre très clairement la capacité de ce système à jouer le rôle d'une pince permettant renforcer les interactions avec une unité POM. Dans les systèmes décrits jusqu'à présent, les porphyrines bases libres ont joué le rôle de sondes fluorescentes très utiles pour mettre en évidence la reconnaissance du POM par ceux-ci du fait d'un transfert d'électron photo-induit. Les modélisations effectuées avec Spartan pour **43** (Figure 92) suggèrent par ailleurs une conformation contractée optimale pour une distance entre les porphyrines entre 11 et 15 Å, valeur un peu élevée pour le POM utilisé ($d(O-O) = 8,01 \text{ \AA}$) sauf si l'on considère que le POM interagit avec les unités pyridiniums. La méthode des variations continues a été aussi appliquée à la mise en évidence de l'association entre **40** et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$. La courbe de tendance représentée à la Figure 104 confirme très clairement une stœchiométrie de type 1: 1 pour la formation du complexe.

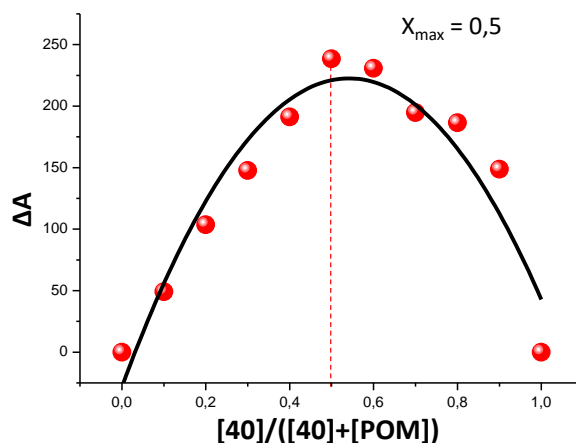


Figure 104 : Titration par fluorescence de **40** par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 648\text{ nm}$, largeurs de fente d'émission et d'excitation 9/9 nm. $\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$ à 714 nm; $([\mathbf{40}]_{\text{tot}} + [\text{POM}]_{\text{tot}}) = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$

L'ensemble des systèmes décrits à la Figure 98 ont été étudiés pour leur capacité à interagir avec le POM. Les valeurs des constantes de stabilité sous leur forme logarithmique $\log(K)$ et calculés à partir de titrages des monomères et dimères avec le POM $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$ sont rassemblées dans le Tableau 7. Pour tous les complexes, une constante d'association a pu être déterminée pour des complexes de stœchiométrie 1: 1. Les constantes de formation pour les dimères sont généralement plus élevées que celles mesurées pour les monomères, ce qui semble confirmer que les pinces moléculaires possèdent de meilleures affinités pour le POM du fait de leur topographie. De manière générale, les valeurs de $\log K$ des monomères sont comparables et varient entre 2,4 et 2,8. Au sein de ces complexes, il est suggéré qu'un contre-cation de type tétrabutylammonium assure la neutralité de l'espèce 1: 1. Quelle que soit la nature du monomère, il ne semble pas y avoir d'influence de la structure chimique sur la force d'interaction entre le monomère et le POM suggérant le même type de complexation (électrostatique entre la porphyrine chargée positivement et le POM chargé négativement). Pour ces complexes POM-monomères, une stœchiométrie 1: 2 pourrait être envisagée, mais semble expérimentalement difficile à caractériser et quantifier.

Tableau 7 : Constantes d'association déterminées par fluorescence^a

Composé	Monomère	Dimère	Monomère	Dimère	Monomère	Dimère	Monomère	Dimère
	37	41	38	42	39	43	40	44
log K (σ)	2,8(1)	2,7(1)	2,7(1)	3,3(1)	2,8(1)	4,20(3)	2,4(1)	2,6(2)

^a Solvant DMF, T = 25,0 °C, ^b λ_{ex} = 517 (\pm 1) nm, erreur entre parenthèse correspond à 1 σ (déviation standard).

La comparaison des données obtenues pour l'ensemble des monomères ne montre pas d'effet notable de la position de substitution au niveau du groupe pyridinium. L'interaction entre le monomère et le POM semble donc être semblable quel que soit le monomère considéré. En revanche, l'examen des données physico-chimiques fournies dans le Tableau 6, montre que seuls les dimères **42** et **43** permettent une stabilisation des complexes avec le POM. En ce qui concerne les dimères **41** et **44**, des affinités comparables à leur monomère correspondant sont en effet observés, ce qui démontre que ces dimères ne permettent pas d'offrir une topographie en forme de pince adaptée permettant de stabiliser le POM, au contraire des dimères **42** et **43**. Cette observation suggère que lorsque l'espaceur éloigne les porphyrines l'une de l'autre la formation d'un complexe avec un POM de type Lindqvist est défavorisée, **43** ayant l'espaceur le plus court et **44** l'espaceur le plus long pour un même positionnement des charges des pyridiniums. Cette sélection basée essentiellement sur l'encombrement du substrat et la taille du récepteur confirmerait l'observation faite sur l'intensité des interactions électroniques mise en évidence lors du piégeage de l'émission de fluorescence par le POM. De manière étonnante, le dimère **42**, qui semble posséder un espaceur plus long, permet de stabiliser les complexes avec le POM au contraire du dimère **41**. Dans ces deux dimères, la charge du pyridinium réside en position *para* par rapport à la position C_{meso} de la porphyrine. Cependant le gain de stabilité reste modeste par comparaison au dimère **43** qui semble être un récepteur optimal en termes de distance et de topographie. Ces données démontrent que non seulement la position de substitution et la longueur de l'espaceur ont un rôle prédominant dans la stabilisation des complexes avec le POM et dans la capacité du récepteur à offrir une topographie de type pince à même de produire cet effet. Comme mentionné précédemment, les dimères **41** et **44** se rapprochant plus des monomères correspondant en termes de stabilité, on peut imaginer d'autres modes et géométries (sans repliement) de complexation pour la formation des hybrides POM-porphyrine.

La méthode de Job (Figure 105), résultant de mesures de fluorescence, a été également appliquée aux composés **38** et **42** afin de vérifier que la stœchiométrie semble être semblable à celle déduite pour les composés **39** et **43**. Les courbes de tendance représentées ont permis de proposer une stœchiométrie identique 1: 1 (complexes **[38-POM]**⁻ et **42-POM**).

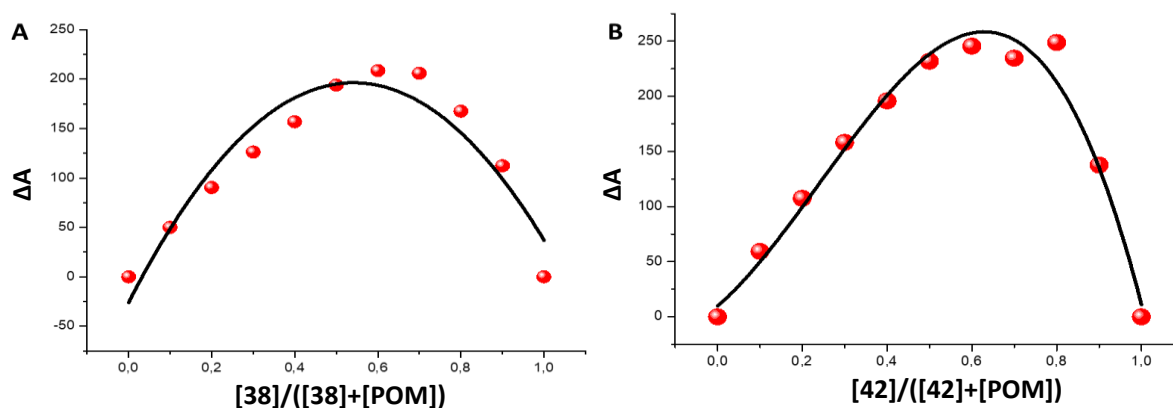


Figure 105 : A) Titrage par fluorescence de **38** par [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂] par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 643 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 13/13 nm. ΔA/ΔA_{max} à 713 nm ; ([**38**]_{tot} + [POM]_{tot}) = 2.5 10⁻⁴ M. B) Titrage par fluorescence de **42** par [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂] par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 643 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 10/10 nm. ΔA/ΔA_{max} à 713 nm ; ([**42**]_{tot} + [POM]_{tot}) = 1.25 10⁻⁴ M

La valeur x_{max} pour les composés **38** et **42** sont d'environ 0.6, cependant la marge d'erreurs pour les Job plots réalisés par fluorescence est assez élevée. C'est pourquoi, la stœchiométrie ligand : substrat est très certainement plus proche de 1: 1 que celle d'un complexe 2: 1 (x_{max} théorique de 0,66) dû aux valeurs qui sont approximatives (environ 10% de marge d'erreur).

II.3. Etude du temps de vie du dimère **43**

Les termes « extinction de fluorescence » ou « piégeage » représentent tous les phénomènes qui tendent à diminuer l'intensité d'émission de fluorescence d'un chromophore par transfert d'électron. Concernant la nature de l'extinction de fluorescence, il faut souligner que deux processus, soit intramoléculaire (statique), soit intermoléculaire (dynamique) décrits à la Figure 106^[169] peuvent se produire. La variation des log K des dimères semble suggérer que nous sommes en présence d'une extinction de fluorescence intramoléculaire et consécutive à la formation d'un hybride porphyrine-POM. Cependant pour confirmer cette hypothèse, des études complémentaires ont été réalisées et sont présentées ci-dessous après un bref rappel concernant les modes de piégeage de nature dynamique ou statique. Ces

études ont été réalisées avec l'aide du Dr. Gilles ULRICH (Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé, UMR7515, Université de Strasbourg).

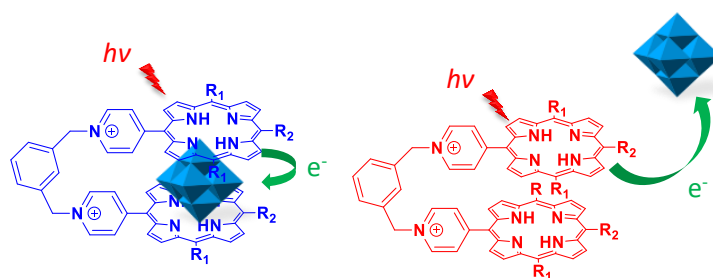


Figure 106 : Représentation d'extinction de fluorescence non cinétique (en bleu) et cinétique (en rouge)

Cinétique (ou dynamique) : une des constantes de vitesse du modèle cinétique de relaxation de l'état excité est modifiée, ou encore une voie supplémentaire de désactivation apparaît (séparation de charges par exemple). Dans ce cas, le rendement quantique de fluorescence et la durée de vie de fluorescence diminuent en fonction de la concentration du piègeur (POM dans notre étude).^[170]

Non cinétique (ou statique) : l'extinction de fluorescence résulte d'une diminution du nombre de molécules émettrices. Ceci se traduit expérimentalement par une diminution du rendement quantique de fluorescence, mais les constantes cinétiques de relaxation de l'état excité ne sont pas modifiées. Dans ce cas, la durée de vie de fluorescence reste inchangée. Ce phénomène est observé lors de la formation d'un complexe non fluorescent.^[171]

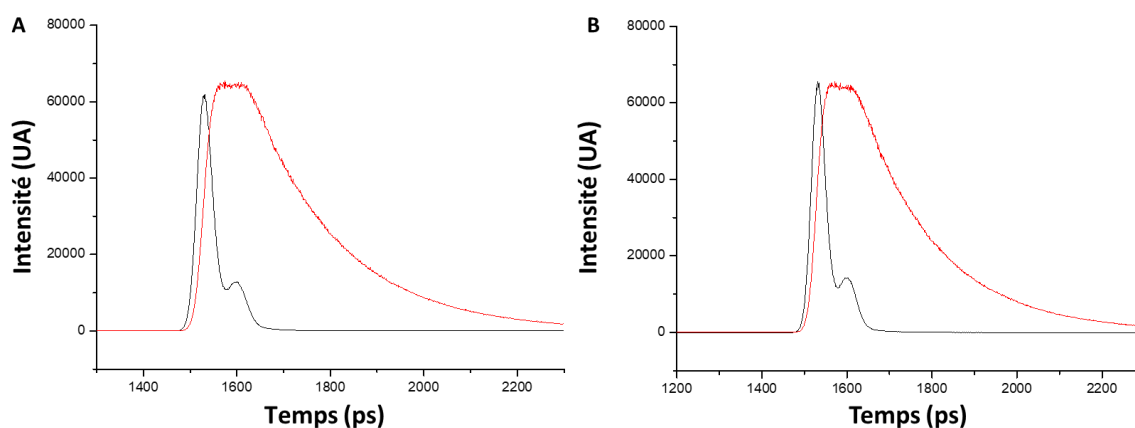


Figure 107 : Spectre d'impulsion de la fluorescence (en noir) et spectre du déclin du temps de vie de la fluorescence (en rouge), (A) dimère **43** (B) dimère **43** plus 368 équivalents de [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂. Solvant DMF,

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}, \lambda_{\text{ex}} = 517 \text{ nm}, [\mathbf{43}] = 6,43 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Des mesures photo-physiques (temps de vie de fluorescence) ont été effectuées sur le dimère **43** afin de déterminer la nature de l'extinction de fluorescence observée pour **43**. Afin de mettre en évidence la formation à l'état fondamental du complexe POM-porphyrine un titrage de **43** avec $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ a été effectué en mesurant le temps de vie de la porphyrine après chaque ajout de POM comme représenté à la Figure 107. Le temps de décroissance de l'intensité d'émission mesurée par fluorescence est identique pour le dimère **43** seul (Figure 107A) et le dimère **43** en présence de 368 équivalents de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ (Figure 107B).

Tableau 8 : Valeurs des temps de vie du dimère **43** selon le nombre d'équivalents de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ (POM) rajouté. Erreur de 10% sur les temps de vie de fluorescence

Nbre d'équivalent de POM	0	2,5	5	18	36	72	184	368
Temps de vie (ns)	10,1	9,94	9,77	9,51	9,27	9,53	9,86	9,80

Une légère fluctuation des temps de vie (Tableau 8) semble observable, néanmoins, celle-ci est minime (moins de 6%) et reste dans l'intervalle d'erreur (10%) attribué à ce type de mesures. Ces résultats démontrent donc très clairement que l'extinction partielle de fluorescence est due à la formation à l'état fondamental d'un complexe polyoxométallate-porphyrine et non à un piégeage dynamique (collisions). Dans ce cas, le piégeage se produit à la suite de la formation d'un complexe moins fluorescent à l'état fondamental entre le dimère (fluorophore) et le polyoxométallate (piégeur).

II.4. L'étude du dimère **43 en UV-visible**

Comme mentionné tout au début de ce chapitre, nous décrivons ici l'étude de l'association du POM avec la pince moléculaire **43** par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. Le POM absorbe légèrement dans la même zone spectrale que la bande de Soret de la porphyrine comme illustrée à la Figure 108. Afin d'éviter la forte absorption due aux polyoxométallates utilisés en excès qui pourrait gêner l'observation de la bande de Soret, seules les bandes Q seront suivies lors de ces titrages. La concentration de la porphyrine a été augmentée afin que les bandes Q aient une absorbance aux alentours de 1, ce qui permet d'optimiser en solution les conditions de formation du complexe **43**-POM.

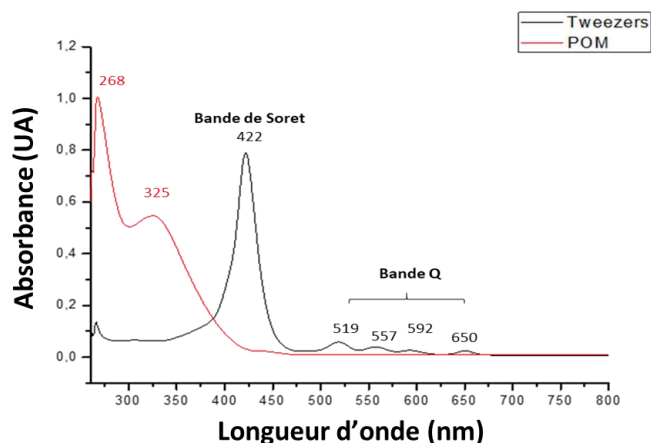


Figure 108 : Spectre d'absorption UV-visible du composé **43** (en noir) et de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ (en rouge)

Le titrage d'une solution diluée de **43** ($9,89 \times 10^{-5} \text{ M}$) avec une solution plus concentrée de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($1,76 \times 10^{-2} \text{ M}$) a été suivi par absorption UV-Visible (Figure 109A). La baisse de l'absorbance des bandes Q est due majoritairement à la dilution comme le montre les données de la Figure 109B (suit une décroissance linéaire). Les premiers points de la courbe ne semblent pas suivre une fonction linéaire, mais cette variation est très légère et peut être attribuée aux erreurs expérimentales dus aux concentrations et aux volumes utilisés en début de titrage. L'exploitation des données spectroscopiques a été cependant effectuée et a permis d'obtenir une valeur de $\log K$ de $4,2 \pm 0,3$ proche de celle obtenue par fluorescence.

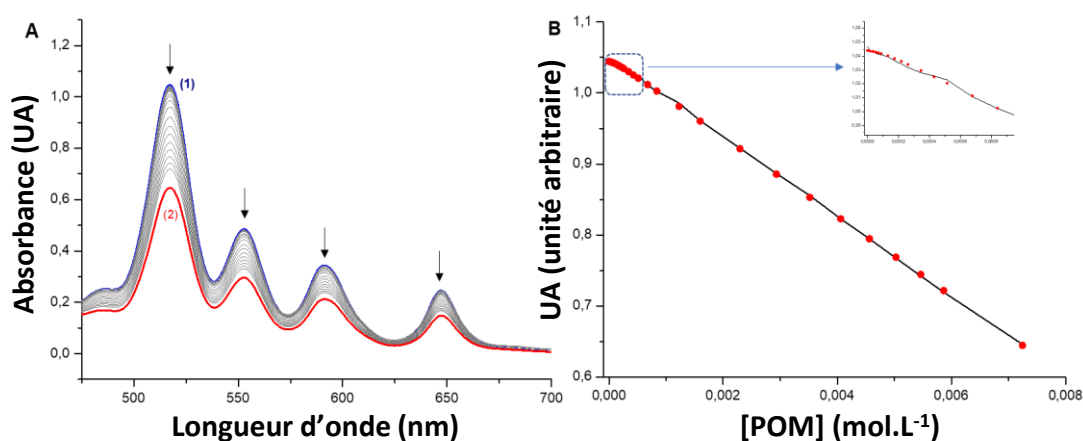


Figure 109 : A) Titrage par absorption UV-visible de **43** par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, (1) $[\text{38}] = 9,89 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\text{38}] = 200$; B) Variation de l'absorbance à 516 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution

Aucune altération significative du spectre électronique d'absorption de la porphyrine **43** n'est observée lors de l'ajout du polyoxométallate comme présenté à la Figure 110 et le spectre électronique du complexe polyoxométallate-porphyrine est très proche de celui du dimère seul. Au vu de ces résultats, la spectrophotométrie d'absorption UV-visible ne semble pas être une technique adéquate pour caractériser les complexes porphyrines-POM. Même si une constante d'association proche de celle obtenue par émission de fluorescence a été obtenue, elle doit être considérée avec précaution au vu des très faibles variations spectrales et pourrait résulter d'un traitement statistique erroné. D'autres systèmes ont été également considérés et n'ont pas mis en évidence de variations spectrales significatives.

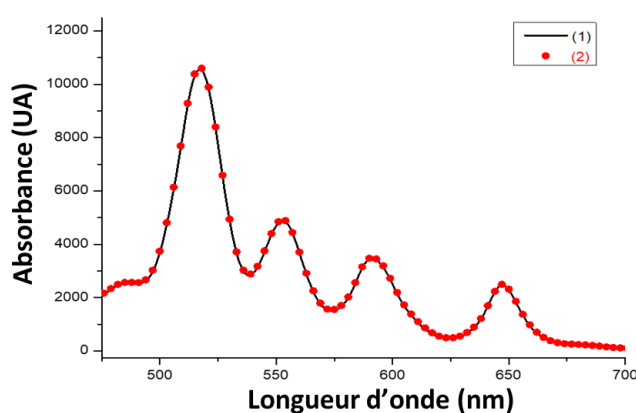


Figure 110 : Spectres d'absorbance relatifs recalculés de **43** (1) et l'hybride **43-POM** (2)

L'hybride polyoxométallate-porphyrine possède donc un même spectre électronique très proche de celui du dimère **43**. Cela démontre donc très clairement que le système π de la porphyrine n'est pas affecté lors de la formation du complexe et donc le POM n'influe pas le chromophore porphyrinique. Nous pouvons donc suggérer que la force motrice des complexes polyoxométallate-porphyrines résulte essentiellement d'interactions de type van der Waals et électrostatiques entre les pyridiniums et le POM négativement chargé, la structure bis-porphyrinique permettant d'offrir une topographie en forme de pince permettant de favoriser ces interactions.

II.4. L'étude du dimère **43** et $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$ en électrochimie

Différents voltampérogrammes cycliques et stationnaires ont été enregistrés pour le composé **43**, le POM $[Mo_6O_{19}][(n-Bu)_4N]_2$ et un mélange équimolaire du composé **43** et du polyanion du type Lindqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ (concentration de $8,00 \times 10^{-4}$ M) dans 3 mL de DMF. La

Figure 111 représente les trois voltampérogrammes cycliques mesurés. Il y a très peu de différence observable lorsque la porphyrine et le polyoxométallate sont mélangées par rapport aux voltampérogrammes enregistrés avec un seul de ces deux composés. Néanmoins la deuxième réduction du POM semblerait être décalée et superposée avec la première réduction des porphyrines du dimère. Les résultats obtenus en électrochimie semblent être corrélés avec les résultats obtenus en spectroscopie UV-visible. En effet, le mélange semble être non interactif à l'état fondamental ce qui est confirmé du point de vue électrochimique. Ce résultat peut être expliqué par la présence d'interactions faibles pour le complexe entre le dimère de porphyrines et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (POM).

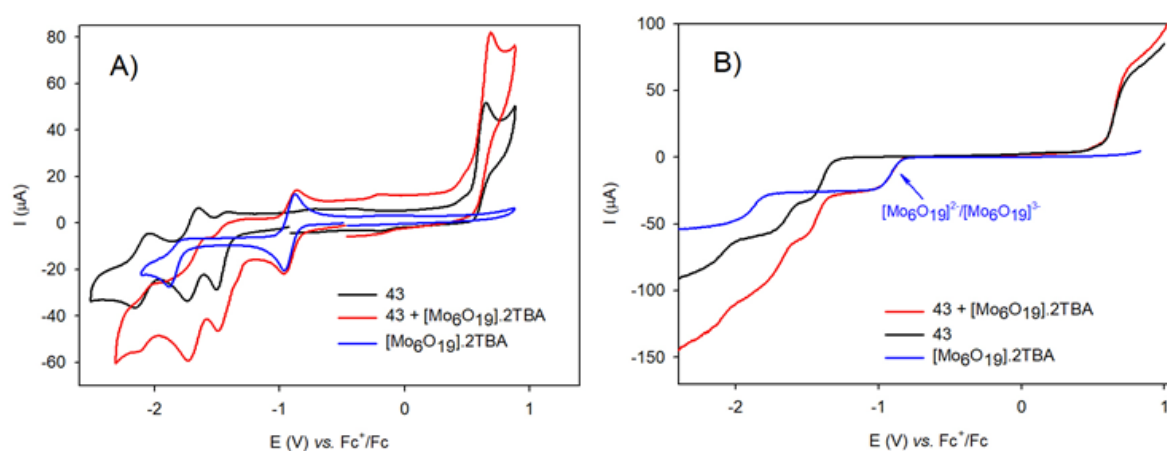


Figure 111 : A) voltampérogramme cyclique du dimère **43** (en noir), de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (en bleu) et le mélange de **43** + $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (en rouge), conditions : DMF, 0,1 M NBu_4PF_6 , $C = 0,0,80$ mM. Vitesse de balayage : $v = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) voltampérogramme stationnaire. vitesse de balayage : $v = 10$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ($d = 3$ mm), référence interne : Fc

Le mélange a été également étudié en spectro-électrochimie dans le domaine UV/Vis/NIR. Cette étude est très similaire aux mesures obtenues également par spectro-électrochimie du composé **43**. La spectro-électrochimie et la voltampérométrie cyclique semblent montrer que le POM n'interagit pas ou très peu avec les porphyrines d'un point électrochimique. La variation de l'intensité du spectre optique du POM au cours de la première réduction du POM n'est pas observable due à la grande différence du coefficient d'extinction entre le POM et le dimère de porphyrines (cf. Fin de l'annexe).

III. Conclusion

Les études de l'inclusion du POM au sein des dimères de porphyrines en solution ont permis de mettre en évidence la formation d'un complexe polyoxométallate-porphyrine de stœchiométrie 1: 1. Les différents titrages par émission de fluorescence ont permis de caractériser des complexes polyoxométallates-porphyrines avec les monomères ($\log K$ de 2,4 à 2,8) et les dimères ($\log K$ de 2,6 à 4,2). De manière générale, les dimères développent des interactions plus fortes que les monomères avec le POM ce qui peut s'expliquer par un effet d'encapsulation dû au design initial des dimères. En termes de complexation du POM, le meilleur résultat a été obtenu avec la *bis*-porphyrine **43** ($\log K = 4,2$). La méthode des variations continues (méthode de Job) a permis de confirmer que la stœchiométrie des complexes est de 1: 1. Les mesures de temps de vie de fluorescence de **43** et de son complexe avec un POM de type Lindqvist ont montré que le piégeage de fluorescence par transfert d'électron s'effectue de manière statique suite à la formation d'un complexe à l'état fondamental entre **43** et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Le titrage par absorption UV-visible du dimère **43** montre de faibles interactions entre le POM et la porphyrine (Van der Waals et électrostatique). Il semblerait que le POM n'interagit pas avec les porphyrines, celles-ci permettant d'offrir une topographie de type pince à même de stabiliser un substrat POM. La spectro-électrochimie et la voltampérométrie cyclique corrélient avec les résultats obtenus en spectroscopie UV-visible.

V. Perspectives

La suite de ces travaux consistera à étudier l'encapsulation du POM dans les dimères au motif d'imidazolium. Cela permettra d'avoir une comparaison de l'influence du pyridium et de l'imidazolium pour la reconnaissance avec le polyoxométallate. D'autres paramètres pourraient être variés comme représenté Figure 112 afin d'obtenir plus d'informations et de comprendre ce qui peut influencer la stabilité des complexes polyoxométallates-porphyrines.

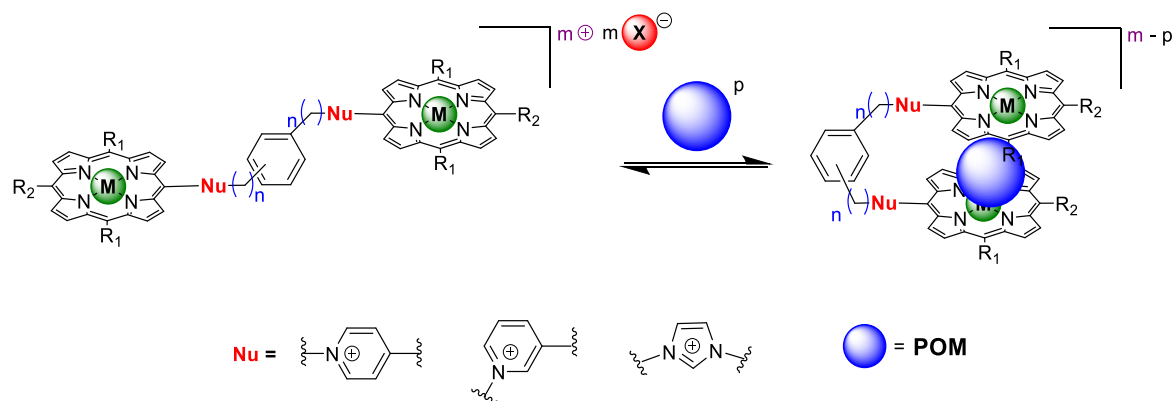


Figure 112 : Variations structurales possibles pour une stabilité accrue des hybrides POM-porphyrines

Dans un autre registre, les variations sur les polyoxométallates pourraient concerner la taille, le nombre de charges et la structure du polyoxométallate. Afin de compléter la panoplie des interactions mises en jeu, l'insertion d'un ion métallique dans les porphyrines (Zn, Co, Zr, Mo, etc...) permettrait d'introduire des liaisons de coordination au sein de l'édifice entre les oxygènes terminaux du POM et les ions métalliques de la porphyrine. Dans le cas des bases libres étudiées, l'augmentation du nombre global des charges positives par exemple en protonant les porphyrines, pourrait augmenter les interactions coulombiennes et donc la stabilisation du POM au sein du complexe. La variation des contre-ions permettra de savoir si ce dernier a une influence sur la formation de l'hybride polyoxométallate-porphyrine. Enfin, modifier les dimères en introduisant des espaceurs plus souples offrirait plus de degrés de liberté aux dimères pour une meilleure encapsulation du POM et donc une meilleure stabilisation.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les hybrides « polyoxométallate-porphyrine » peuvent servir de matériaux multifonctionnels avec des propriétés photocatalytiques et des applications en photovoltaïques intéressantes. C'est pourquoi ils ont été étudiés pour des applications en photovoltaïque et l'élaboration de matériaux supramoléculaires. La formation de complexes de POM par liaison de coordination ou covalente a permis un bon contrôle de la réactivité de composés hybrides avec un accès à une caractérisation structurale. Néanmoins, le développement d'applications basées sur ces complexes hybrides reste difficile lorsqu'une mise en œuvre par auto-assemblage est requise comme dans la modification d'électrode par trempage, ce qui limite par exemple la conception de nouvelles cellules photovoltaïques. À l'inverse les copolymères ou complexes électrostatiques ont montré une bonne efficacité pour des applications photovoltaïques grâce aux dépôts de ces derniers sur des électrodes, mais ces complexes sont généralement représentés de manière « idéalisée » en raison du manque d'informations structurales. Il y a peu de modèles à l'échelle moléculaire permettant de décrire et contrôler les interactions au sein des édifices à l'aide d'interactions électrostatiques.

Les premières études ont été focalisées sur la formation des dimères de porphyrines cationiques ciblés. La première approche envisagée a été un couplage pyridine/porphyrine induit par voie électrochimique, mais des difficultés ont été rapidement rencontrées. Les conditions mises au point ont permis de synthétiser de manière reproductible une série de dix précurseurs de pinces moléculaires contenant une première porphyrine. Cependant, nos résultats ont montré qu'il est difficile d'obtenir des systèmes multi-porphyriniques en raison de la réactivité des cations radicalaires des porphyrines. Une approche alternative a été développée et les molécules cibles (dimères de porphyrines cationiques) ont été obtenues par voie de *N*-alkylation. La méthode développée a permis de générer des dimères cationiques par formation de liaisons *N*-*C*(*benzylique*) et peut être étendue à une variété d'espaceurs, de la famille xyle ou imidazole. Six monomères et six dimères différents totalement caractérisés ont été synthétisés. La formation de dimères cycliques a été entreprise, mais n'a pas encore abouti.

L'inclusion de POM dans des dimères de porphyrines en solution a été étudiée et a permis de mettre en évidence la formation d'assemblages polyoxométallate-porphyrines. De manière

générale les dimères ont des meilleures interactions que les monomères avec POM ce qui peut s'expliquer par un effet d'encapsulation dû à la structure des dimères. La méthode des variations continues a montré que la stœchiométrie des complexes est 1: 1. Les mesures de temps de vie des états fluorescents ont mis en évidence que la décroissance de l'intensité d'émission des dimères de porphyrines est due à la formation d'un complexe intramoléculaire. Le titrage en UV-visible laisse supposer que les interactions entre le POM et la porphyrine sont des interactions faibles (Van der Waals et électrostatique).

Les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent d'envisager plusieurs développements. À court terme, la suite de ces travaux consiste à varier différents paramètres comme la structure des POMs, la nature des métaux dans la porphyrine, la charge totale du dimère, la nature de l'espaceur de la pince ou la nature des contre-ions. Ces différents paramètres permettront de mieux comprendre les facteurs contrôlant les phénomènes de reconnaissance entre les deux composants porphyrines et POMs. À moyen terme, les complexes hybrides POM-porphyrines seront optimisés avant d'être éventuellement incorporés dans des dispositifs photovoltaïques. La formation d'un dimère tétracationique qui aurait plus d'affinité avec une plaque d'ITO permettrait de faire des dépôts « couche par couche » (Layer by Layer) pour concevoir des électrodes modifiées. L'étude de cet édifice permet d'entrevoir des applications de photocourants avec un système optimal mis en évidence en amont.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Kadish, K. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [2] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Structure and Bonding*, **1987**.
- [3] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.
- [4] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.
- [5] A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1980**, *76*, 1978–1985.
- [6] M. Gouterman, G.-E. Khalil, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *53*, 88–100.
- [7] T. V. Duncan, K. Susumu, L. E. Sinks, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9000–9001.
- [8] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [9] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219–238.
- [10] M. Zhang, Y. Zhai, S. Ru, D. Zang, S. Han, H. Yu, Y. Wei, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10164–10167.
- [11] D. Ravelli, S. Protti, M. Fagnoni, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2232–2242.
- [12] Y. Ji, L. Huang, J. Hu, C. Streb, Y.-F. Song, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 776–789.
- [13] Y.-J. Wang, W.-L. Chen, L. Chen, X.-T. Zheng, S.-S. Xu, E.-B. Wang, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 559–565.
- [14] C. Busche, L. Vilà-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D.-L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pedersen, N. Gadegaard, M. M. Mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet, L. Cronin, *Nature* **2014**, *515*, 545–549.
- [15] H.-K. Yang, Y.-X. Cheng, M.-M. Su, Y. Xiao, M.-B. Hu, W. Wang, Q. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1462–1466.
- [16] G. Hervé, A. Tézé, *General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution*, **2003**.
- [17] C. R. Graham, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3679–3686.
- [18] W. G. Klemperer, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, 71–85.
- [19] K. Kaygusuz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 1116–1126.
- [20] B. Mignacca, G. Locatelli, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *118*, 109519.
- [21] “World Energy Outlook 2015 – Analysis,” can be found under <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2015>.
- [22] G. K. Singh, *Energy* **2013**, *53*, 1–13.
- [23] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, *19*, 84–92.
- [24] T. M. Bruton, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *72*, 3–10.
- [25] G. Conibeer, *Mater. Today* **2007**, *10*, 42–50.
- [26] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K. Lin, *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 654–662.
- [27] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [28] H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572–7589.
- [29] X.-J. Kong, Z. Lin, Z.-M. Zhang, T. Zhang, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55*, 6411–6416.

- [30] H. Lv, W. Guo, K. Wu, Z. Chen, J. Bacsá, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, S. M. Lauinger, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14015–14018.
- [31] J. Ettetdgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 188–190.
- [32] E. Haviv, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 92–95.
- [33] J. Zhang, A. M. Bond, D. R. Macfarlane, S. A. Forsyth, J. M. Pringle, A. W. A. Mariotti, A. F. Glowinski, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5123–5132.
- [34] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 173–201.
- [35] D. M. Guldi, H. Imahori, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *08*, 976–983.
- [36] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- [37] M. V. Martínez-Díaz, N. S. Fender, M. S. Rodríguez-Morgade, M. Gómez-López, F. Diederich, L. Echegoyen, J. F. Stoddart, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2095–2099.
- [38] N. Solladié, M. E. Walther, M. Gross, T. M. F. Duarte, C. Bourgoigne, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2003**, 2412–2413.
- [39] D. Balbinot, S. Atalick, D. M. Guldi, M. Hatzimarinaki, A. Hirsch, N. Jux, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13273–13279.
- [40] M. Braun, S. Atalick, D. M. Guldi, H. Lanig, M. Brettreich, S. Burghardt, M. Hatzimarinaki, E. Ravanelli, M. Prato, R. van Eldik, A. Hirsch, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 3867–3875.
- [41] D. M. Guldi, T. D. Ros, P. Braiuca, M. Prato, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 1067–1073.
- [42] F. Hauke, A. Swartz, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2088–2094.
- [43] D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6604–6612.
- [44] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 83–126.
- [45] G. de la Torre, G. Bottari, M. Sekita, A. Hausmann, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8049–8105.
- [46] J. Xie, B. F. Abrahams, A. G. Wedd, *Chem. Commun.* **2008**, 576–578.
- [47] D. Schaming, R. Farha, H. Xu, M. Goldmann, L. Ruhlmann, *Langmuir* **2011**, *27*, 132–143.
- [48] C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *22*, 3433–3441.
- [49] S. ul Hassan, F. Nawaz, Z. U. Haq Khan, A. Firdous, M. A. Farid, M. S. Nazir, *Opt. Mater.* **2018**, *86*, 106–112.
- [50] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2444–2453.
- [51] A. Panagiotopoulos, A. M. Douvas, P. Argitis, A. G. Coutsolelos, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3213–3219.
- [52] I. Azcarate, Z. Huo, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, B. Hasenknopf, E. Lacôte, L. Ruhlmann, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 8271–8280.
- [53] I. Ahmed, R. Farha, M. Goldmann, L. Ruhlmann, *Chem. Commun.* **2012**, *49*, 496–498.
- [54] A. Yokoyama, T. Kojima, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2007**, 3997–3999.
- [55] A. Yokoyama, T. Kojima, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11190–11198.
- [56] J. Ettetdgui, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4–5.
- [57] A. Yokoyama, K. Ohkubo, T. Ishizuka, T. Kojima, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10006–10013.
- [58] A. Falber, B. P. Burton-Pye, I. Radivojevic, L. Todaro, R. Saleh, L. C. Francesconi, C. M. Drain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *17*, 2459–2466.

- [59] Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 345–346.
- [60] J. B. Strong, R. Ostrander, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3601–3602.
- [61] J. Park, J. Y. Kim, H. So, J. Liu, *Inorganica Chim. Acta* **2001**, *319*, 8–14.
- [62] D. Schaming, C. Costa-Coquelard, I. Lampre, S. Sorgues, M. Erard, X. Liu, J. Liu, L. Sun, J. Canny, R. Thouvenot, L. Ruhlmann, *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 2185–2192.
- [63] C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687–7692.
- [64] Q. Chen, D. P. Goshorn, C. P. Scholes, X. L. Tan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4667–4681.
- [65] W. H. Knoth, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4265–4266.
- [66] A. Harriman, K. J. Elliott, M. A. H. Alamiry, L. L. Pleux, M. Séverac, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Fosse, C. Cannizzo, C. R. Mayer, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5834–5842.
- [67] F. Odobel, M. Séverac, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Fosse, C. Cannizzo, C. R. Mayer, K. J. Elliott, A. Harriman, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 3130–3138.
- [68] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51–68.
- [69] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [70] K. J. Elliott, A. Harriman, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, C. R. Mayer, F. Odobel, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2009**, *11*, 8767–8773.
- [71] C. Allain, D. Schaming, N. Karakostas, M. Erard, J.-P. Gisselbrecht, S. Sorgues, I. Lampre, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2745–2754.
- [72] A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657–8663.
- [73] J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6500–6506.
- [74] J. Liu, J.-W. Huang, H. Shen, H. Wang, H.-C. Yu, L.-N. Ji, *Dyes Pigments* **2008**, *77*, 374–379.
- [75] I. Ahmed, R. Farha, Z. Huo, C. Allain, X. Wang, H. Xu, M. Goldmann, B. Hasenknopf, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 726–734.
- [76] Y. Zhu, Y. Huang, Q. Li, D. Zang, J. Gu, Y. Tang, Y. Wei, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2575–2583.
- [77] A. Iqbal, H. M. Asif, Y. Zhou, L. Zhang, T. Wang, F. Khurum Shehzad, X. Ren, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8763–8774.
- [78] H. M. Asif, Y. Zhou, L. Zhang, N. Shaheen, D. Yang, J. Li, Y. Long, A. Iqbal, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9436–9447.
- [79] S. ul Hassan, H. M. Asif, Y. Zhou, L. Zhang, N. Qu, J. Li, Z. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27587–27599.
- [80] M. Araghi, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpour-Baltork, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11745–11752.
- [81] S.-Q. Liu, J.-Q. Xu, H.-R. Sun, D.-M. Li, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *306*, 87–93.
- [82] I. C. M. S. Santos, S. L. H. Rebelo, M. S. S. Balula, R. R. L. Martins, M. M. M. S. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. Chem.* **2005**, *231*, 35–45.
- [83] C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6394–6400.
- [84] D. Schaming, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, I. Lampre, *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *373*, 160–167.
- [85] C. Li, K.-M. Park, H.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *60*, 8–11.

- [86] Z. Shi, Y. Zhou, L. Zhang, C. Mu, H. Ren, D. ul Hassan, D. Yang, H. M. Asif, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50277–50284.
- [87] Z. Shi, Y. Zhou, L. Zhang, D. Yang, C. Mu, H. Ren, F. K. Shehzad, J. Li, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4102–4107.
- [88] M. García, J. Honores, D. Quezada, C. Díaz, P. Dreyse, F. Celis, C. P. Kubiak, G. Canzi, F. Guzmán, M. J. Aguirre, M. Isaacs, *Electrochimica Acta* **2016**, *192*, 61–71.
- [89] M. García, K. Carfumán, C. Díaz, C. Garrido, I. Osorio-Román, M. J. Aguirre, M. Isaacs, *Electrochimica Acta* **2012**, *80*, 390–398.
- [90] L. Liu, L. Hu, H. Fu, Q.-M. Fu, S.-Z. Liu, Z.-L. Du, W.-Y. Wong, P. D. Harvey, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1319–1324.
- [91] M. Nagai, H. Sanpei, M. Shirakura, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9222–9229.
- [92] D. Martel, M. Gross, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 421–429.
- [93] Y. Shen, J. Liu, J. Jiang, B. Liu, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9744–9748.
- [94] Y. Shen, J. Liu, J. Jiang, B. Liu, S. Dong, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1557–1563.
- [95] G. Bazzan, W. Smith, L. C. Francesconi, C. M. Drain, *Langmuir* **2008**, *24*, 3244–3249.
- [96] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214.
- [97] M. Zhao, S. Ou, C.-D. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199–1207.
- [98] D. Hagrman, P. J. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3165–3168.
- [99] G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, M. Haouas, Y. Benseghir, T. Pino, M.-H. Ha-Thi, G. Landrot, P. Mialane, M. Fontecave, A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 47837–47845.
- [100] S.-L. Zhu, X. Xu, S. Ou, M. Zhao, W.-L. He, C.-D. Wu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7295–7300.
- [101] G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, B. Lassalle-Kaiser, P. Mialane, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3613–3618.
- [102] C. Zou, Z. Zhang, X. Xu, Q. Gong, J. Li, C.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 87–90.
- [103] Y.-R. Wang, Q. Huang, C.-T. He, Y. Chen, J. Liu, F.-C. Shen, Y.-Q. Lan, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–8.
- [104] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953–5961.
- [105] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969–2979.
- [106] D. M. Guldi, N. Martin, Eds., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Springer Netherlands, **2002**.
- [107] A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann, L. Ruhlmann, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 70–75.
- [108] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6664–6667.
- [109] J. Hao, A. Giraudeau, Z. Ping, L. Ruhlmann, *Langmuir* **2008**, *24*, 1600–1603.
- [110] J. J. Walsh, C. T. Mallon, A. M. Bond, T. E. Keyes, R. J. Forster, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3593–3595.
- [111] Y. Yang, L. Xu, F. Li, X. Du, Z. Sun, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10835–10840.
- [112] Z. Sun, S. Fang, F. Li, L. Xu, Y. Hu, J. Ren, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2013**, *252*, 25–30.
- [113] L. Gao, Q. Sun, K. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *393*, 92–96.
- [114] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–388.
- [115] J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, G. S. Beddard, R. J. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 55–58.

- [116] N. E. Kagan, D. Mauzerall, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5484–5486.
- [117] G. de la Torre, G. Bottari, M. Sekita, A. Hausmann, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8049–8105.
- [118] M. Yanagisawa, K. Tashiro, M. Yamasaki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11912–11913.
- [119] T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13934–13935.
- [120] C. Brückner, J. J. Posakony, C. K. Johnson, R. W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455–465.
- [121] M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5414–5417.
- [122] M. O. Senge, Y. M. Shaker, M. Pinteá, C. Ryppa, S. S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2*, 237–258.
- [123] Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4432–4438.
- [124] C. L. Øpstad, T.-B. Melø, H.-R. Sliwka, V. Partali, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7616–7619.
- [125] A. K. D. Dime, C. H. Devillers, H. Cattey, B. Habermeyer, D. Lucas, *Dalton Trans.* **2011**, *41*, 929–936.
- [126] A. K. D. Dimé, C. H. Devillers, H. Cattey, D. Lucas, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14554–14564.
- [127] M. Boudiaf, Y. Liang, R. Lamare, J. Weiss, H. Ibrahim, M. Goldmann, E. Bentouhami, V. Badets, S. Choua, N. Le Breton, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta* **2019**, *309*, 432–449.
- [128] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [129] R. K. Forcé, R. J. McMahon, J. Yu, M. S. Wrighton, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1989**, *45*, 23–30.
- [130] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 343–349.
- [131] Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, Y. Kimura, H. Imahori, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12879–12890.
- [132] W. X. Chia, M. Nishijo, S. Kang, J. Oh, T. Nishimura, H. Omori, J.-F. Longevial, Y. Miyake, D. Kim, H. Shinokubo, *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26*, 2754–2760.
- [133] J. Peon, X. Tan, J. D. Hoerner, C. Xia, Y. F. Luk, B. Kohler, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5768–5777.
- [134] N. Karakostas, D. Schaming, S. Sorgues, S. Lobstein, J.-P. Gisselbrecht, A. Giraudeau, I. Lampre, L. Ruhlmann, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2010**, *213*, 52–60.
- [135] E. Van Caemelbecke, A. Derbin, P. Hambright, R. Garcia, A. Doukkali, A. Saoiabi, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3789–3798.
- [136] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. L. Mest, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 823–830.
- [136] J.-H. Fuhrhop, A.-B. Kerkhoff, S. Besecke, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *7*, 950–959.
- [138] A. Satake, M. Fujita, Y. Kurimoto, Y. Kobuke, *Chem. Commun.* **2009**, 1231–1233.
- [139] V. Rauch, J. A. Wytko, M. Takahashi, Y. Kikkawa, M. Kanosato, J. Weiss, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1998–2001.
- [140] K. Ogawa, Y. Kobuke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4070–4073.
- [141] T. P. Umile, D. Wang, J. T. Groves, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10353–10362.
- [142] R. De Paula, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. Chem.* **2011**, *345*, 1–11.

- [143] R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 527–528.
- [144] J. Haumesser, J.-P. Gisselbrecht, J. Weiss, R. Ruppert, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11653–11655.
- [144] L. Li, L. Zhu, D. Chen, X. Hu, R. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 14, 2692–2696.
- [145] K. Hisler, A. G. J. Commeureuc, S. Z. Zhou, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3290–3293.
- [147] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42–P43.
- [148] J. Haumesser, J.-P. Gisselbrecht, L. Karmazin-Brelot, C. Bailly, J. Weiss, R. Ruppert, *Organometallics* **2014**, 33, 4923–4930.
- [149] C. Rose, A. Lebrun, S. Clément, S. Richeter, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9603–9606.
- [150] H. Ogata, T. Fukuda, K. Nakai, Y. Fujimura, S. Neya, P. A. Stuzhin, N. Kobayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1621–1629.
- [151] P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 41–86.
- [152] P. A. Stuzhin, S. E. Nefedov, R. S. Kumeev, A. Ul-Haq, V. V. Minin, S. S. Ivanova, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4802–4813.
- [153] P. A. Stuzhin, A. Ul-Haq, S. E. Nefedov, R. S. Kumeev, O. I. Koifman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2567–2578.
- [154] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829–847.
- [155] R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869.
- [156] J. R. Durrant, G. Hastings, D. M. Joseph, J. Barber, G. Porter, D. R. Klug, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1992**, 89, 11632–11636.
- [157] T. Satoh, M. Minoura, H. Nakano, K. Furukawa, Y. Matano, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, 55, 2235–2238.
- [158] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1400–1403.
- [158] T. Rohand, E. Dolusic, T. H. Ngo, W. Maes, W. Dehaen, *ARKIVOC* **2007**, 307–324.
- [160] T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2006**, 266–268.
- [161] T. Sakida, S. Yamaguchi, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2280–2283.
- [162] H. L. Kee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyongkit, W. J. Youngblood, M. E. Calder, L. Ramos, B. C. Noll, D. F. Bocian, W. R. Scheidt, R. R. Birge, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20433–20443.
- [163] X. Zhou, C. Yu, Z. Feng, Y. Yu, J. Wang, E. Hao, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao, *Org. Lett.* **2015**, 17, 4632–4635.
- [164] K. Sudoh, T. Satoh, T. Amaya, K. Furukawa, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, *Chem. – Eur. J.* **2017**, 23, 16364–16373.
- [165] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1400–1403.
- [166] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1954–1960.
- [167] A. L. Rheingold, C. B. White, B. S. Haggerty, E. A. Maatta, *Acta Crystallogr. C* **1993**, 49, 756–758.
- [168] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 95–101.
- [168] J. R. Lakowicz, in *Princ. Fluoresc. Spectrosc.* Springer US, Boston, MA, **1983**, 257–301.
- [170] L. K. Fraiji, D. M. Hayes, T. C. Werner, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 424.
- [171] A. C. Vaiana, H. Neuweiler, A. Schulz, J. Wolfrum, M. Sauer, J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14564–14572.

EXPERIMENTAL SECTION

General methods:

Dichloromethane used for reactions or column chromatography was distilled from calcium hydride. Tetrahydrofuran and toluene were distilled over sodium/benzophenone ketyl under argon. All other commercially available reagents and solvents were used without further purification. Bases (K_3PO_4 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 and Na_2CO_3) were oven-dried at 100 °C. Analytical thin layer chromatography (TLC) was carried out on silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) and column chromatography was performed with silica gel or alumina from Merck (alumina oxide 60 standardized or silica gel 60, 0.04-0.063 μ m). Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on Bruker Avance spectrometers at 300, 400, 500 or 600 MHz. The chemical shifts are given in parts-per-million (ppm) on the delta scale. The solvent peak was used as reference value: for 1H NMR: $CDCl_3$ = 7.26 ppm, $DMSO-d_6$ = 2.50 ppm, for ^{13}C NMR: $CDCl_3$ = 77.23 ppm, $DMSO-d_6$ = 39.52 ppm. The data are presented as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, hept = heptuplet, m = multiplet), coupling constant (J/ Hz) and the integration. Mass spectra were obtained by ESI-TOF or MALDI-TOF (337 nm nitrogen laser for desorption, dithranol used as matrix) experiments. High resolution mass spectra (HRMS) data were recorded on a microTOF spectrometer equipped with orthogonal electrospray interface (ESI). The ions (m/z) were analyzed on a Bruker Daltonics microTOF for ESI and a Bruker Autoflex II TOF-TOF for MALDI. The parent ions, $[M+H]^+$, $[M+K]^+$, $[M+Na]^+$ or $[M^{n+}]$ are given. UV-visible spectra were recorded on a Cary 5000 UV/vis/NIR double-beam spectrometer in dichloromethane or chloroform. Molar extinction coefficients were determined for samples with analyte concentrations ranging from $5 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. X-Ray data analysis and solving of the structures were performed by Dr. Lydia Karmazin and Dr. Corinne Bally (Service de Radiocristallographie, Fédération de chimie LeBel, Strasbourg) using a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer using Mo-K α radiation (λ = 0.71073 Å).

The following compounds were prepared as described in the literature: 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrin^[1] from 2,2'-dipyrrromethane and *p*-tolualdehyde,^[2] 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin,^[3] octaethylporphyrin,^[4] [5,15-di(*p*-tolyl)porphyrinato]-zinc,^[2] 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin-zinc,^[5] octaethylporphyrin-zinc^[6] and octaethylporphyrin-nickel.^[7]

Binding studies were carried out with spectroscopic grade DMF (Carlo Erba, 99.9% for spectroscopy). To prevent any photochemical degradation, all solutions were protected from daylight exposure. All stock solutions were prepared using an Mettler Toledo XA105 Dual Range (0.01/0.1 mg - 41/120 g) to weigh samples, and complete dissolution in DMF was achieved using an ultrasonic bath. The concentrations of stock solutions of the receptors and substrates were calculated by the quantitative dissolution of solid samples in DMF.

Luminescence titrations were carried out on solutions of dimers and monomers with absorbances lower than 0.1. The titrations of 2 mL of dimer or monomer with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($[\text{Dimers}] = 6.43 \times 10^{-6} \text{ M}$ and $[\text{Monomers}] = 4.39 \times 10^{-6} \text{ M}$) were carried out in a 1 cm Hellma quartz optical cell by the addition of known microvolumes of solutions of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ with an Eppendorf Research plus. The excitation wavelengths were set at 517 or 559 nm. The luminescence spectra were recorded from 550 to 800 nm on a Perkin-Elmer LS-50B instrument maintained at 25 °C. The slit widths were set between 15 and 20 nm for the emission. Luminescence titrations were conducted under precise and identical experimental conditions.

The spectrophotometric titration of 43 with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ ($[\mathbf{43}] = 1.76 \times 10^{-2} \text{ M}$) was carried out in a 1 cm Hellma quartz optical cell by the addition of known microvolumes of solutions of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ with an Eppendorf Research plus. Special care was taken to ensure that complete equilibration was attained. The corresponding UV-vis spectra were recorded from 300 to 800 nm on a Cary 300 (Varian) spectrophotometer maintained at 25 °C.

The spectrophotometric data were analyzed with Specfit^[8] program that adjusts the absorptivities and the stability constants of the species formed at equilibrium. Specfit uses factor analysis to reduce the absorbance matrix and to extract the eigenvalues prior to the multiwavelength fit of the reduced data set according to the Marquardt algorithm.^[9,10]

10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-p-tolylporphyrin-zinc (Zn18)

To a solution of 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-p-tolylporphyrin (288 mg, 0.48 mmol, 1 eq) in THF (50 mL) was added Zn(OAc)₂ (1059 mg, 4.8 mmol, 10 eq). The solution was refluxed for 1 h. After cooling, the solution was passed through an alumina and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM/Cyclohexane 3/7). The compound **Zn18** (294 mg, 0.45 mmol, 93%) was obtained as a purple solid.

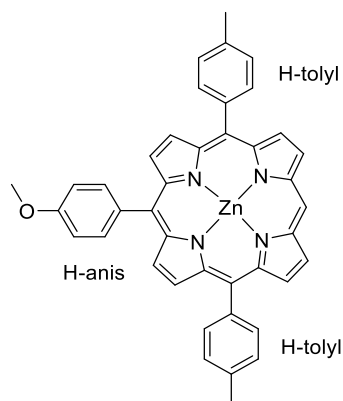
¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d, 25°C): δ 10.20 (s, 1H, H-*meso*), 9.37 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 9.10 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 9.01 (m, 4H, H-β-pyrrolic), 8.15-8.10 (m, 6H, H-*ortho*-anis and H-*ortho*-tolyl), 7.58 (d, J = 7.6 Hz, 4H, H-*meta*-tolyl), 7.28 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H-*meta*-anis), 4.09 (s, 3H, -OCH₃), 2.73 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-d, 25°C): δ 159.3, 150.4, 150.4, 150.2, 150.0, 139.9, 137.2, 135.5, 134.6, 132.8, 132.1, 132.0, 131.7, 127.5, 120.8, 112.1, 105.8, 55.7, 21.7.

UV-Vis (CH₃Cl): λ (ε) = 419 (438000), 547 (22000), 587 nm (10000 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: *m/z* = 658.17 Calcd for C₄₁H₃₀N₄OZn ([M⁺]): 658.17.

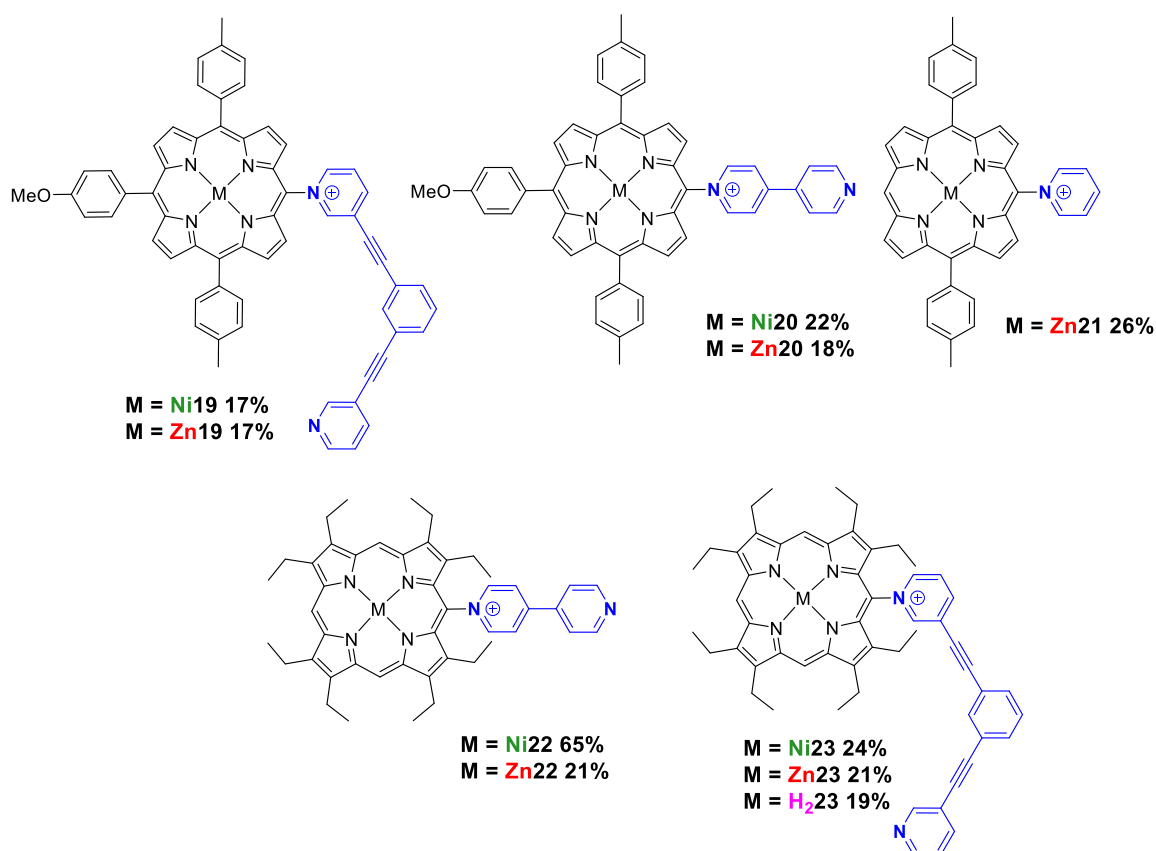
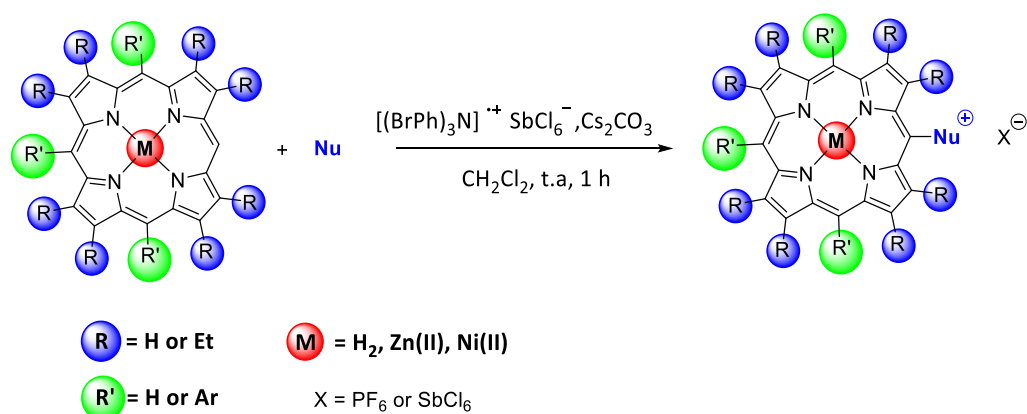
TLC (silica) R_f: 0.33 (Cyclohexane/DCM 50/50).



Chemical Formula: C₄₁H₃₀N₄OZn
 Exact Mass: 658,17
 Molecular Weight: 660,10

General procedure for the oxidation reaction (GP1):

A solution of oxidant in dry DCM (200 mL) was degassed under vacuum at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and added dropwise by cannula to a stirred solution of porphyrin (1 eq), cesium carbonate (10 eq) and nucleophile in DCM at rt. The mixture was stirred for 1 h under argon. Water was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (20 mL). The combined organic layers were washed with water, dried over Na_2SO_4 filtered and the solvent was removed under vacuum.



Zn-Porph-bisPy⁺ (Zn19)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (78 mg, 0.096 mmol, 1.2 eq), 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin-zinc (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq), cesium carbonate (160 mg, 0.8 mmol, 10 eq) and 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene (224 mg, 0.8 mmol, 10 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Zn19** (15 mg, 0.012 mmol, 17%) was obtained as a red solid.

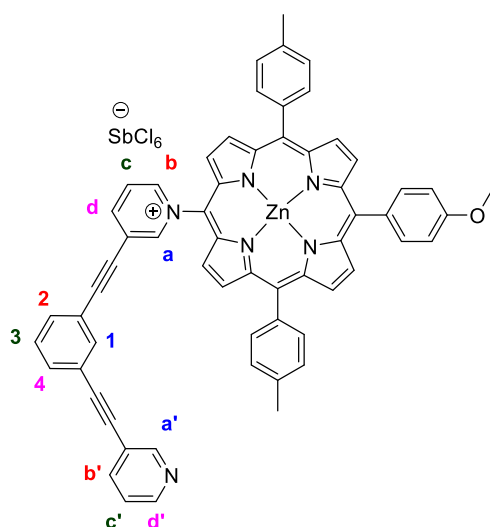
¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 9.54 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 9.41 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 9.22 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 9.15 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 9.09 (s, 4H, H- β -pyrrolic), 8.88 (br, 1H, H-py-**a'**), 8.75 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 8.68 (s, 2H, H-py⁺-**c** and H-py-**d'**), 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 7.84 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.71 – 7.69 (m, 4H, H-py-**b'**), 7.69 – 7.62 (m, 2H, H-py-**c'** and H-aryl-**1**), 7.52 (m, 2H, H-aryl-**2-4**), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.39 – 7.31 (m, 1H, H-aryl-**3**), 7.23 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 4.05 (s, 3H, -OCH₃), 2.61 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 159.9, 152.4, 152.4, 152.1, 151.1, 150.4, 150.0, 149.9, 149.8, 149.7, 146.0, 143.2, 142.3, 141.8, 139.1, 138.4, 136.5, 135.4, 135.1, 134.1, 133.7, 132.7, 132.5, 131.6, 130.4, 128.5, 127.6, 124.3, 123.1, 123.1, 123.0, 122.9, 122.1, 121.6, 119.4, 118.1, 113.3, 95.8, 91.2, 87.8, 84.4, 55.9, 21.5.

UV-Vis (DMSO): λ (ϵ) = 418 (87000), 534 (5600), 566 nm (3600 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: $m/z = 939.42$. Calcd for C₆₁H₄₁N₆ZnO⁺ ([M⁺]): 939.45.

TLC (silica) *R*_f: 0.18 (DCM/MeOH 9/1).



Chemical Formula: Cl₆Sb⁻
Molecular Weight: 334,46

Chemical Formula: C₆₁H₄₁N₆OZn⁺
Exact Mass: 937,26
Molecular Weight: 939,42

Ni-Porph-bisPy⁺ (Ni19)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (36 mg, 0.048 mmol, 1.2 eq), 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin-nickel (25 mg, 0.04 mmol, 1 eq), cesium carbonate (80 mg, 0.4 mmol, 10 eq) and 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene (112 mg, 0.4 mmol, 10 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Ni19** (9 mg, 0.007 mmol, 17%) was obtained as a red solid.

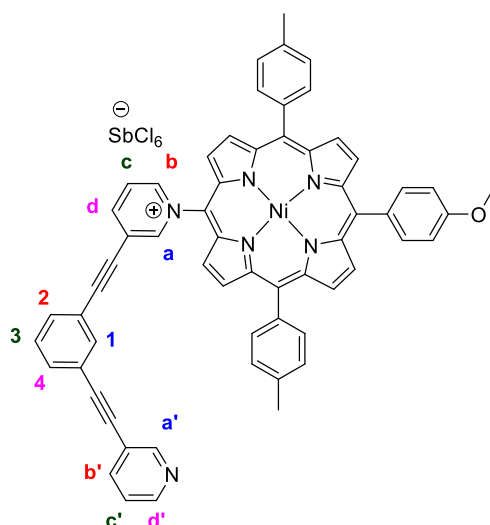
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.54 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 9.40 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 9.22 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 9.14 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 9.09 (s, 4H, H-β-pyrrolic), 8.88 (br, 1H, H-py-**a'**), 8.74 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 8.68 (br, 2H, H-py⁺-**c** and H-py-**d'**), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 7.84 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.72 – 7.70 (m, 1H, H-py-**b'**), 7.69 – 7.62 (m, 2H, H-py-**c'** and H-aryl-**1**), 7.51 (m, 2H, H-aryl-**2-4**), 7.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H-*meta*-tolyl), 7.40 – 7.31 (m, 1H, H-aryl-**3**), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 4.04 (s, 3H, -OCH₃), 2.61 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 159.9, 152.3, 152.3, 152.0, 151.1, 150.4, 150.0, 149.9, 149.8, 149.6, 146.0, 143.1, 142.2, 141.7, 139.1, 138.3, 136.4, 135.3, 135.1, 134.0, 133.6, 132.7, 132.5, 131.6, 130.3, 128.5, 127.6, 124.2, 123.1, 123.0, 123.0, 122.9, 122.1, 121.5, 119.4, 118.1, 113.3, 95.8, 91.2, 87.8, 84.3, 55.9, 21.5.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ε) = 419 (69000), 533 (6900), 564 nm (3800 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: *m/z* = 931.27 Calcd for C₆₁H₄₁N₆NiO⁺ ([M⁺]): 931.27.

TLC (silica) R_f: 0.15 (DCM/MeOH 9/1).



Chemical Formula: Cl₆Sb⁻
Molecular Weight: 334,46

Chemical Formula: C₆₁H₄₁N₆NiO⁺
Exact Mass: 931,27
Molecular Weight: 932,73

Zn-Porph-biPy⁺ (Zn20)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (73 mg, 0.09 mmol, 1.2 eq), 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin-zinc (50 mg, 0.076 mmol, 1 eq), cesium carbonate (161 mg, 0.76 mmol, 10 eq) and bipyridine (296 mg, 1.9 mmol, 25 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Zn20** (11 mg, 0.01 mmol, 18%) was obtained as a green solid.

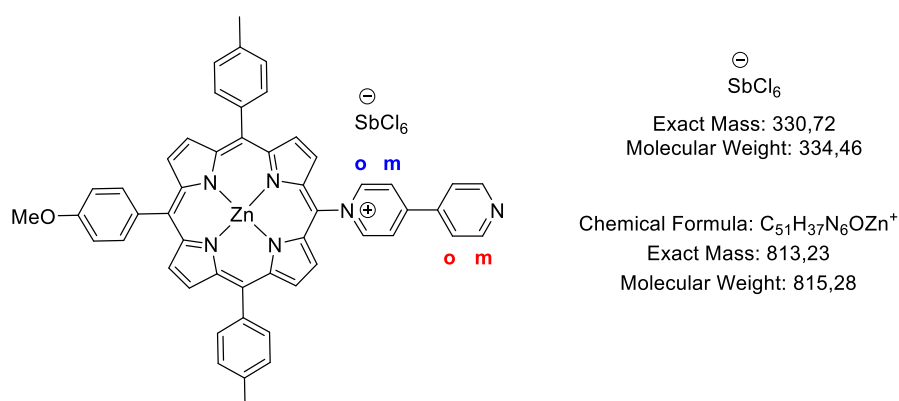
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 9.85 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 9.27 – 9.14 (m, 2H, H-*ortho*-py⁺), 8.94 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 8.89 – 8.78 (m, 4H, H-β-pyrrolic + H-*meta*-py⁺), 8.59 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 8.31 – 8.19 (m, 2H, H-*meta*-py), 7.92 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 7.84 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.65 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H-*ortho*-py), 7.49 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, H-*meta*-tolyl), 7.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-*meta*-anis), 4.07 (s, 3H, -OCH₃), 2.65 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 159.5, 155.1, 151.6, 151.1, 151.0, 150.5, 146.2, 144.7, 139.4, 138.0, 137.6, 135.7, 134.7, 134.5, 134.4, 133.4, 132.7, 132.1, 128.5, 127.9, 125.9, 124.2, 123.0, 122.9, 121.7, 117.5, 112.7, 55.8, 21.5.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ε) = 429 (584800), 561 (42400), 611 nm (18000 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: *m/z* = 813.23 Calcd for C₅₁H₃₇N₆Zn⁺ ([M⁺]): 813.24.

TLC (silica) *R_f*: 0.19 (DCM/MeOH 9/1).



Ni-Porph-biPy⁺ (Ni20)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (73 mg, 0.09 mmol, 1.2 eq), 10-(4-methoxyphenyl)-5,15-di-*p*-tolylporphyrin-nickel (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq), cesium carbonate (161 mg, 0.8 mmol, 10 eq) and bipyridine (298 mg, 1.9 mmol, 25 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Ni20** (20 mg, 0.017 mmol, 22%) was obtained as a red solid.

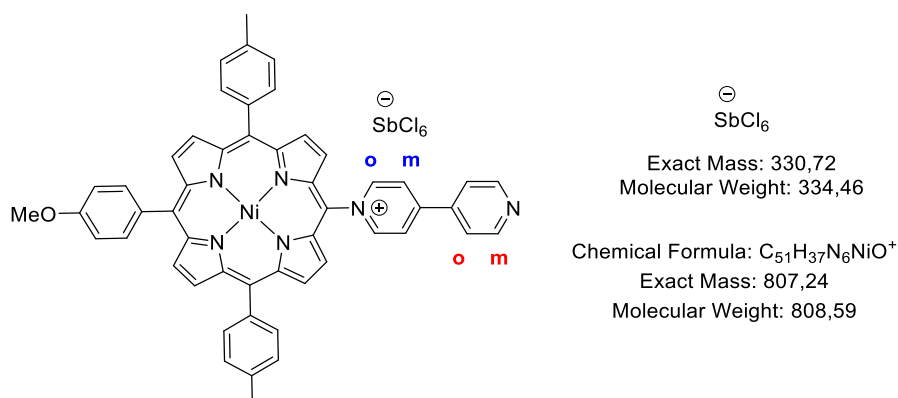
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.12 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, H-*ortho*-py⁺), 9.24 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H-β-pyrrolic), 9.13 (q, *J* = 5.0 Hz, 4H, H-β-pyrrolic), 9.03 (m, 4H, H-β-pyrrolic and H-*ortho*-py), 8.96 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, H-*meta*-py⁺), 8.34 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H-*meta*-py), 8.02 – 7.81 (m, 6H, H-*ortho*-tol and H-*meta*-Anisol), 7.58 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, H-*meta*-Tol), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-*ortho*-Anisol), 4.05 (s, 3H, -OMe), 2.66 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 166.4, 161.5, 157.9, 151.9, 151.6, 149.9, 144.3, 139.6, 138.2, 136.0, 134.8, 133.3, 132.6, 131.5, 128.9, 127.3, 125.7, 124.1, 123.3, 117.9, 113.7, 56.0, 21.4.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ε) = 416 (89000), 532 (9200), 563 nm (5000 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF: *m/z* = 807.26 Calcd for C₅₁H₃₇N₆Ni⁺ ([M⁺]): 807.24.

TLC (silica) R_f: 0.15 (DCM/MeOH 9/1).



Zn-Porph-Py⁺ (Zn21)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (88 mg, 0.11 mmol, 1.2 eq), 5,15-di-p-tolylporphyrin-zinc (50 mg, 0.09 mmol, 1 eq), and pyridine (711 mg, 9.0 mmol, 726 μ L, 100 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Zn21** (18 mg, 0.023 mmol, 26%) was obtained as a purple solid after recrystallization was done three times (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.56 (s, 1H, H-*meso*), 10.27 (d, J = 6.2 Hz, 2H, H-*ortho*-py⁺), 9.59 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 9.30 (dd, J = 7.8, 6.2 Hz, 1H, H- *para*-py⁺), 8.98 – 8.95 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.70 (d, J = 4.5 Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 8.64 (dd, J = 7.8, 6.2 Hz, 2H, H-*meta*-py⁺), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.66 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H-*meta*-tol), 2.70 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 150.8, 150.3, 150.1, 149.8, 149.6, 148.2, 145.1, 138.8, 137.1, 134.3, 134.0, 133.5, 132.6, 127.5, 127.2, 126.4, 121.8, 117.6, 109.3, 21.1.

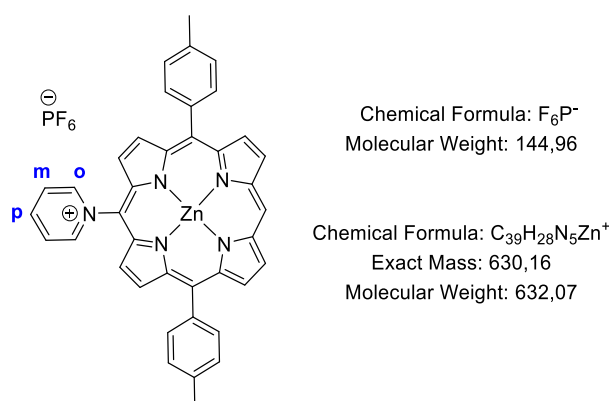
³¹P NMR (121 MHz, DMSO-*d*₆): δ -141.2 (hept, J = 708.4 Hz).

¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ -70.14 (d, J = 708.4 Hz).

UV-Vis (CHCl₃): λ (ϵ) = 311 (5000), 422 (64000), 553 (4000), 599 nm (1500 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: m/z = 630. 17 Calcd for C₃₉H₂₈N₅Zn⁺ ([M⁺] : 630.16).

TLC R_f : 0.28 (DCM/MeOH 9/1).



Zn-OEP-biPy⁺ (Zn22)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (81 mg, 0.10 mmol, 1.2 eq), octaethylporphyrin-zinc (50 mg, 0.083 mmol, 1 eq), cesium carbonate (176 mg, 0.83 mmol, 10 eq) and bipyridine (326mg, 1.9 mmol, 25 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Zn22** (19 mg, 0.017 mmol, 21%) was obtained as a purple solid.

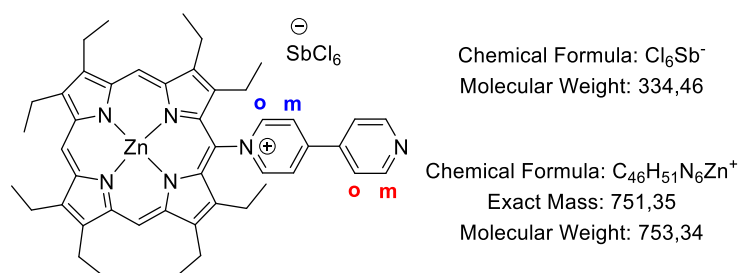
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 10.74 (d, J = 6.2 Hz, 2H, H-*ortho*-py⁺), 10.25 (s, 2H, H-*meso*), 10.19 (s, 1H, H-*meso*), 9.21 (d, J = 6.2 Hz, 2H, H-*meta*-py⁺), 9.06 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H-*ortho*-py), 8.52 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H-*meta*-py), 4.22 – 3.86 (m, 12H, -CH₂-), 2.45 (q, J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-), 1.96 – 1.80 (m, 16H, -CH₃), 1.33 (t, J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 155.9, 151.7, 150.9, 149.0, 148.5, 147.0, 146.8, 145.3, 143.9, 143.6, 143.4, 142.1, 140.9, 140.1, 124.4, 124.2, 123.1, 121.7, 120.9, 118.7, 99.3, 99.1, 20.7, 19.8, 19.5, 19.5, 19.4, 19.4, 19.2.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ϵ) = 344 (18500), 419 (97500), 547 (9700), 581 nm (8700 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: m/z = 751.34 Calcd for C₄₆H₅₁N₆Zn⁺ ([M⁺]): 751.35.

TLC (silica) R_f : 0.20 (DCM/MeOH 9/1).



Ni-OEP-biPy⁺ (Ni22)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (208 mg, 0.256 mmol, 6 eq), octaethylporphyrin-nickel (26 mg, 0.0423 mmol, 1 eq), cesium carbonate (90 mg, 0.423 mmol, 10 eq) and bipyridine (66 mg, 0.423 mmol, 10 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Ni22** (24 mg, 0.028 mmol, 65%) was obtained as a purple solid after recrystallization was done three times (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 10.61 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-*ortho*-py⁺), 9.92 (s, 2H, H-*meso*), 9.87 (s, 1H, H-*meso*), 9.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-*meta*-py⁺), 9.20 – 9.02 (m, 2H, H-*ortho*-py), 8.50 (br, 2H, H-*meta*-py), 4.07 – 3.79 (m, 12H, -CH₂-), 2.36 (q, *J* = 7.7 Hz, 4H, -CH₂-), 1.82 – 1.66 (m, 18H, -CH₃), 1.19 – 1.10 (m, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 208.4, 206.5, 156.0, 151.0, 148.1, 145.6, 145.3, 142.0, 141.7, 141.4, 140.1, 135.7, 124.4, 117.6, 98.5, 98.2, 68.5, 55.8, 32.1, 30.7, 29.6, 20.5, 18.4, 18.3.

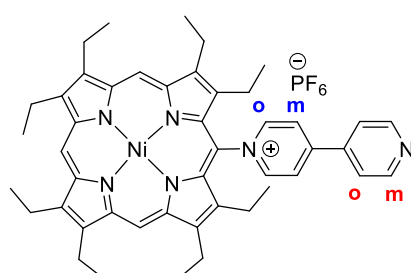
³¹P NMR (203 MHz, DMSO-*d*₆): δ -143.9 (hept, *J* = 704.6 Hz).

¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-*d*₆): δ -70.1 (d, *J* = 704.6 Hz).

UV-Vis (CHCl₃): λ (ε) = 401 (79000), 528 (8700), 563 nm (12000 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: *m/z* = 745.35 Calcd for C₄₆H₅₁N₆Ni⁺ ([M⁺]): 745.35.

TLC (silica) *R*_f: 0.36 (DCM/MeOH 9/1).



Chemical Formula: F₆P⁻
Molecular Weight: 144,96

Chemical Formula: C₄₆H₅₁N₆Ni⁺
Exact Mass: 745,35
Molecular Weight: 746,65

Zn-OEP-bisPy⁺ (Zn23)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (40 mg, 0.049 mmol, 1.2 eq), octaethylporphyrin-zinc (25 mg, 0.041 mmol, 1 eq), cesium carbonate (87 mg, 0.41 mmol, 10 eq) and 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene (22 mg, 1.9 mmol, 2 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Z23n** (10 mg, 0.008 mmol, 21%) was obtained as a red solid.

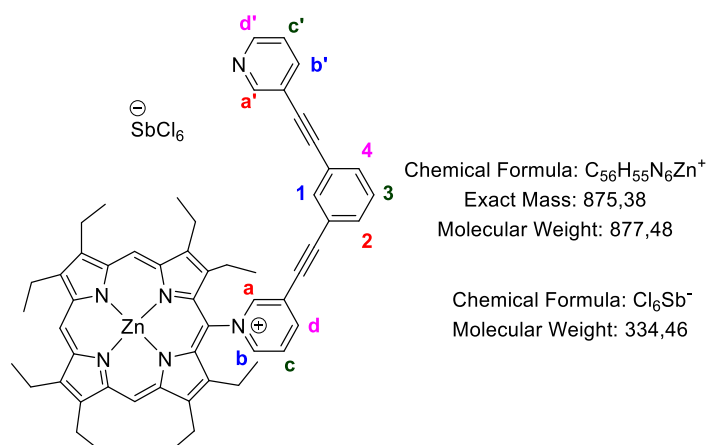
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.20 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 10.49 (dt, *J* = 5.9, 1.4 Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 10.27 (s, 2H, H-*meso*), 10.20 (s, 1H, H-*meso*), 9.56 (dt, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 8.78 (dd, *J* = 8.3, 5.9 Hz, 1H, H-py⁺-**c**), 8.71 – 8.68 (m, 1H, H-py-**a'**), 8.55 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-py-**d'**), 7.93 (m, 2H, H-py-**b'** and H-aryl-**1**), 7.75 (tt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H, H-aryl-**2-4**), 7.59 (dd, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-aryl-**3**), 7.43 (ddd, *J* = 7.9, 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-py-**c'**), 4.23 – 3.93 (m, 12H, -CH₂-), 2.63 – 2.54 (m, 2H, -CH₂-), 2.35 – 2.23 (m, 2H, -CH₂-), 1.97 – 1.76 (m, 18H, -CH₃), 1.38 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 152.4, 151.6, 150.0, 149.3, 148.6, 148.1, 146.8, 146.4, 143.6, 143.3, 141.4, 139.5, 138.6, 134.9, 133.3, 132.4, 132.0, 129.9, 126.9, 123.7, 122.6, 121.8, 121.0, 118.8, 118.2, 98.9, 98.8, 98.5, 96.4, 90.7, 87.3, 83.2, 30.7, 20.2, 19.2, 19.1, 19.0, 18.9, 18.8.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ϵ) = 341 (26300), 417 (85900), 549 (11400), 584 nm (11100 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: *m/z* = 875.39. Calcd for C₅₆H₅₅N₆Zn⁺ ([M⁺]): 875.38.

TLC (silica) *R_f*: 0.17 (DCM/MeOH 9/1).



Ni-OEP-bisPy⁺ (Ni23)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (208 mg, 0.256 mmol, 6 eq), octaethylporphyrin-nickel (25 mg, 0.042 mmol, 1 eq), cesium carbonate (90 mg, 0.423 mmol, 10 eq) and 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene (118 mg, 0.423 mmol, 10 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **Ni23** (10 mg, 0.010 mmol, 24%) was obtained as a red solid after recrystallized three times (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution).

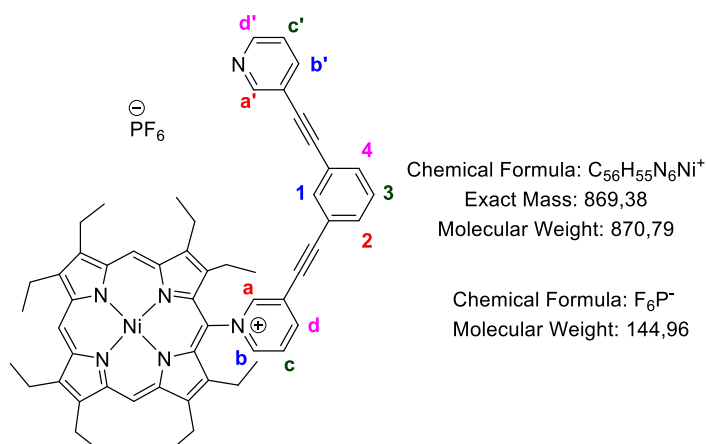
¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.15 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 10.44 (dt, *J* = 5.9, 1.4 Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 10.22 (s, 2H, H-*meso*), 10.15 (s, 1H, H-*meso*), 9.51 (dt, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H, Hpy⁺-**d**), 8.73 (dd, *J* = 8.4, 5.9 Hz, 1H, H-py⁺-**c**), 8.66 – 8.63 (m, 1H, H-py-**a'**), 8.50 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-py-**d'**), 7.88 (m, 2H, H-py-**b'** and H-aryl-**1**), 7.70 (tt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H, H-aryl-**2-4**), 7.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-aryl-**3**), 7.38 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-py-**c'**), 4.18 – 3.88 (m, 12H, -CH₂-), 2.58 – 2.49 (m, 2H, -CH₂-), 2.30 – 2.18 (m, 2H, -CH₂-), 1.92 – 1.71 (m, 18H, -CH₃), 1.33 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 152.4, 151.6, 150.0, 149.2, 148.5, 148.1, 146.7, 146.3, 143.6, 143.2, 141.4, 139.4, 138.6, 134.8, 133.3, 132.3, 132.0, 129.8, 126.9, 123.6, 122.5, 121.7, 120.9, 118.8, 118.1, 98.9, 98.7, 98.4, 96.4, 90.6, 87.2, 83.2, 30.6, 20.2, 19.1, 19.0, 18.9, 18.8.

UV-Vis (CHCl₃): λ (ϵ) = 403 (89500), 527 (13600), 565 nm (18300 M⁻¹.cm⁻¹).

MALDI-TOF: *m/z* = 869.453 Calcd for C₅₆H₅₅N₆Ni⁺ ([M⁺]): 869.38.

TLC (silica) *R*_f: 0.16 (DCM/MeOH 9/1).



Free Base-OEP-bisPy⁺ (H₂23)

Prepared following the **GP1** and using tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate (229 mg, 0.280 mmol, 6 eq), octaethylporphyrin-nickel (25 mg, 0.046 mmol, 1 eq), cesium carbonate (97 mg, 0.46 mmol, 10 eq) and 1,3-bis(pyridin-3-ylethynyl)benzene (129 mg, 0.46 mmol, 10 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/MeOH 9/1). The compound **H₂23** (8 mg, 0.087 mmol, 19%) was obtained as a red solid after recrystallized three times (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.21 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-py⁺-**a**), 10.69 – 10.60 (m, 1H, H-py⁺-**b**), 10.44 (s, 2H, H-*meso*), 10.36 (s, 1H, H-*meso*), 9.65 – 9.56 (m, 1H, H-py⁺-**c**), 8.87 (dd, *J* = 8.4, 5.9 Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 8.71 (dd, *J* = 1.7, 0.9 Hz, 1H, H-py-**a'**), 8.56 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-py-**d'**), 7.97 – 7.89 (m, 2H, H-py-**b'** and H-aryl-**1**), 7.74 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2H, H-aryl-**2-4**), 7.62 – 7.56 (m, 1H, H-aryl-**3**), 7.44 – 7.41 (m, 1H, H-py-**c'**), 4.15 (h, *J* = 7.5 Hz, 12H, -CH₂-), 2.63 – 2.56 (m, 2H, -CH₂-), 2.42 (m, 2H, -CH₂-), 1.87 (m, 16H, -CH₃), 1.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), -3.62 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H, free-base).

DEPT ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 152.2, 151.4, 149.1, 138.4, 134.6, 133.1, 132.1, 129.6, 127.2, 123.4, 100.0, 98.7, 98.5, 19.7, 18.7, 18.6, 18.4, 18.3.

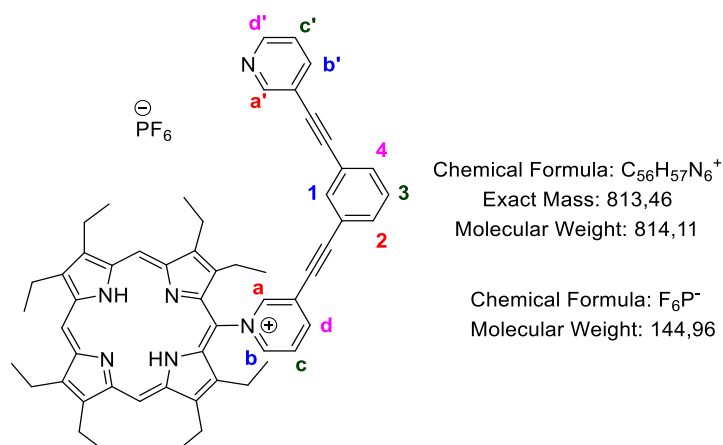
³¹P NMR (203 MHz, DMSO-*d*₆): δ -143.9 (h, *J* = 708.6 Hz).

¹⁹F NMR (471 MHz, DMSO-*d*₆): δ -70.1 (d, *J* = 708.6 Hz).

UV-Vis (DCM): λ (ε) = 407 (84800), 509 (13000), 542 (8900), 574 (7900), 626 nm (6100 M⁻¹.cm¹).

MALDI-TOF: *m/z* = 813.47 Calcd for C₅₆H₅₇N₆⁺ ([M⁺]): 813.46.

TLC (silica) *R_f*: 0.18 (DCM/MeOH 9/1).



Porphyrin 35

A solution of porphyrin **27** (50 mg, 0.07 mmol, 1 eq) and iodobutane (158 μ L, 1.39 mmol, 20 eq) in dry THF (10 mL) was refluxed for overnight under argon. Water was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (20 mL). The combined organic layers were washed with water, dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was recrystallized three time (addition of saturated KPF_6 aqueous solution to acetone solution). The precipitate was filtered, washed with water, and solubilised in acetone. The acetone was removed under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 4/1). The compound **35** (58 mg, 0.067 mmol, 95%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6): δ 10.15 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 9.73 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 9.58 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 9.06 – 8.90 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.81 (dd, J = 7.9, 6.1 Hz, 1H, 1H, H-py⁺-**c**), 8.21 – 8.08 (m, 6H, H-tolyl), 7.68 (d, J = 7.7 Hz, 6H, H-tolyl), 5.24 (t, J = 7.6 Hz, 2H, py⁺-CH₂-**1**), 2.72 (s, 9H, -CH₃), 2.43 (q, J = 7.6 Hz, 2H, -CH₂-**2**), 1.76 – 1.57 (m, 2H, -CH₂-**3**), 1.06 (t, J = 7.4 Hz, 3H, -CH₃-**4**), -2.78 (s, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6): δ 149.6, 146.9, 143.8, 143.0, 142.4, 141.4, 139.5, 138.9, 135.2, 135.2, 128.6, 128.5, 128.0, 122.1, 34.3, 21.5, 20.3, 14.8, 13.8.

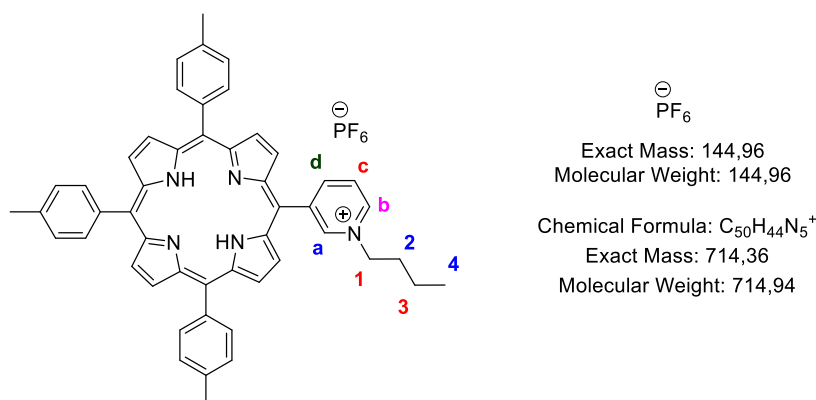
^{31}P NMR (203 MHz, Acetone- d_6): δ -140.0 (hept, J = 707.3 Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, Acetone- d_6): δ -72.67 (d, J = 707.3 Hz).

UV-Vis (Acetone): λ (ϵ) = 419 (306000), 515 (20100), 551 (10200), 590 (6700) 646 nm (6000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

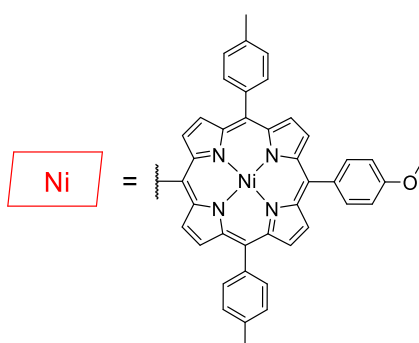
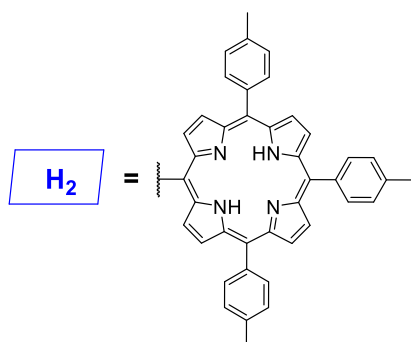
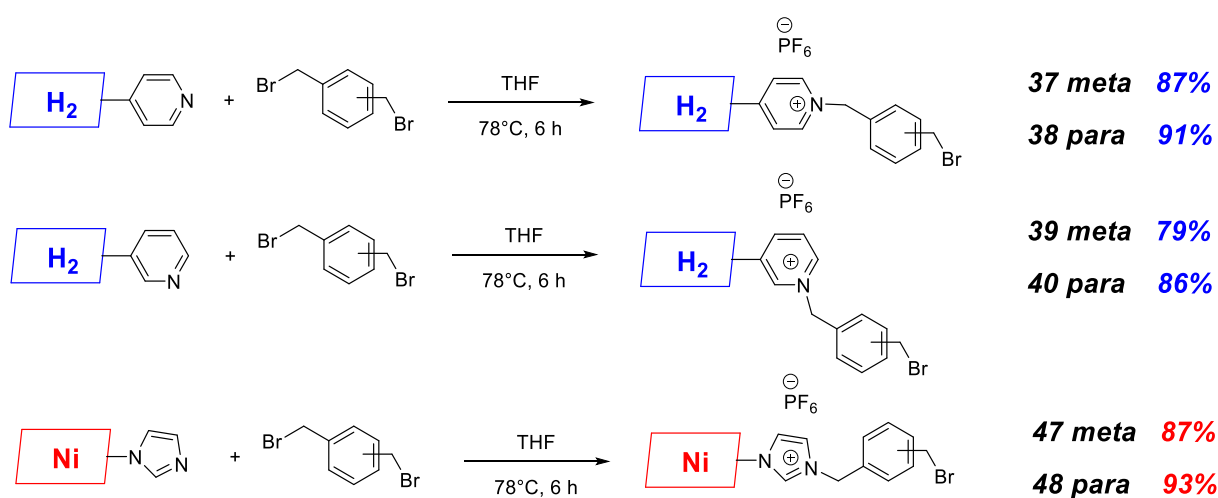
ESI-TOF: m/z = 714.36 Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_5^+$ ($[\text{M}^+]$): 714.36.

TLC R_f : 0.28 (DCM/Acetone 9/1).



General procedure for the monomeric products (GP2):

A mixture of porphyrin **26** or **27** and the α,α' -Dibromo-xylene corresponding in THF (15 mL) was refluxed for 6 h under argon atmosphere. Water was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (20 mL). The organic layer was washed with water, dried over Na_2SO_4 and the solvent removed under vacuum. The crude product was recrystallized three time (addition of saturated KPF_6 aqueous solution to acetone solution). The precipitate was filtered, washed with water and solubilised in acetone. The acetone was then removed under vacuum.



Monomer 37

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-*m*-xylene (160 mg, 1.60 mmol, 20 eq) and porphyrin **26** (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **37** (73 mg, 0.071 mmol, 87%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (500 MHz, Acetone- d_6): δ 9.73 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H-*ortho*-py $^+$), 9.16 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H-*meta*-py $^+$), 9.03 – 8.84 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.23-8.06 (m, 6H, H-tolyl), 7.93 (s, 1H, **H1**), 7.81 (dt, J = 7.0, 2.0 Hz, 1H, **H3**), 7.68 (d, J = 7.7 Hz, 6H, H-tolyl), 7.65 – 7.59 (m, 2H, **H2** and **H2'**), 6.43 (s, 2H, Py $^+$ -CH $_2$ -Ar), 4.81 (d, J = 5.5 Hz, 2H, Ar-CH $_2$ -Br), 2.72 (s, 9H, -CH $_3$), -2.72 (s, 2H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6) δ 161.1, 145.4, 144.3, 139.2, 139.1, 139.0, 135.4, 134.8, 134.4, 130.6, 129.2, 129.1, 128.7, 128.7, 128.7, 123.7, 123.7, 122.5, 122.5, 113.1, 64.3, 27.6, 21.7.

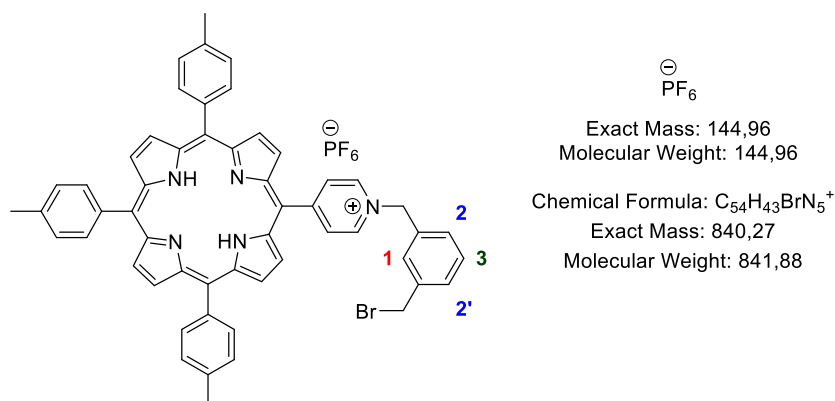
^{31}P NMR (203 MHz, Acetone- d_6) δ -144.0 (hept, J = 711.7 Hz).

^{19}F NMR (471 MHz, Acetone- d_6) δ -72.6 (d, J = 711.7 Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 419 (223000), 516 (12700), 552 (7700), 591 (5700), 647 nm (4100 M $^{-1}$.cm $^{-1}$).

ESI-TOF: m/z = 840.27 Calcd for C $_{54}$ H $_{43}$ N $_5$ Br ([M $^+$]): 840.27.

TLC (silica) R_f : 0.25 (DCM/Acetone 9/1).



Monomer 38

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-*m*-xylene (160 mg, 1.60 mmol, 20 eq) and porphyrin **26** (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **38** (76 mg, 0.073 mmol, 91%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6): δ 9.72 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, H-*ortho*-py $^+$), 9.16 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, H-*meta*-py $^+$), 9.03 – 8.95 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.91 (q, $J = 4.9$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.17 – 8.06 (m, 6H, H-tolyl), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H**1**), 7.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H**2**), 7.69 – 7.59 (m, 6H, H-tolyl), 6.43 (s, 2H, Py $^+$ -CH $_2$ -Ar), 4.78 (s, 2H, Ar-CH $_2$ -Br), 2.70 (s, 6H, -CH $_3$), 2.69 (s, 3H, -CH $_3$), -2.73 (s, 2H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, Acetone - d_6): δ -72.5 (d, $J = 707.7$ Hz)

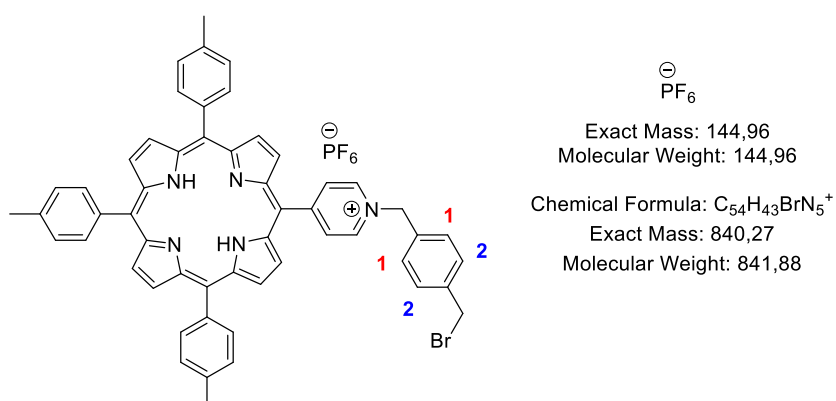
^{31}P NMR (121 MHz, Acetone - d_6): δ -144.2 (hept, $J = 707.7$ Hz)

^{19}F NMR (282 MHz, Acetone - d_6): δ 160.9, 144.2, 141.2, 139.5, 138.8, 135.2, 134.5, 134.5, 131.3, 131.0, 128.5, 128.5, 123.4, 122.3, 113.0, 65.0, 33.4, 27.5, 21.5.

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 421 (314000), 518 (19000), 556 (11800), 592 (7300), 649 nm (6600 M $^{-1}$.cm $^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: $m/z = 840.2685$ Calcd for C $_{54}$ H $_{43}$ BrN $_5^+$ ([M $^+$]): 840.2696.

TLC R_f : 0.24 (DCM/Acetone 9/1).



Monomer 39

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-m-xylene (160 mg, 1.60 mmol, 20 eq) and porphyrin **27** (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **39** (68 mg, 0.065 mmol, 79%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6): δ 10.21 (m, 1H, H-py⁺-**b**), 9.79 (dt, J = 6.2, 1.5 Hz, 1H, H-py⁺-**a**), 9.60 (dt, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 9.04-8.88 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.81 (dd, J = 8.1, 6.2 Hz, 1H, H-py⁺-**c**), 8.18-8.07 (m, 2H, H-tolyl), 7.97 (br s, 1H, **H1**) 7.83 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, **H2'**), 7.70 – 7.61 (m, 7H, H-tolyl and **H2**), 7.58-7.55 (m, 1H, **H3**), 6.45 (s, 2H, Py⁺-**CH**₂-Ar), 4.68 (s, 2H, Ar-**CH**₂-Br), 2.71 (s, 3H, -CH₃), 2.70 (s, 6H, -CH₃), -2.78 (s, 2H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6): δ 150.1, 148.1, 145.2, 144.0, 140.8, 139.5, 139.5, 138.8, 135.2, 131.5, 130.9, 130.9, 130.2, 128.5, 128.5, 128.3, 123.1, 122.1, 110.6, 65.7, 33.5, 21.5.

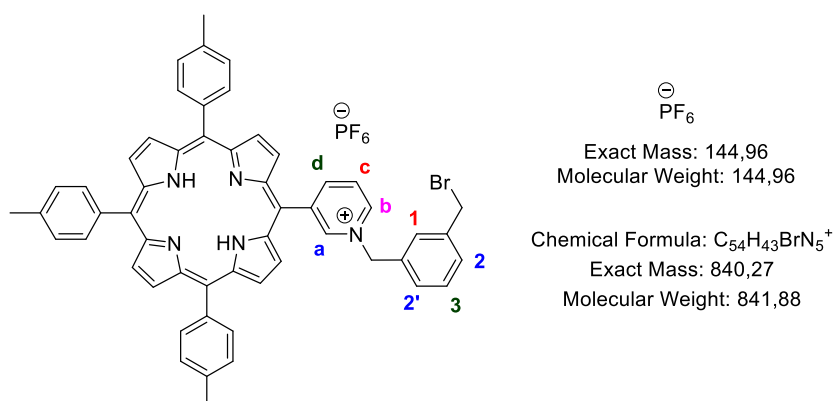
^{31}P NMR (121 MHz, Acetone- d_6): δ -144.3 (hept, J = 707.5 Hz)

^{19}F NMR (282 MHz, Acetone- d_6): δ -72.60 (d, J = 707.5 Hz)

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 422 (312000), 517 (18000), 552 (8900), 591 (6400), 649 nm (5700 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 840.2658 Calcd for C₅₄H₄₃BrN₅⁺ ([M⁺]) : 840.2696.

TLC R_f : 0.19 (DCM/Acetone 9/1).



Monomer 40

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-p-xylene (160 mg, 1.60 mmol, 20 eq) and porphyrin **27** (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq) The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **40** (72 mg, 0.07 mmol, 86%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6): δ 10.19 (s, 1H, H-py⁺-**a**), 9.79 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, H-py⁺-**b**), 9.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-py⁺-**d**), 9.10-8.87 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.80 (dd, $J = 7.9, 6.2$ Hz, 1H, H-py⁺-**c**), 8.21 – 8.06 (m, 6H, H-tolyl), 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, **H1**), 7.74 – 7.58 (m, 8H, H-tolyl and **H2**), 6.44 (s, 2H, Py⁺-CH₂-Ar), 4.69 (s, 2H, Ar-CH₂-Br), 2.71 (s, 6H, -CH₃), 2.71 (s, 3H, -CH₃), -2.78 (s, 2H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6): δ 50.1, 148.2, 145.2, 139.5, 138.8, 135.2, 134.7, 131.2, 130.8, 128.5, 128.5, 128.3, 123.1, 122.1, 65.6, 33.3, 21.5.

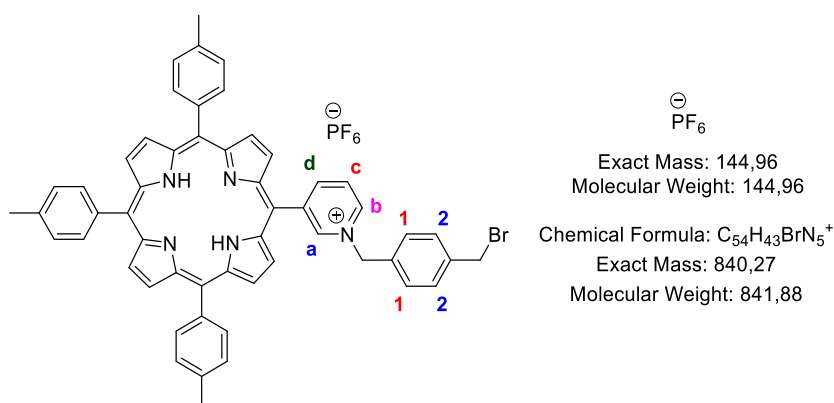
^{31}P NMR (121 MHz, Acetone - d_6): δ -141.3 (hept, $J = 707.5$ Hz)

^{19}F NMR (282 MHz, Acetone - d_6): δ -72.6 (d, $J = 707.5$ Hz)

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 422 (314000), 517 (17500), 552 (8500), 591 (6000), 649 nm (5200 M⁻¹.cm⁻¹).

HRMS, ESI-TOF: $m/z = 840.2644$ Calcd for C₅₄H₄₃BrN₅⁺ ([M⁺]): 840.2696.

TLC R_f : 0.23 (DCM/Acetone 9/1).



Monomer 47

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-m-xylene (185 mg, 1.40 mmol, 20 eq) and porphyrin **Ni46** (50 mg, 0.07 mmol, 1 eq) The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **47** (69 mg, 0.065 mmol, 87%) was obtained as a red solid.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 9.17 (br s, 1H, H-imid⁺-**a**), 8.91 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 8.80 – 8.74 (m, 3H, H- β -pyrrolic and H-imid⁺-**c**), 8.57 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.11 (br s, 1H, H-imid⁺-**b**), 7.95 – 7.91 (m, 3H, H-*ortho*-anis and H**1**), 7.84 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, H**2'**), 7.72– 7.64 (m, 5H, H-*ortho*-tolyl and H**2**), 7.47 – 7.41 (m, 5H, H-*meta*-tolyl and H**3**), 7.22 – 7.19 (m, 2H, H-*meta*-anis), 5.83 (s, 2H, imid⁺-CH₂-Ar), 4.45 (s, 2H, Ar-CH₂-Br), 4.05 (s, 3H, -OCH₃), 2.62 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ 170.7, 154.8, 154.3, 154.1, 148.8, 147.6, 145.3, 144.9, 144.1, 144.0, 143.5, 142.8, 142.7, 140.9, 140.8, 139.6, 138.6, 138.5, 138.4, 138.0, 134.0, 133.2, 132.6, 131.6, 123.3, 100.1, 73.8, 65.6, 64.4, 31.2.

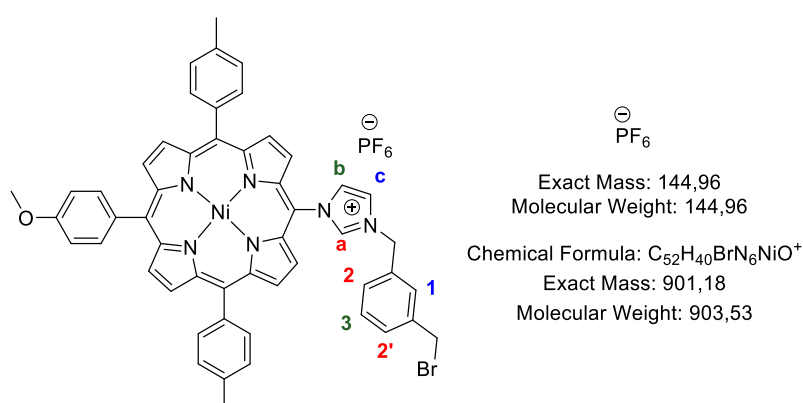
^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6): δ -143.6 (hept, J = 708.1 Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, DMSO- d_6): δ -74.2 (dd, J = 708.1 Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 413 (226000), 526 (25000), 557 nm (9200 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: m/z = 901.20 Calcd for C₅₂H₄₀N₆NiO⁺ ([M⁺]): 901.18.

TLC R_f : 0.27 (DCM/Acetone 9/1).



Monomer 48

Prepared following the **GP2** and using α,α' -Dibromo-p-xylene (185 mg, 1.4 mmol, 20 eq) and porphyrin **Ni46** (50 mg, 0.07 mmol, 1 eq) The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with DCM/Acetone 9/1). The compound **48** (mg, mmol, 93%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 9.14 (br s, 1H, H-imid⁺-**a**), 8.87 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 8.78 – 8.75 (m, 3H, H- β -pyrrolic and H-imid⁺-**c**), 8.55 – 8.52 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.05 (br s, 1H, H-imid⁺-**b**), 7.88 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-*ortho*-anis), 7.80 (d, J = 7.5 Hz, 4H, H-*ortho*-tolyl), 7.57 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H**1**), 7.48 – 7.43 (m, 5H, H-*meta*-tolyl and H**2**), 7.23 – 7.19 (m, 2H, H-*meta*-anis), 5.81 (s, 2H, imid⁺-CH₂-Ar), 4.41 (s, 2H, Ar-CH₂-Br), 4.05 (s, 3H, -OCH₃), 2.62 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ 160.1, 144.2, 143.7, 143.5, 138.2, 137.0, 134.7, 134.3, 133.5, 133.4, 132.9, 132.2, 132.1, 130.3, 130.2, 129.0, 128.0, 127.9, 127.8, 127.4, 123.4, 122.6, 122.0, 121.0, 112.7, 89.5, 63.2, 55.0, 53.8, 20.6.

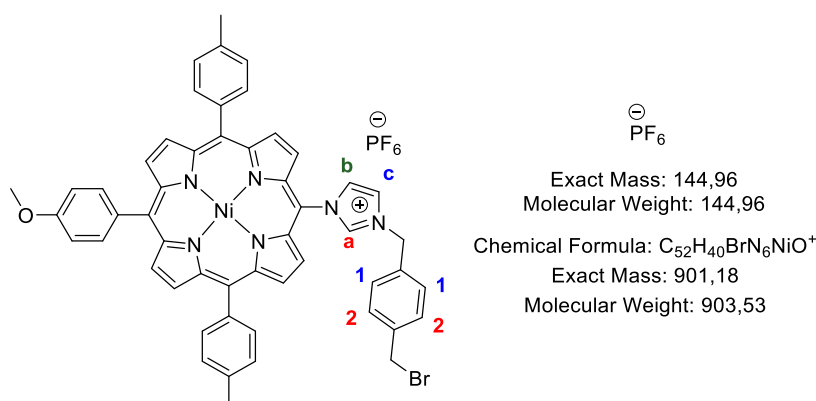
^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6): δ -145.8 (hept, J = 707.5 Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, DMSO- d_6): δ -72.2 (dd, J = 707.5 Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 413 (256000), 527 (31000), 556 nm (12500 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: m/z = 901.21 Calcd for C₅₂H₄₀N₆NiO⁺ ([M⁺]): 901.18.

TLC R_f : 0.29 (DCM/Acetone 9/1).

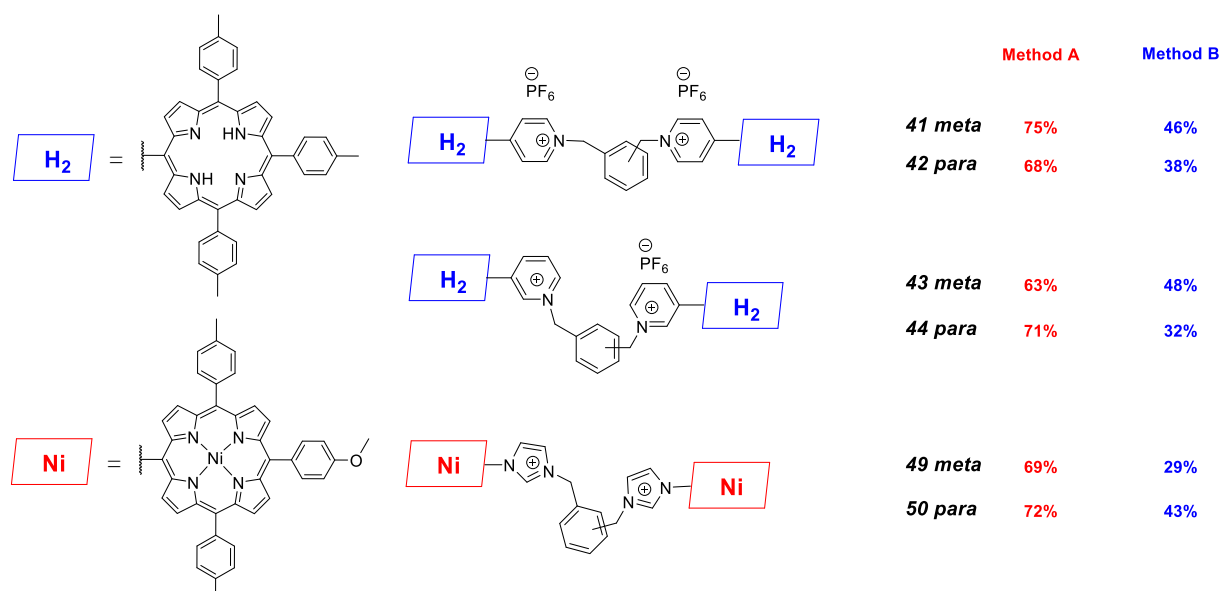


General procedure for the dimeric products (GP3):**Method A**

A mixture of monomeric porphyrin and porphyrin in THF (5 mL) was refluxed for 30 h under argon atmosphere. Water was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (20 mL). The organic layer was washed with water, dried over Na₂SO₄ and the solvent removed under vacuum. The crude product was recrystallized three time (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution). The precipitate was filtered, washed with water and solubilised in acetone. The acetone was removed under vacuum.

Method B

A mixture of porphyrin **26** or **27** and the α,α' -Dibromo-xylene corresponding in THF (15 mL) was refluxed for 38 h under argon atmosphere. Water was added to the reaction mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with DCM (20 mL). The organic layer was washed with water, dried over Na₂SO₄ and the solvent removed under vacuum. The crude product was recrystallized three time (addition of saturated KPF₆ aqueous solution to acetone solution). The precipitate was filtered, washed with water and solubilised in acetone. The acetone was removed under vacuum.



Dimer 41

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (61 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method A)** or **α,α' -Dibromo-*m*-xylene (18 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method B)** and porphyrin **26** (204 mg, 0.31 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM) in acetone. The compound **41** (**80 mg, 0.047 mmol, 75%**) or (49 mg, 0.029 mmol, 46%) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 9.62 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H, H-*ortho*-py⁺), 9.12 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H, H-*meta*-py⁺), 8.83 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.74 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.38 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.35 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.24 (s, 1H, H**1**), 8.12-8.02 (m, 6H, H-*ortho*-tolyl and H**2**), 7.89 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H**3**), 7.65 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, H-*meta*-tolyl), 7.01 (d, $J = 7.3$ Hz, 8H, H-*ortho*-tolyl), 6.69 (d, $J = 7.3$ Hz, 8H, H-*meta*-tolyl), 6.33 (s, 4H, -CH₂-), 2.69 (s, 6H, -CH₃), 2.24 (s, 12H, -CH₃), -3.06 (s, 4H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 158.5, 143.4, 138.1, 137.6, 137.3, 136.7, 135.5, 134.2, 133.4, 132.8, 131.0, 130.4, 129.7, 127.7, 126.9, 121.7, 120.3, 112.4, 63.1, 21.1, 20.6.

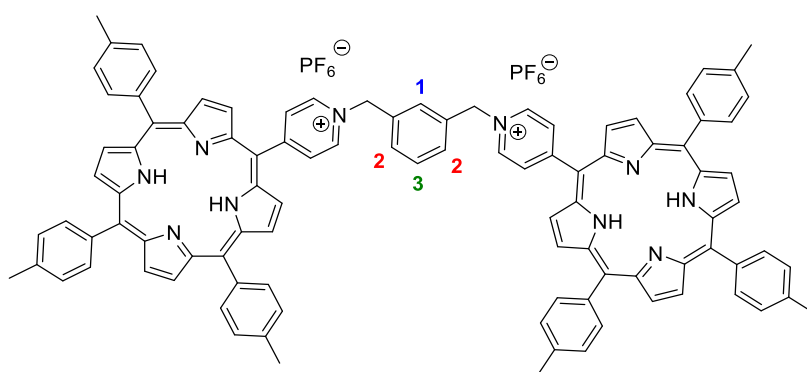
^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -144.2 (hept, $J = 711.3$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -70.1 (d, $J = 711.3$ Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 419 (198000), 516 (11300), 552 (6300), 591 (4500), 648 nm (3700 M⁻¹.cm⁻¹).

ESI-TOF: $m/z = 709.83$ Calcd for C₁₀₀H₇₈N₁₀²⁺ ([M²⁺]): 709.32.

TLC R_f : 0.26 (solution of KPF_6 (27 mM) in Acetone).



PF_6^-
 Exact Mass: 144,96
 Molecular Weight: 144,96
 Chemical Formula: C₁₀₀H₇₈N₁₀²⁺
 Exact Mass: 1418,64
 Molecular Weight: 1419,79

Dimer 42

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (61 mg, 0.062 mmol, 1 eq)** (**Method A**) or **α,α' -Dibromo-p-xylene (18 mg, 0.062 mmol, 1 eq)** (**Method B**) and porphyrin **26** (204 mg, 0.31 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM in acetone). The compound **42** (**72 mg, 0.042 mmol, 68%**) or (**40 mg, 0.024 mmol, 38%**) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 9.66 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H, H-*ortho*-py $^+$), 9.12 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H, H-*meta*-py $^+$), 9.06 – 8.99 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.97 – 8.92 (m, 4H, H- β -pyrrolic), 8.90 – 8.81 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.11 (s, 4H, H-aryl), 8.10 – 8.04 (m, 12H, H-*ortho*-tolyl), 7.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 8H, H-*meta*-tolyl), 7.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H-*meta*-tolyl), 6.28 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.68 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.64 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), -2.89 (s, 4H, free base).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 158.8, 143.8, 138.5, 138.2, 138.2, 138.1, 138.0, 136.5, 135.9, 134.6, 133.7, 130.8, 128.2, 122.5, 121.4, 113.1, 111.1, 69.0, 30.1, 21.6, 21.5.

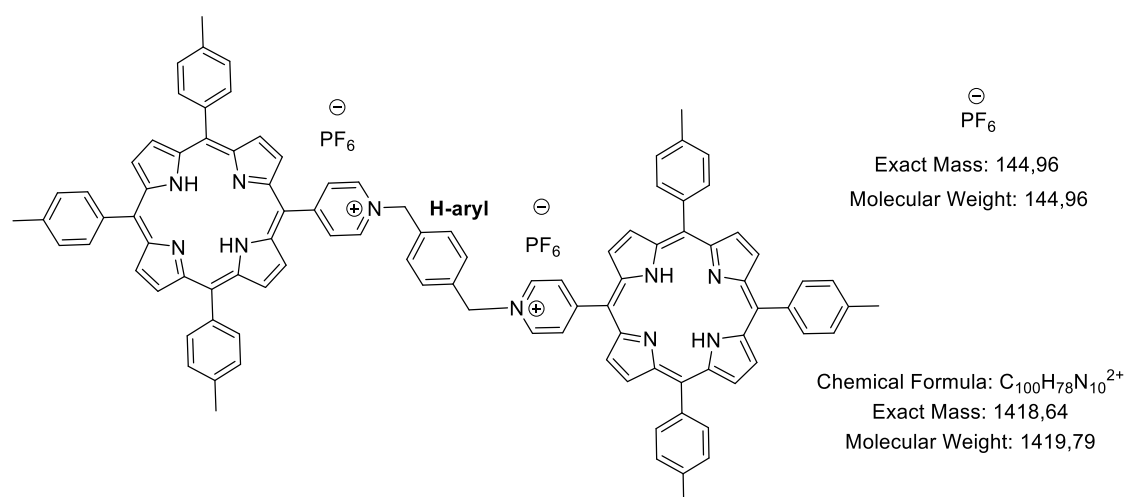
^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -141.27 (hept, $J = 711.3$ Hz)

^{19}F NMR (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -70.14 (d, $J = 711.3$ Hz)

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 422 (354000), 518 (37600), 556 (29200), 592 (22400), 650 nm (19300 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HR-ESI-TOF: $m/z = 709.8236$ Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{78}\text{N}_{10}^{2+}$ ($[\text{M}^{2+}]$): 709.8216.

TLC R_f : 0.31 (solution of KPF_6 (5 mM) in Acetone).



Dimer 43

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (61 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method A)** or **α,α' -Dibromo-*m*-xylene (18 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method B)** and porphyrin **27** (204 mg, 0.31 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM in acetone). The compound **43** (**67 mg, 0.039 mmol, 63%**) or (**51 mg, 0.030 mmol, 48%**) was obtained as a purple solid.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.19 (s, 2H, H-py⁺-**a**), 9.62 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-py⁺-**b**), 9.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, 2H, H-py⁺-**d**), 8.89 – 8.79 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.75 – 8.65 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.54 (dd, $J = 7.9, 6.5$ Hz, 2H, H-py⁺-**c**), 8.13 – 8.05 (m, 4H, H-tolyl-**2**), 8.01 (s, 1H, H**1**), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H**2**), 7.80 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H, H-tolyl-**3**), 7.71 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H**3**), 7.69 – 7.59 (m, 8H, H-tolyl-**3** and H-tolyl-**1**), 7.40 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H, H-tolyl-**4**), 7.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H-tolyl-**4**), 6.21 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.68 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.49 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), -3.01 (s, 4H, free base)

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 1148.9, 147.0, 144.4, 141.6, 138.1, 137.8, 137.7, 137.6, 137.4, 135.4, 134.2, 134.0, 133.9, 133.8, 130.5, 130.2, 130.2, 130.2, 129.3, 127.8, 127.7, 127.6, 127.6, 127.4, 127.0, 121.7, 120.6, 110.2, 104.9, 55.9, 32.2, 29.6, 21.1, 20.9.

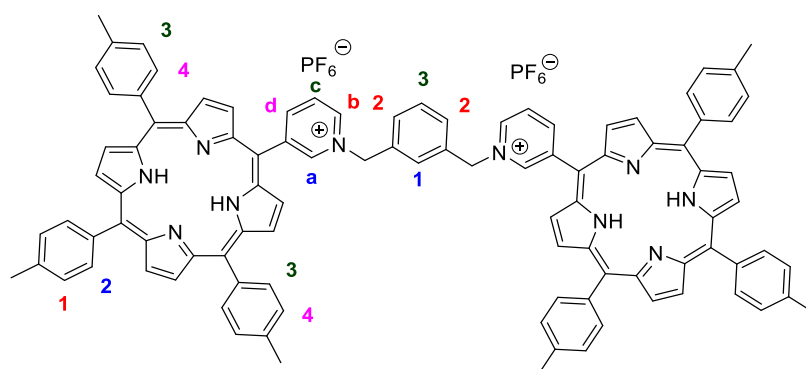
^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -144.19 (hept, $J = 711.3$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -70.13 (d, $J = 711.3$ Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 422 (154000), 516 (9800), 552 (4700), 590 (3600), 647 nm (2500 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HR-ESI-TOF: $m/z = 709.8220$ Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{78}\text{N}_{10}^{2+}$ ($[\text{M}^{2+}]$): 709.8216.

TLC R_f : 0.21 (solution of KPF_6 (5 mM) in Acetone).



PF_6^-
 Exact Mass: 144,96
 Molecular Weight: 144,96
 Chemical Formula: $\text{C}_{100}\text{H}_{78}\text{N}_{10}^{2+}$
 Exact Mass: 1418,64
 Molecular Weight: 1419,79

Dimer 44

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (61 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method A)** or **α,α' -Dibromo-p-xylene (18 mg, 0.062 mmol, 1 eq) (Method B)** and porphyrin **Ni46** (204 mg, 0.31 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM in acetone). The compound **44 (76 mg, 0.044 mmol, 71%)** or (34 mg, 0.020 mmol, 32%) was obtained as a purple solid.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.26 (s, 2H, H-py⁺-a), 9.71 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, H-py⁺-b), 9.39 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H-py⁺-d), 8.88 – 8.82 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.77 – 8.69 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.64 (dd, $J = 7.9, 6.3$ Hz, 2H, H-py⁺-c), 8.15 – 8.04 (m, 4H, H-tolyl-2), 7.91 (s, 4H, H-aryl), 7.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-tolyl-3), 7.70 – 7.58 (m, 8H, H-tolyl-3 and H-tolyl-1), 7.34 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-tolyl-4), 7.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-tolyl-4), 6.17 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.68 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.41 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), -2.97 (s, 4H, free base).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 162.3, 148.7, 147.0, 144.4, 141.6, 138.1, 137.8, 137.6, 137.3, 135.7, 134.2, 134.0, 133.8, 133.8, 129.8, 127.7, 127.5, 127.4, 127.2, 121.7, 120.7, 110.3, 63.3, 55.8, 35.8, 30.8, 21.1, 20.8.

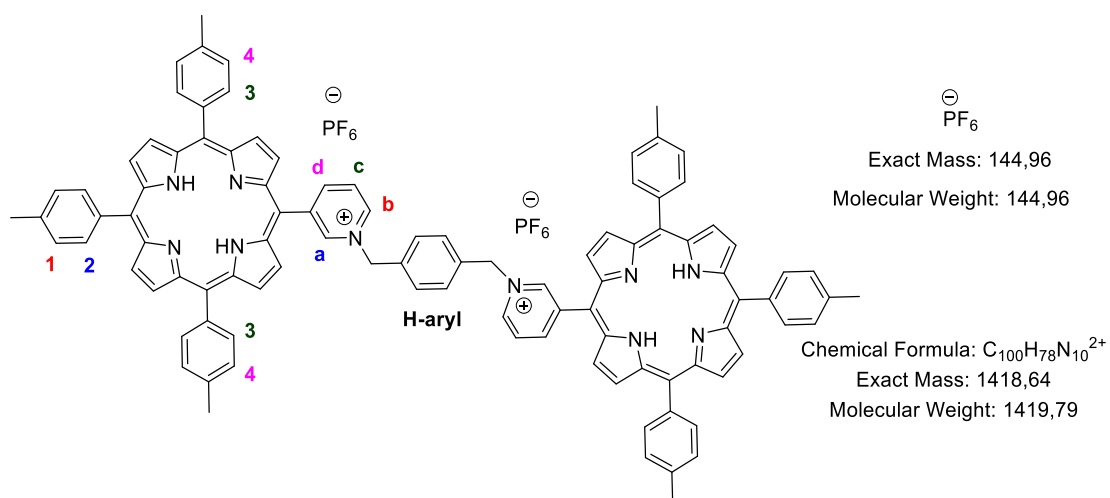
$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -144.2 (hept, $J = 711.3$ Hz).

$^{31}\text{P NMR}$ (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -70.1 (d, $J = 711.3$ Hz).

UV-Vis (DMF): λ (ϵ) = 420 (101000), 516 (8500), 552 (5900), 590 (4800), 649 nm (4200 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HR-ESI-TOF: $m/z = 709.3229$ Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{78}\text{N}_{10}^{2+}$ ($[\text{M}^{2+}]$): 709.3200.

TLC R_f : 0.28 (solution of KPF_6 (5 mM) in acetone).



Dimer 49

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (73 mg, 0.07 mmol, 1 eq)** (Method **A**) or α,α' -Dibromo-*m*-xylene (20 mg, 0.07 mmol, 1 eq) (Method **B**) and porphyrin **Ni46** (238 mg, 0.35 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM in acetone). The compound **49** (**88 mg, 0.048 mmol, 69%**) or (37 mg, 0.020 mmol, 29%) was obtained as a red solid.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.23 (br s, 2H, H-imid⁺-**a**), 8.85 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.82 – 8.78 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.75 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.48 (br s, 2H, H-imid⁺-**b**), 8.05 (s, 1H, **H1**), 7.98 – 7.92 (m, 6H, H-imid⁺-**c** and H-*ortho*-anis), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, **H2**), 7.75 – 7.71 (m, 9H, H-*ortho*-tolyl and **H3**), 7.44 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H, H-*meta*-tolyl), 7.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H-*meta*-anis), 6.14 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.08 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.62 (s, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 159.5, 146.9, 146.2, 143.3, 141.9, 138.2, 137.8, 137.5, 137.0, 136.3, 135.5, 134.9, 133.5, 132.3, 131.5, 130.3, 129.7, 128.1, 128.0, 127.3, 122.6, 122.1, 121.0, 112.9, 109.5, 55.5, 52.8, 21.0.

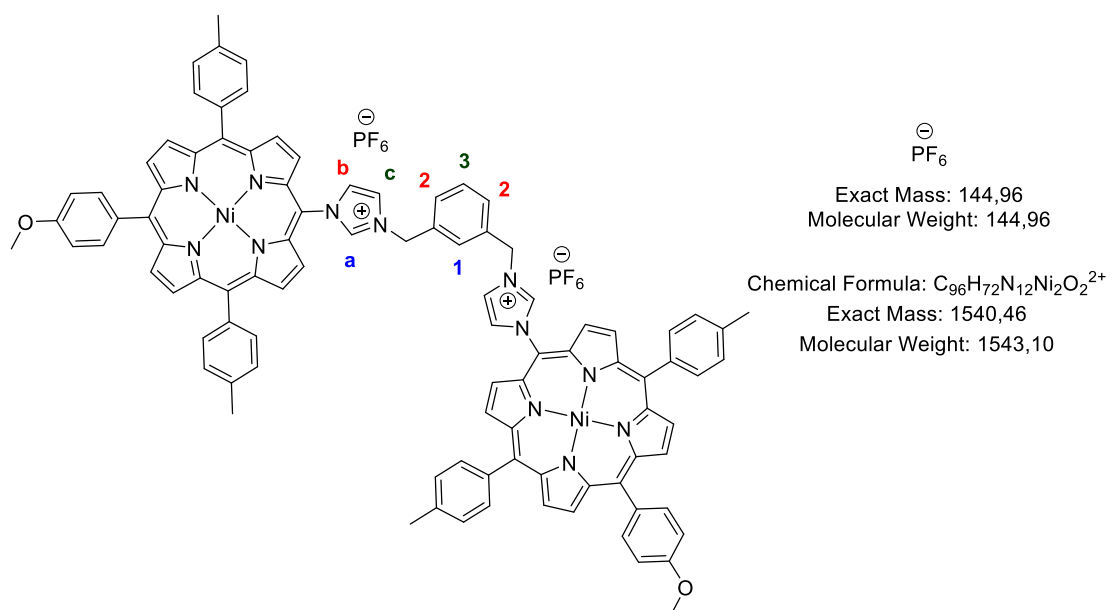
^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -140.4 (hept, $J = 712.5$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -72.2 (d, $J = 712.5$ Hz).

UV-Vis (DMSO): λ (ϵ) = 412 (165000), 526 (11500), 557 nm (9000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

ESI-TOF: $m/z = 771.2292$ Calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_2^{2+}$ ($[\text{M}^{2+}]$): 771.2296.

TLC R_f : 0.17 (solution of KPF_6 (5 mM) in acetone).



Dimer 50

Prepared following the **GP3** and using **monomeric systems (73 mg, 0.07 mmol, 1 eq) (Method A)** or **α,α' -Dibromo-*m*-xylene (20 mg, 0.07 mmol, 1 eq) (Method B)** and porphyrin X (238 mg, 0.35 mmol, 5 eq). The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM and gradually ending with a solution of KPF_6 (27 mM in acetone). The compound **50 (92 mg, 0.050 mmol, 69%)** or (55 mg, 0.030 mmol, 43%) was obtained as a red solid.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.21 (br s, 2H, H-imid⁺-**a**), 8.87 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.86 – 8.81 (m, 8H, H- β -pyrrolic), 8.78 (d, $J = 4.9$ Hz, 4H, H- β -pyrrolic), 8.46 (br s, 2H, H-imid⁺-**b**), 8.10 (s, 4H, H-aryl), 7.98 – 7.92 (m, 6H, H-imid⁺-**c** and H-*ortho*-anis), 7.75 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H, H-*ortho*-tolyl), 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H, H-*meta*-tolyl), 7.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H-*meta*-anis), 6.15 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.06 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.60 (s, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 159.5, 146.9, 146.2, 143.3, 141.9, 138.2, 137.8, 137.5, 137.0, 136.3, 135.5, 134.9, 133.5, 132.3, 131.5, 130.3, 129.7, 128.0, 122.6, 122.1, 121.0, 112.9, 109.5, 55.5, 52.8, 21.0.

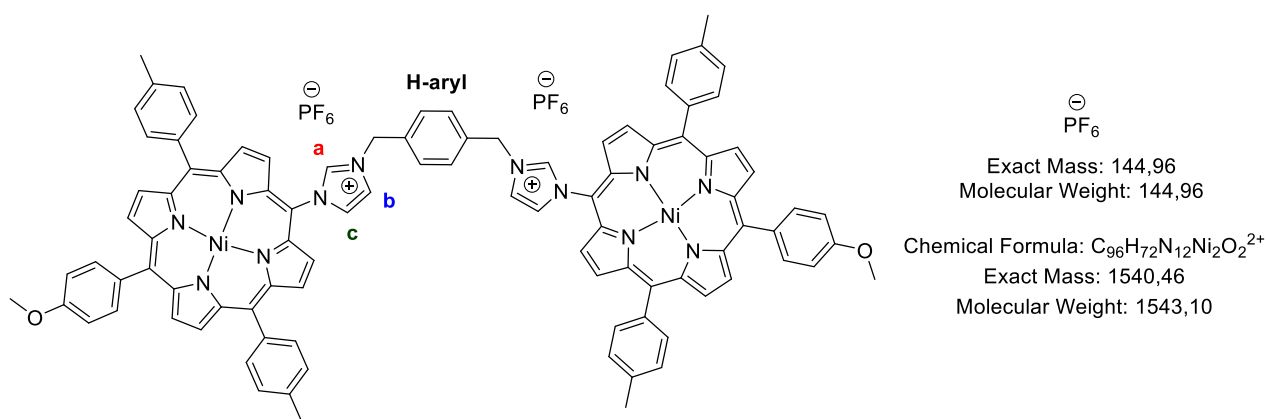
^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -143.9 (hept, $J = 711.3$ Hz).

^{19}F NMR (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ -70.1 (d, $J = 711.3$ Hz).

UV-Vis (DMSO): λ (ϵ) = 413 (156000), 527 (12000), 556 nm (8300 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

HRMS, ESI-TOF: $m/z = 771.2299$ Calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_2^{2+}$ ($[\text{M}^{2+}]$): 771.2296.

TLC R_f : 0.20 (solution of KPF_6 (5 mM) in acetone).



BODIPY 56

The nucleophilic amination of **55** with 3-bromo-aniline was performed using a Dehaen's procedure.^[11] The 3-bromo-aniline (190 μ L, 1.74 mmol, 4 eq) was added to a solution of **55** (165 mg, 0.44 mmol, 1 eq) in MeCN (40 mL) and the mixture was stirred for 19 h at room temperature. After quenching with water, the aqueous layer was extracted with toluene, and the combined organic extracts were washed with brine, dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography (cyclohexane and gradually ending with cyclohexane/AcOEt 5/1). The compound **56** (157 mg, 0.31 mmol, 70%) was obtained as a red solid.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*): δ 8.04 (br s, 1H, NH-amino), 7.45 (dd, J = 2.3, 1.9 Hz, 1H, H₁), 7.38 (ddd, J = 8.0, 1.9, 1.0 Hz, 1H, H₂), 7.29 (dd, J = 8.0, 8.1 Hz, 1H, H₃), 7.19 (ddd, J = 8.1, 2.3, 1.0 Hz, 1H, H₄), 6.93 (s, 2H, H-mes), 6.69 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_d), 6.37 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_c), 6.18 (s, 2H, H_a and H_b), 2.34 (s, 3H, *para*-CH₃), 2.11 (s, 6H, *ortho*-CH₃).

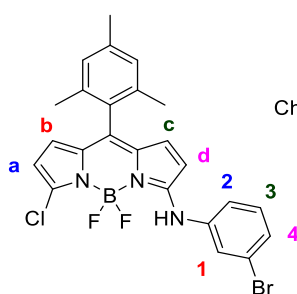
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.2, 138.9, 138.6, 137.3, 134.5, 134.3, 133.2, 132.2, 132.1, 131.2, 129.3, 129.2, 128.4, 128.3, 125.4, 123.4, 121.6, 121.0, 113.9, 111.3, 27.1, 20.1.

¹⁹F NMR (282 MHz, Chloroform-*d*): δ -148.0 (dd, J = 66.6, 33.2 Hz).

¹¹B NMR (96 MHz, Chloroform-*d*) : δ 1.1 (t, J = 33.2 Hz).

HRMS, ESI-TOF: m/z = 536.0487. Calcd for C₂₄H₂₀BBrClF₂N₃Na ([M + Na⁺]): 536.0482.

TLC R_f : 0.47 (cyclohexane/AcOEt 5/1.)



Chemical Formula: C₂₄H₂₀BBrClF₂N₃
 Exact Mass: 513,06
 Molecular Weight: 514,61

DPM 57

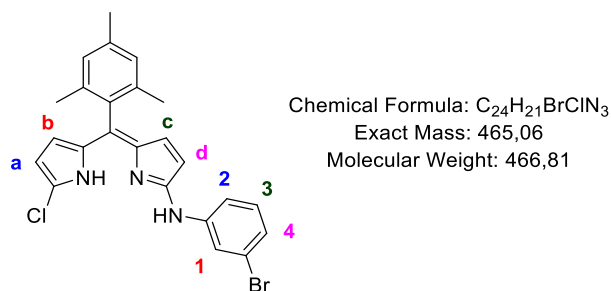
The demetallation reaction of **56** with $ZrCl_4$ was performed using a Ravikanth's procedure.^[12] MeOH solution (10 mL) of $ZrCl_4$ (361 mg, 1.55 mmol, 5 eq) was added to a solution of **56** (157 mg, 0.31 mmol, 1eq) in MeCN (20 mL), and the resulting mixture was stirred for 2.5 h at room temperature. After quenching with water, the separated aqueous layer was extracted with DCM, and the combined organic extracts were washed with brine, dried over Na_2SO_4 , and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography (DCM). The compound **57** (142 mg, 0.30 mmol, 98%) was obtained as a red solid.

1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*): δ 7.92 – 7.85 (br s, 1H, NH-amino), 7.47 (dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H, H**1**), 7.31 – 7.14 (m, 3H, H**2/3/4**), 6.92 (s, 2H, H-mes), 6.59 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-**b**), 6.25 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-**a**), 6.01 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, H-**c**), 5.91 – 5.86 (m, 1H, H-**d**), 2.35 (s, 3H, *para*- CH_3), 2.11 (s, 6H, *ortho*- CH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*): δ 162.1, 141.4, 137.8, 137.7, 136.4, 133.0, 131.8, 130.9, 129.8, 129.4, 128.6, 128.2, 126.2, 125.7, 123.4, 122.3, 121.4, 119.0, 118.0, 117.1, 109.1, 27.3, 21.5, 20.3.

HRMS, ESI-TOF: $m/z = 468.0660$ Calcd for $C_{24}H_{22}BrClN_3$ ⁺ ($[M + H]^+$): 468.0637.

TLC R_f : 0.52 (cyclohexane/AcOEt 5/1).



Dipyrin 58

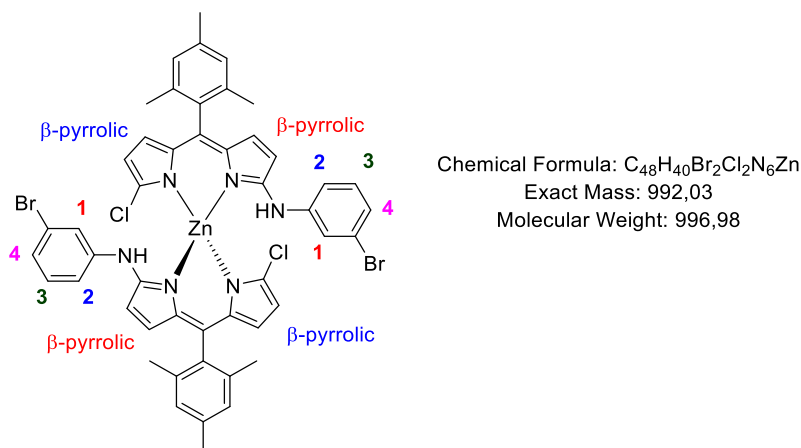
The metallation reaction of **57** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was performed using a Matano's procedure.^[13] A mixture of **57** (145 mg, 0.31 mmol, 2eq), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (34 mg, 0.155 mmol, 1 eq), MeOH (5 mL) was stirred for 14 h at room temperature. The mixture was concentrated under reduced pressure, and the residue was precipitated from MeOH to give **58** (183.1 mg, 82%) as a brown solid.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 7.14 – 7.10 (m, 2H, H**1**), 7.07 (dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 2H, H**2**), 6.97 (dd, $J = 3.9, 2.0$ Hz, 2H, H**4**), 6.93 (s, 2H, H-mes), 6.88 (s, 2H, H-mes), 6.67 – 6.64 (m, 2H, H**3**), 6.63 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 6.61 (s, 2H, NH-amino), 6.41 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 6.32 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 6.27 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, H- β -pyrrolic), 2.35 (s, 6H, *para*-CH₃), 2.13 (s, 6H, *ortho*-CH₃), 1.91 (s, 6H, *ortho*-CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, Chloroform-*d*, 25°C): δ 161.5, 140.8, 138.2, 137.9, 137.8, 137.6, 137.2, 136.7, 135.7, 134.4, 130.9, 128.5, 128.2, 128.0, 126.6, 125.9, 123.2, 119.0, 118.9, 111.8, 111.4, 110.3, 21.5, 20.1, 19.8.

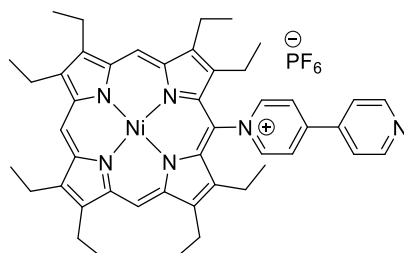
HRMS, ESI-TOF: $m/z = 992.0293$ Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}^+$ ($[\text{M} + \text{H}^+]$): 992.0344.

TLC R_f : 0.42 (cyclohexane/AcOEt 1/1).



X-Ray Crystallographic Data

Ni-OEP-biPy⁺ (6Ni)



Chemical Formula: F_6P^-

Molecular Weight: 144,96

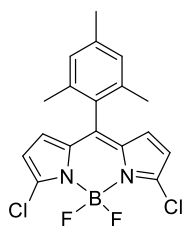
Chemical Formula: $C_{46}H_{51}N_6Ni^+$

Exact Mass: 745,35

Molecular Weight: 746,65

Crystal data. From slow vapor diffusion DCM/pentane

Chemical formula	$C_{46}H_{51}F_6N_6NiP$	
Formula weight	891.60 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.56(2)$ Å	$\alpha = 94.29(3)^\circ$
	$b = 13.716(12)$ Å	$\beta = 94.87(10)^\circ$
	$c = 15.190(14)$ Å	$\gamma = 100.32(4)^\circ$
Volume	$2148.(6)$ Å ³	
Z	2	
Reflections collected	5846	
Max. and min. transmission	0.9520 and 0.9470	
Final R indices	1112 data; R1 = 0.1077	
	I > 2σ(I)	wR2 = 0.2308
	all data	R1 = 0.3246
		wR2 = 0.3103

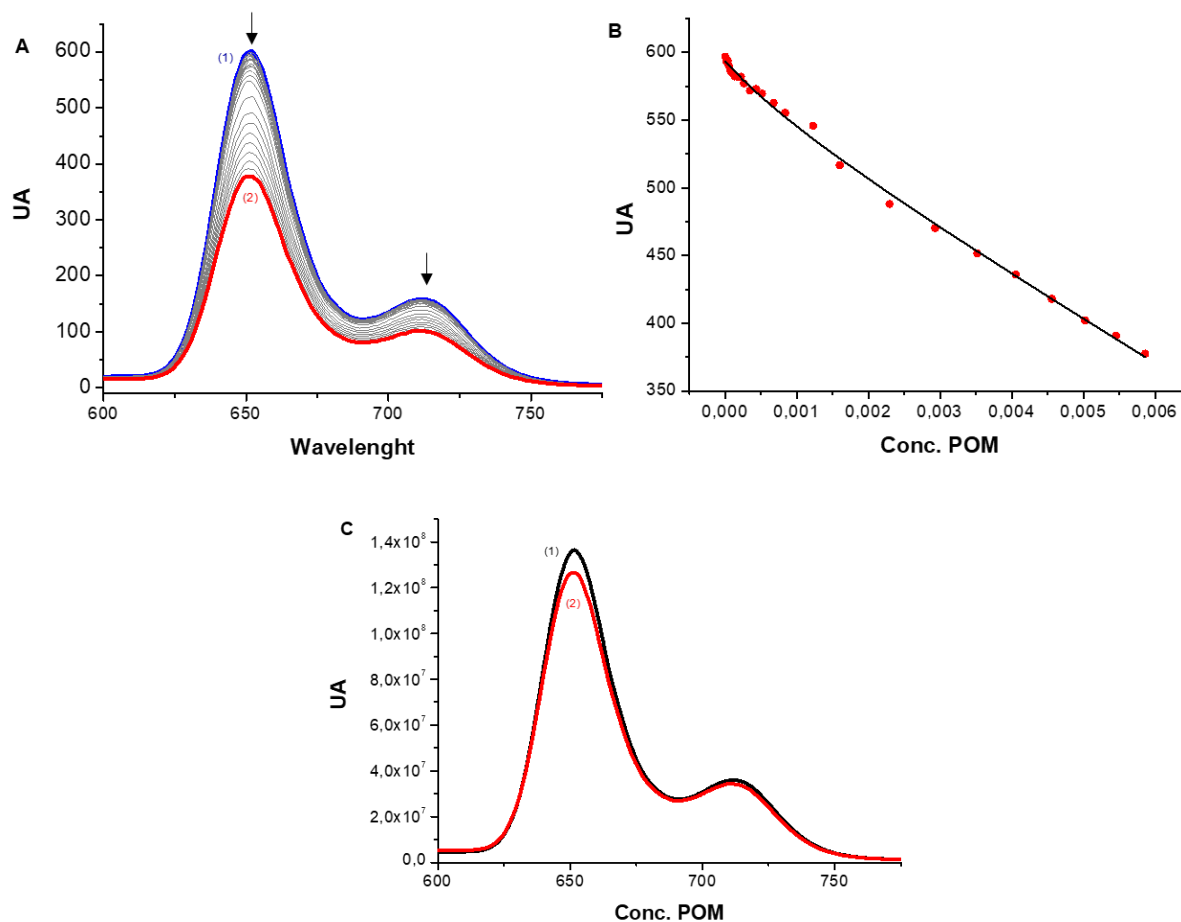
BODIPY 54

Chemical Formula: $C_{18}H_{15}BCl_2F_2N_2$
 Exact Mass: 378,07
 Molecular Weight: 379,04

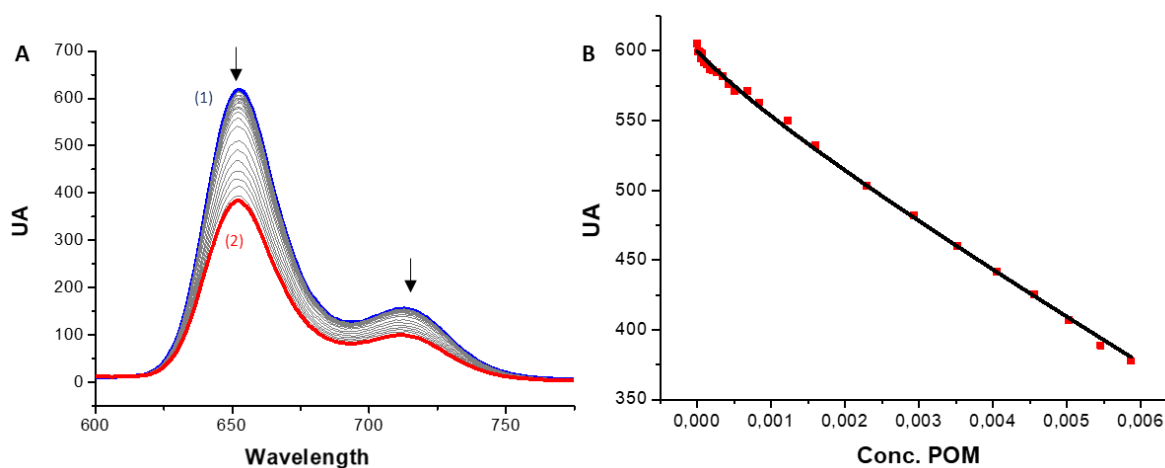
Crystal data. From slow evaporation of DCM

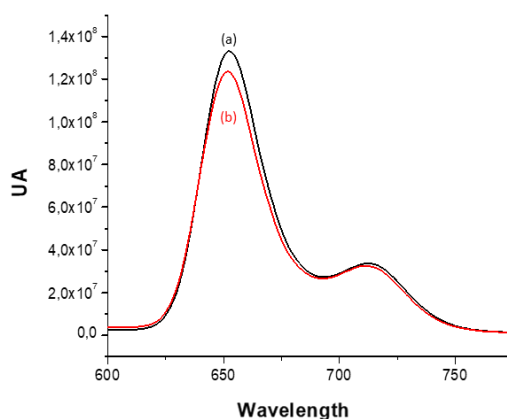
Chemical formula	$C_{18}H_{15}BCl_2F_2N_2$	
Formula weight	379.03 g/mol	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.140 x 0.120 x 0.100 mm	
Crystal system	tetragonal	
Space group	P 43 21 2	
Unit cell dimensions	$a = 9.1295(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.1295(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.2998(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1691.94(8)$ Å ³	
Z	4	
Reflections collected	7525	
Max. and min. transmission	0.9520 and 0.9470	
Final R indices	2036 data; R1 = 0.0363	
	$I > 2\sigma(I)$	wR2 = 0.699
	all data	R1 = 0.0308
		wR2 = 0.0661

Supporting Information

39 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]

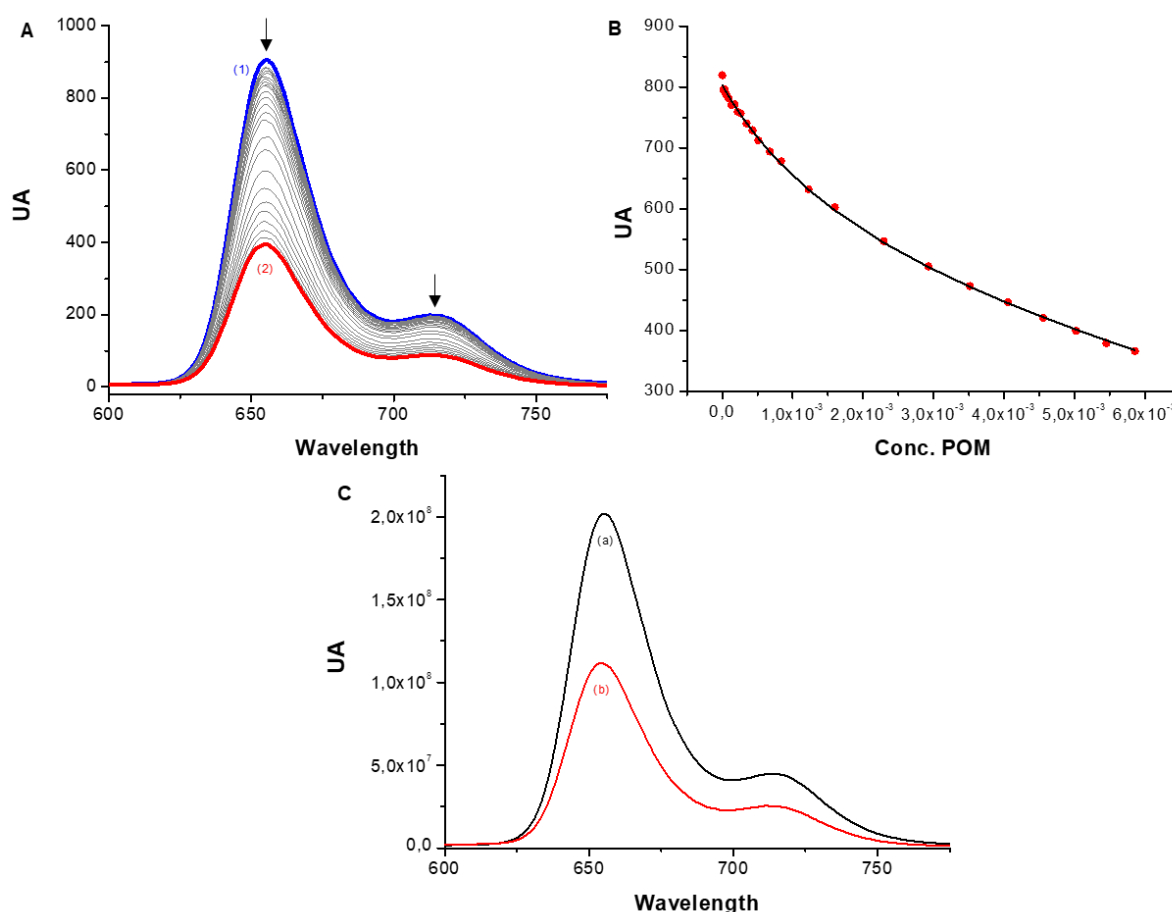
A) Luminescence spectrophotometric titration of **37** with [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂. Solvent DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 518 nm, emission slit widths 20 nm, (1) [**37**] = 4.39 × 10⁻⁶ M; (2) [POM] / [**37**] = 2000
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **37** (a) and **37**-POM (b)

41 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]

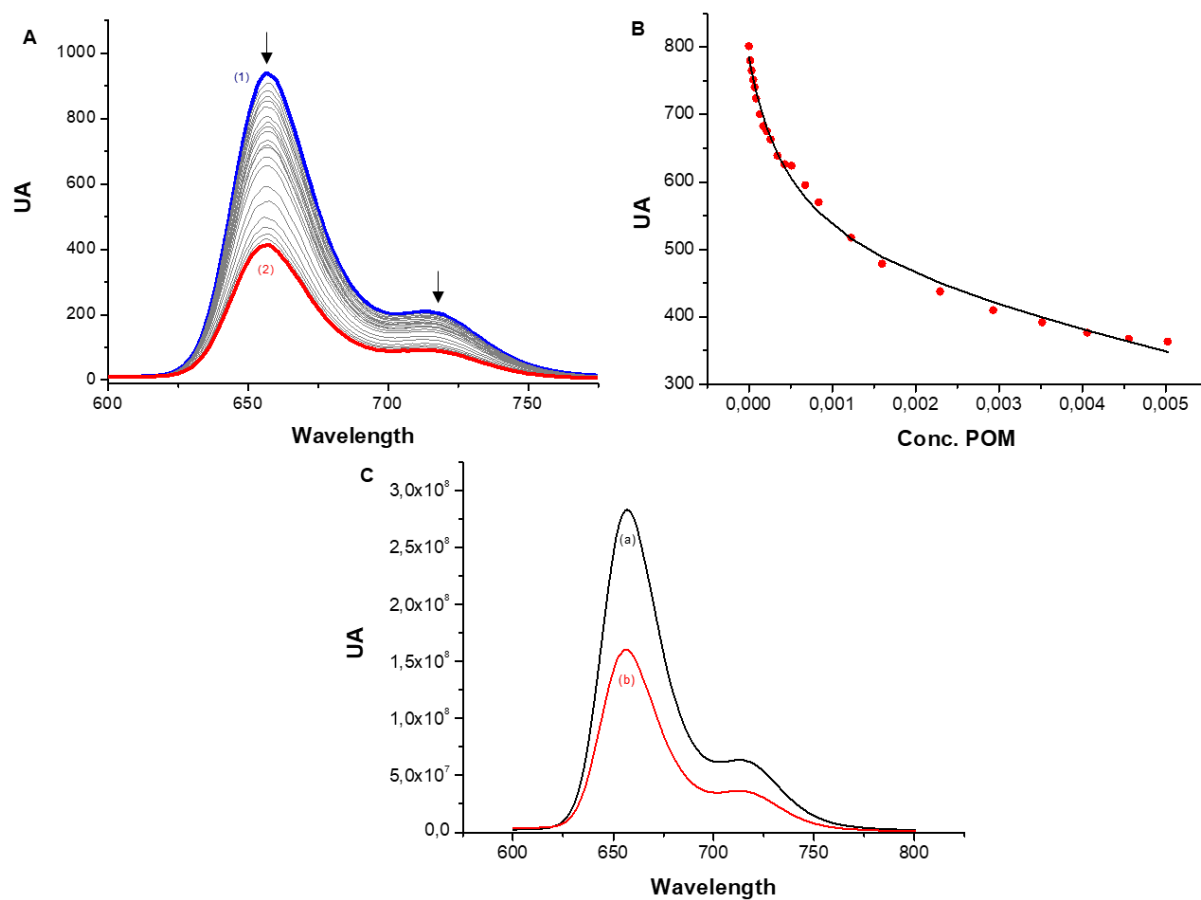


- A) Luminescence spectrophotometric titration of **41** with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvent DMF, $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 518\text{ nm}$, emission slit widths 20 nm, (1) $[\mathbf{41}] = 6.43 \times 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{41}] = 1700$
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **41** (a) and **41**-POM (b)

38 + $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$



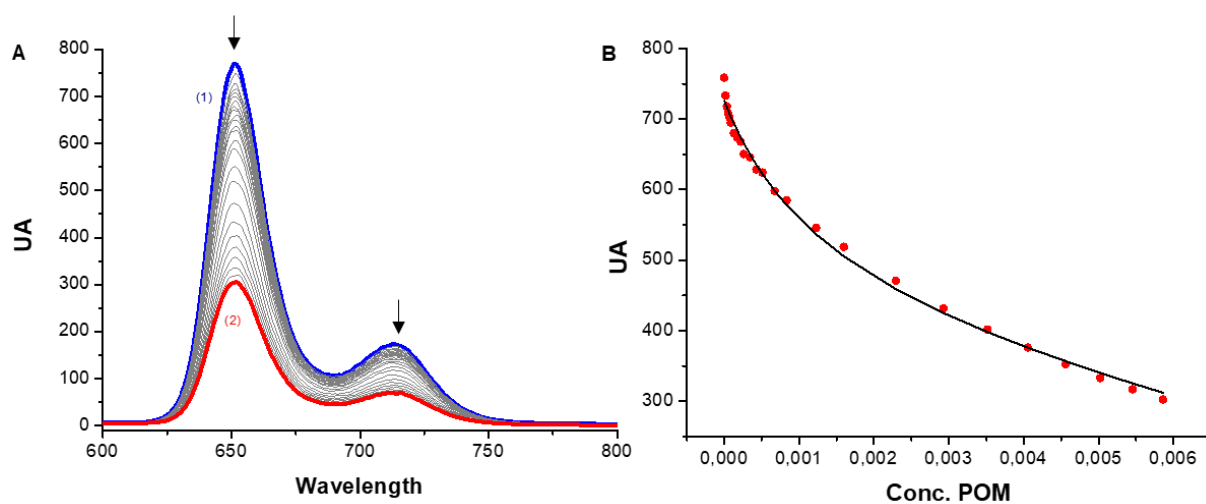
- A) Luminescence spectrophotometric titration of **38** with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvent DMF, $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 518\text{ nm}$, emission slit widths 20 nm, (1) $[\mathbf{38}] = 4.39 \times 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{38}] = 2000$
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **38** (a) and **38**-POM (b)

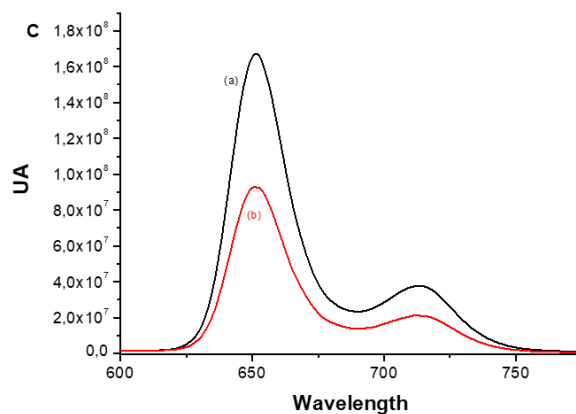
42 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]

A) Luminescence spectrophotometric titration of **42** with [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂. Solvent DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 518 nm, emission slit widths 20 nm, (1) [**42**] = 6.43 x 10⁻⁶ M; (2) [POM] / [**42**] = 1700

B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂

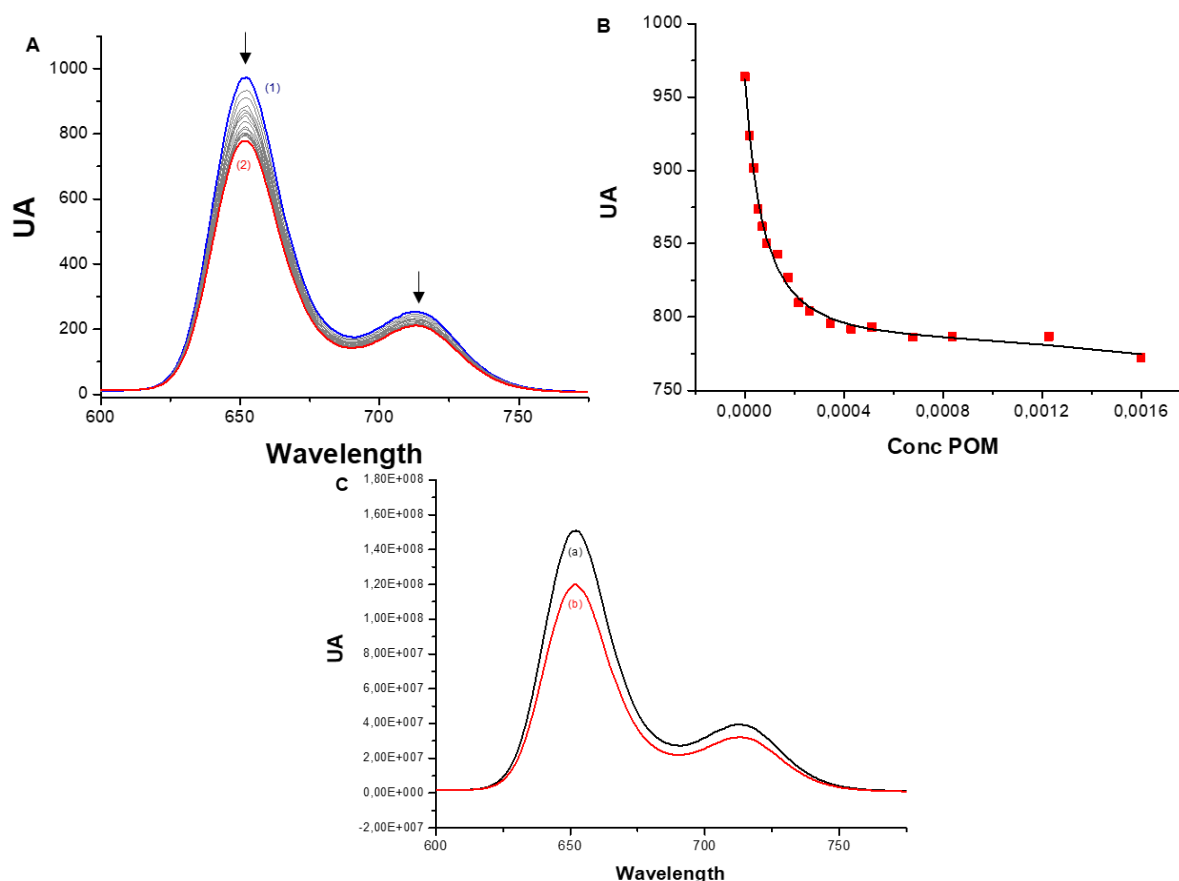
C) Relative recalculated fluorescence spectra of **42** (a) and **42**-POM (b)

39 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]

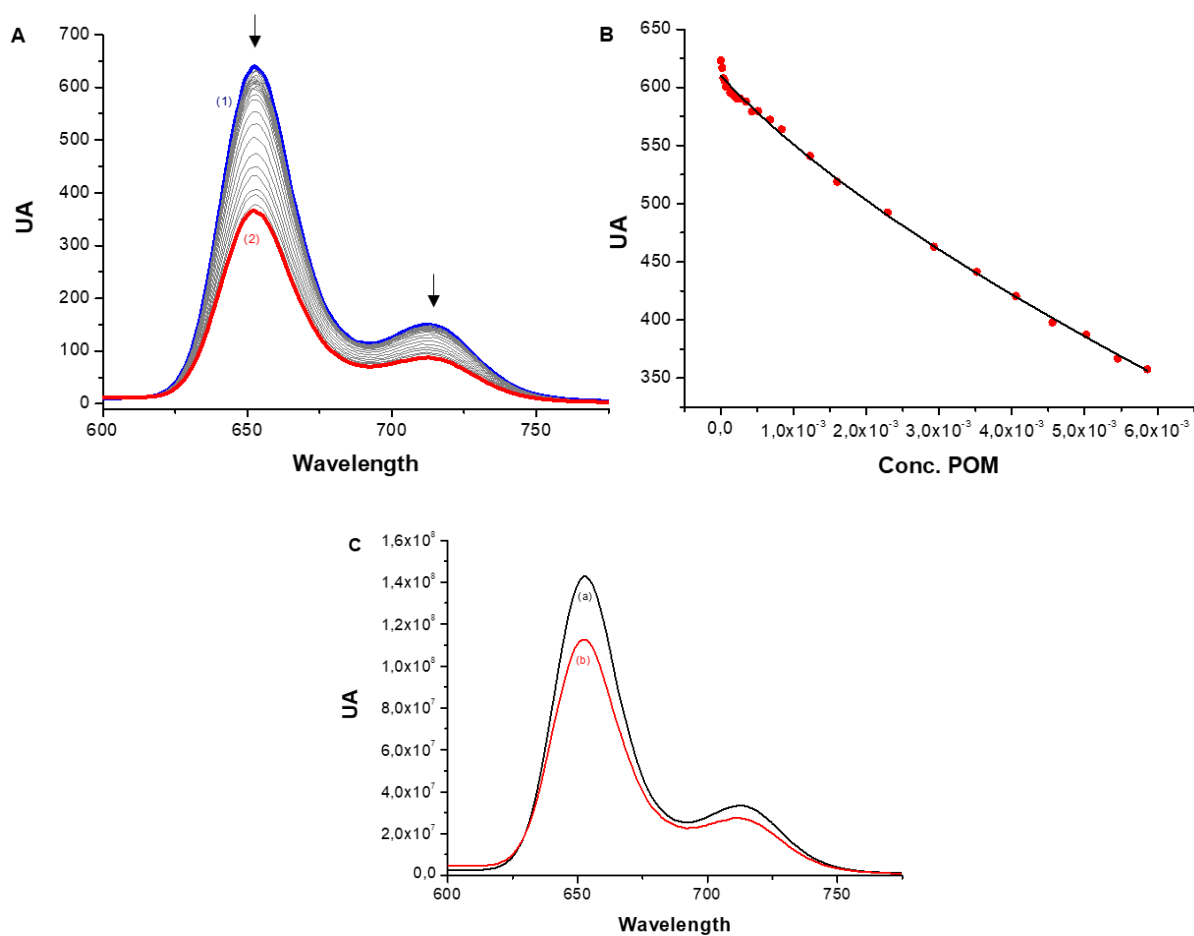


- A) Luminescence spectrophotometric titration of **39** with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvent DMF, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 518\text{ nm}$, emission slit widths 20 nm, (1) $[\mathbf{39}] = 4.39 \times 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{39}] = 2000$
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **39** (a) and **39**-POM (b)

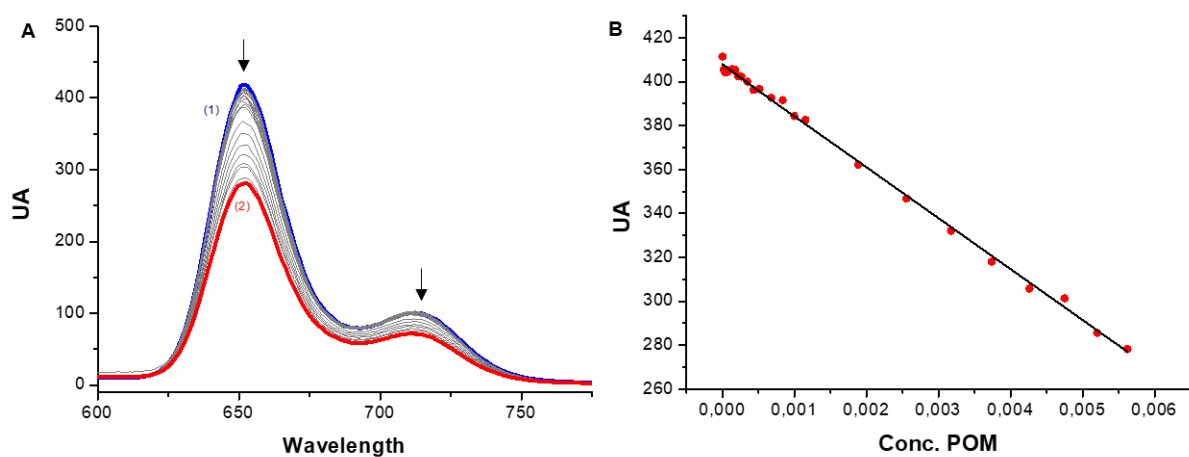
43 + $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$

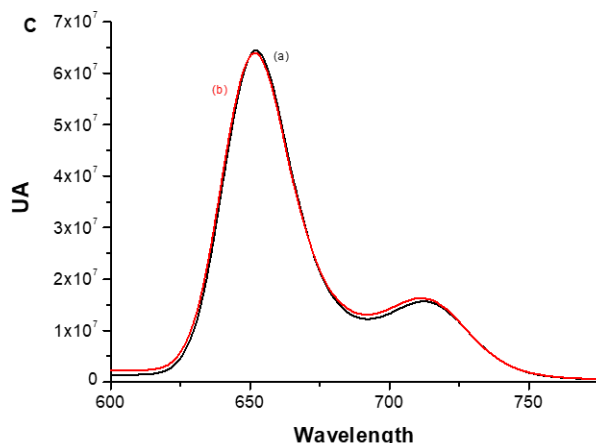


- A) Luminescence spectrophotometric titration of **43** with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvent DMF, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 517\text{ nm}$, emission slit widths 20 nm, (1) $[\mathbf{43}] = 6.43 \times 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{43}] = 170$
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **43** (a) and **43**-POM (b)

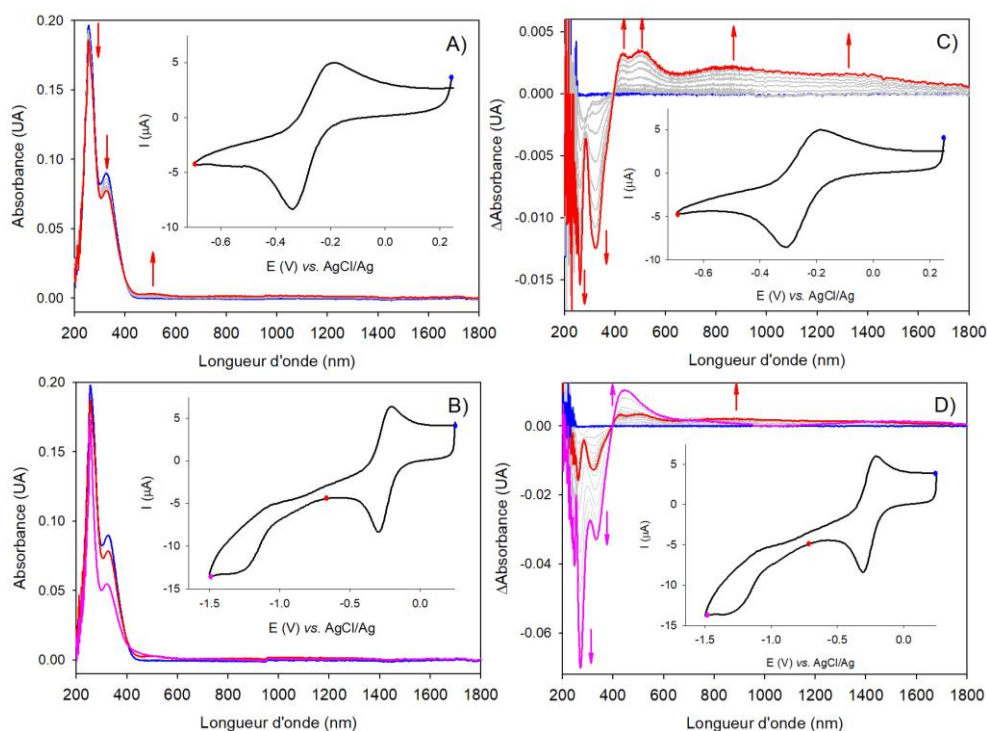
40 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]

A) Luminescence spectrophotometric titration of **40** with [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂. Solvent DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 518 nm, emission slit widths 20 nm, (1) [**40**] = 4.39 × 10⁻⁶ M; (2) [POM] / [**40**] = 2000
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of [Mo₆O₁₉][(n-Bu)₄N]₂
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **40** (a) and **40-POM** (b)

44 + [Mo₆O₁₉][(Bu₄N)₂]



- A) Luminescence spectrophotometric titration of **44** with $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvent DMF, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 518\text{ nm}$, emission slit widths 20 nm, (1) $[\mathbf{44}] = 6.43 \times 10^{-6}\text{ M}$; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{44}] = 1700$
 B) Variation of the emission intensity at 650 nm versus the concentration of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$
 C) Relative recalculated fluorescence spectra of **44** (a) and **44**-POM (b)



Spectroelectrochemistry of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. A) and C) first reduction, B) and D) second reduction. DMF + 0.1 M TBAPF₆. Optically transparent thin film spectroelectrochemical cell (OTTLE, optical path: 0.2 mm) equipped with an Au mini-grid (working electrode) and CaF₂ type optical windows. Pseudo-reference: AgCl / Ag. $c = 5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. For C) and D), the baseline (blank) was recorded in the presence of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$

Références bibliographiques

- [1] T. Takanami, M. Hayashi, H. Chijimatsu, W. Inoue, K. Suda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3937–3940.
- [2] B. Habermeyer, A. Takai, C. P. Gros, M. El Ojaimi, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 10670–10681.
- [3] C. Brückner, J. J. Posakony, C. K. Johnson, R. W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455–465.
- [4] M. O. Senge, Y. M. Shaker, M. Pinteá, C. Rypa, S. S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237–258.
- [5] M. Boudiaf, Y. Liang, R. Lamare, J. Weiss, H. Ibrahim, M. Goldmann, E. Bentouhami, V. Badets, S. Choua, N. Le Breton, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta* **2019**, *309*, 432–449.
- [6] S. Salzl, M. Ertl, G. Knör, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8141–8147.
- [7] J. W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, D. Weck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 135–151.
- [8] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 95–101.
- [9] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431–441.
- [10] Marcel Maeder, A. D. Zuberbuehler, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220–2224.
- [11] T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2006**, 266–268.
- [12] V. Lakshmi, T. Chatterjee, M. Ravikanth, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2105–2110.
- [13] T. Satoh, M. Minoura, H. Nakano, K. Furukawa, Y. Matano, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2275–2278.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Nomenclature et structure aromatique des porphyrines.....	3
Figure 2 : Déformation possible des porphyrines et leurs analogues.....	4
Figure 3 : Illustration des différentes transitions.....	5
Figure 4 : Orbitales moléculaires frontières des porphyrines ^[3,4]	5
Figure 5 : Illustration des processus redox des porphyrines (les substituants en positions meso ou β -pyrroliques ont été omis pour plus de clarté).....	6
Figure 6 : Représentation du cône de blindage de la porphyrine.....	7
Figure 7 : POM à structure de Keggin dans sa représentation « éclatée ».....	8
Figure 8 : Représentation des principales structures de polyoxométallates.....	9
Figure 9 : Voies de synthèse de différentes structures de polyoxométallate ^[17]	9
Figure 10 : Nombre de publications par an sur les cellules photovoltaïques.....	10
Figure 11 : Processus redox des POMs photoexcités.....	12
Figure 12 : Spectre UV-visible d'un polyoxométallate après plusieurs processus redox (cas du POM de type Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$).....	12
Figure 13 : Répartition des longueurs d'ondes du spectre solaire ^[34]	13
Figure 14 : Représentation schématisée d'un système donneur-accepteur.....	13
Figure 15 : Représentation schématisée du complexe "sandwich".....	16
Figure 16 : Représentation schématisée du complexe (à gauche) et structure RX du composé (à droite) ^[58]	17
Figure 17 : Structure proposée par le groupe de Ruhlmann d'un complexe 1 : 1 entre $H_2T_3P-4-Py$ ou $H_2T_3P-3-Py$ et $MSiW_{11}$ ($M = Co^{2+}$ ou Ni^{2+}).....	18
Figure 18 : Représentation schématisée de l'auto-assemblage d'architecture POM-organique (A = POM-pyridyle, B = POM-4,4'-bipyridine, C = POM-porphyrine).....	19
Figure 19 : Réaction click pour la formation hybride POM-porphyrinedécrite par le groupe d'Odobel.....	20
Figure 20 : Représentation de la molécule et du protocole de conception de base, où TE fait référence au transfert d'énergie, te au transfert d'électrons.....	21
Figure 21 : Les hybrides synthétisés par les groupes de Hasenknopf et Ruhlmann.....	22
Figure 22 : Structure RX du complexe POM-porphyrine obtenu par le groupe de Wei ^[76]	22
Figure 23 : Représentation des complexes obtenus par le groupe de Li, par des interactions électrostatiques à partir 3^{4+} et $SiW_{12}O_{40}^{4-}$	23
Figure 24 : Représentation schématisée proposée par Ruhlmann du complexe électrostatique 4 : 1 formé entre la meso-tétrakis(N-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc et le POM.....	24
Figure 25 : Les porphyrines cationiques synthétisées par Kim (SnX^{6+}) et par Asif (H_4X^{2+}).....	25
Figure 26 : Modification d'électrode d'ITO couche par couche entre 5,10,15,20-tétrakis(1'-methyl-4'-pyridinio)porphyrin-tetra(p-toluenesulfonate) et $[EuPW_{11}O_{39}]^{4-}$	26
Figure 27 : Formation photoélectrochimique de l'assemblage porphyrine/POM (rouge) et du POM (bleu) avec lumière éteinte / allumée ^[53]	27
Figure 28 : Représentation schématisée d'un réseau tridimensionnel de type PMOF et inclusion de POM dans les canaux de ces derniers.....	28
Figure 29 : Travaux pionniers du groupe Smith dans la réactivité des OEP passant par un radical cation A) réaction de nitration B) addition de pyridine et d'imidazole.....	29
Figure 30 : Synthèse en 3 étapes d'un film POM-porphyrine à partir de ZnOEP, d'un espaceur 4,4'-bipyridine (bpy) et de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	30

Figure 31 : Chemin synthétique pour la formation de copolymère décrit par les groupes de Hasenknopf et Ruhlmann.....	31
Figure 32. Molécules cibles du projet	33
Figure 33. Stratégie pour synthétiser les molécules cibles.	34
Figure 34 : Synthèses des ligands bispyridiniques	35
Figure 35 : Chemin synthétique de la formation de la 5,15-ditolylporphyrine de zinc	35
Figure 36 : Réactivité générale d'une triaryl-porphyrine par la formation d'un radical cation en présence d'un nucléophile	37
Figure 37 : Réaction envisagée pour la formation du dimère.....	38
Figure 38 : Dimère de porphyrine issu de l'homocouplage	38
Figure 39 : Structure hypothétique d'un polymère obtenu par formation électrochimique de radical cation.....	38
Figure 40 : Représentation de la formation des trois produits possibles dans ces conditions de réaction	39
Figure 41 : Synthèse d'une triaryl-porphyrine	40
Figure 42 : Comparaison de méthodologie pour la formation du radical cation par agent chimique (Bleu) et électrochimique (rouge) pour la formation du monomère Zn19	41
Figure 43 : Réaction témoin pour l'étude d'optimisation.....	42
Figure 44 : Titrage par absorption UV-visible de NiOEP par Magic Blue ([[(4-Br-C ₆ H ₄) ₃ N]SbCl ₆]. Solvant : CH ₂ Cl ₂ , T = 25,0 °C, (1) [NiOEP] = 3,38 10 ⁻⁵ M; (2) [Magic blue] / [NiOEP] = 12.....	43
Figure 45 : Représentation des différents oxydants criblés lors de cette étude d'optimisation.....	44
Figure 46 : Représentation des différents monomères obtenues grâce aux conditions optimisées ...	45
Figure 47 : Représentation de la structure RX du monomère Ni22	46
Figure 48 : Représentation schématique du composé Ni22	47
Figure 49 : Représentation du packing de la molécule Ni22	47
Figure 50 : Conditions testées pour la synthèse du dimère de porphyrine	48
Figure 51 : Résumé des approches conduisant à la synthèse des pinces moléculaires polycationiques	50
Figure 52 : Chemin synthétique pour l'obtention du précurseur Ni25	52
Figure 53 : Synthèse de la 5-(4-pyridine)-10,15,20-tritolylporphyrine et 5-(3-pyridine)-10,15,20-tritolylporphyrine	52
Figure 54 : Synthèse de l'aryle dipyrrométhène 29	53
Figure 55 : Synthèse du précurseur de la diazaporphyrine 31	53
Figure 56 : Formation de la diazaporphyrine 32	54
Figure 57 : Etude des réactivités des molécules	54
Figure 58 : Récapitulatif de l'étude de la réactivité des composés.....	55
Figure 59 : Réactions préliminaires de la formation des pinces moléculaires.....	56
Figure 60 : Formation des monomères	57
Figure 61 : A) voltampérogramme cyclique du monomère 37 , vitesse de balayage : v = 100 mV.s ⁻¹ . Electrode de travail : carbone vitreux (d = 3 mm), référence interne : Fc. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF ₆ , B) voltampérogramme stationnaire du monomère 37 , , vitesse de balayage : v = 10 mV.s ⁻¹ . Electrode de travail : carbone vitreux (d = 3 mm), référence interne : Fc. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF ₆	58
Figure 62 : Spectro-électrochimie du monomère 37 , . Milieu DMF + 0,1 M TBAPF ₆ . Cellule spectro-électrochimique à couche mince optiquement transparente (OTTLE, chemin optique : 0,2 mm) équipée d'une mini-grille Au (électrode de travail) et de fenêtres optiques du type CaF ₂ . v = 5 mV.s ⁻¹	59
Figure 63 : Formation du dimère 41	60
Figure 64 : Différentes pinces moléculaires synthétisées	61

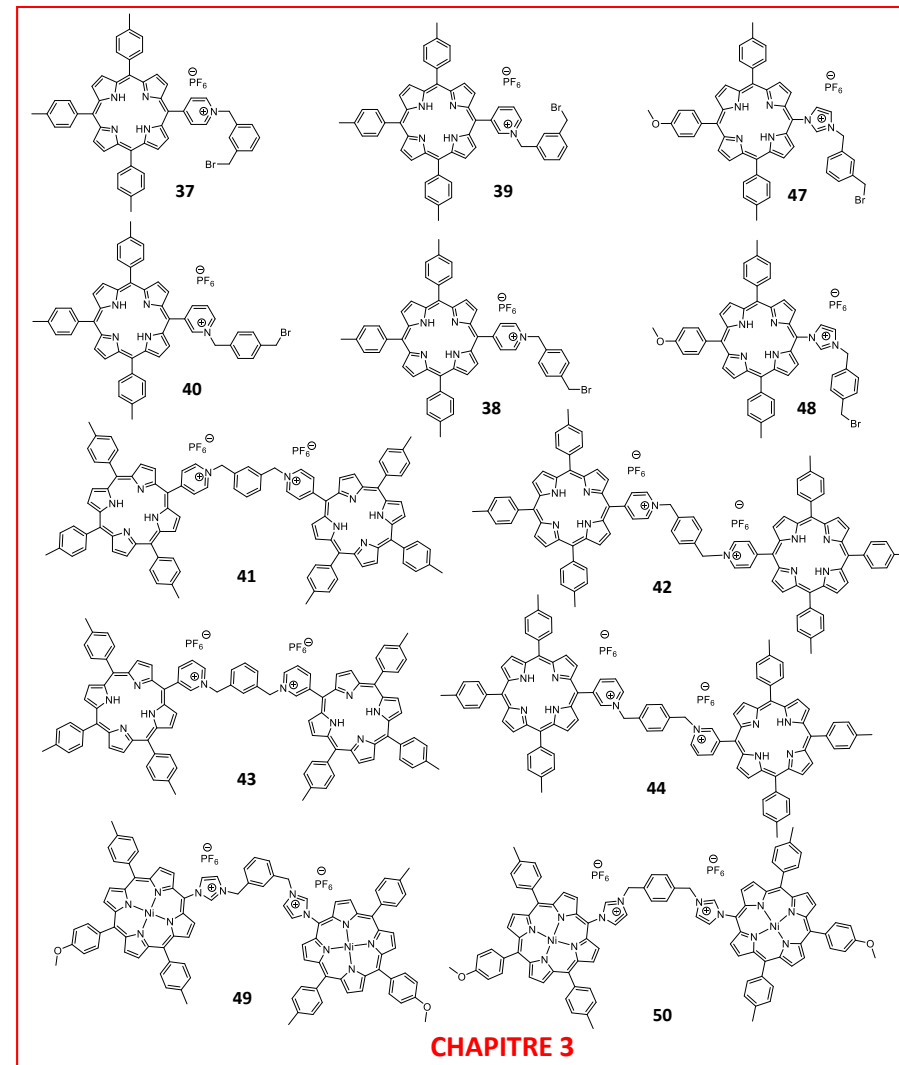
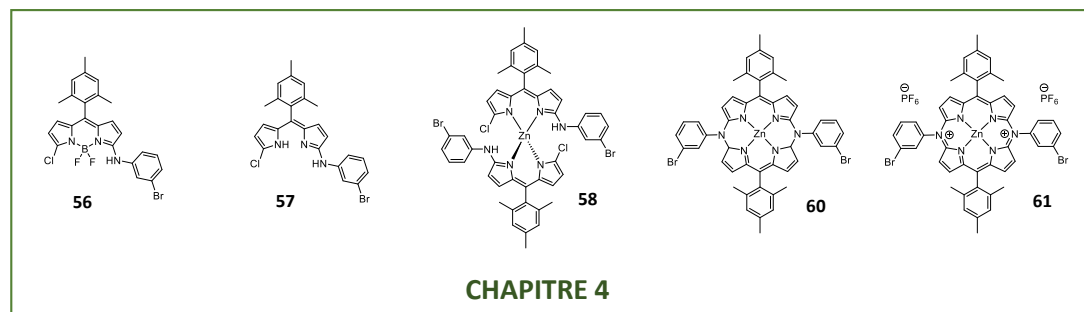
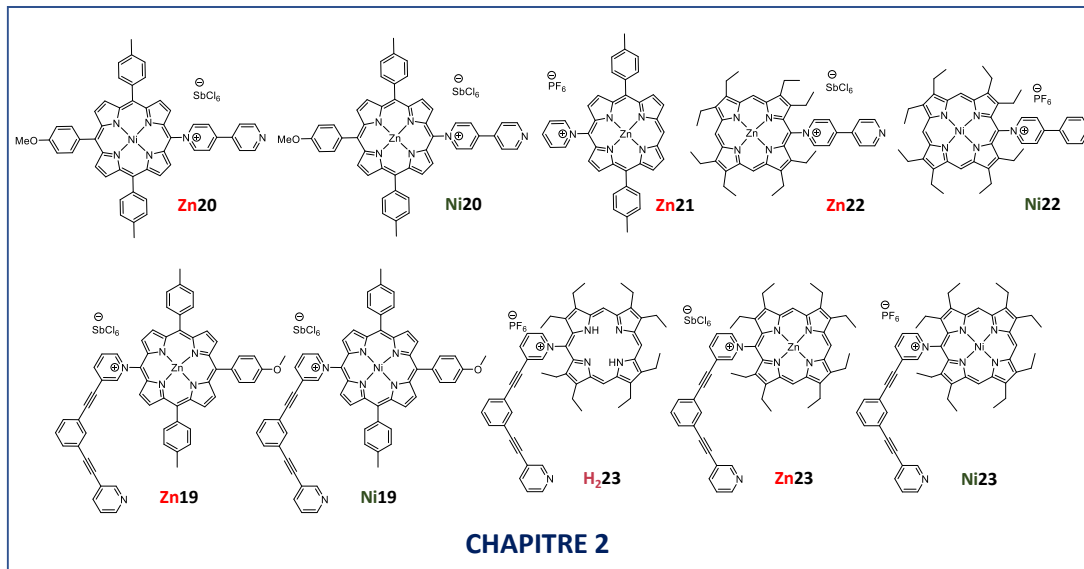
Figure 65 : RMN ^1H du dimère 41 dans le DMSO- d_6	62
Figure 66 : A) voltampérogrammes cycliques du dimère 43 , vitesse de balayage : $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) voltampérogrammes stationnaires du dimère 43 , vitesse de balayage : $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ($d = 3 \text{ mm}$), référence interne : Fc	63
Figure 67 : Spectro-électrochimie du dimère 43 . A) première réduction, B) deuxième réduction, C) troisième réduction, D) première oxydation. Milieu DMF + 0,1 M TBAPF $_6$. Cellule spectro-électrochimique à couche mince optiquement transparente (OTTLE, chemin optique : 0,2 mm) équipée d'une mini-grille Au (électrode de travail) et de fenêtres optiques du type CaF $_2$. Pseudo-référence : AgCl/Ag. $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	64
Figure 68 : Exemples d'assemblages multi-porphyriniques	65
Figure 69 : Synthèse de la meso-iodo-triaryl-porphyrine Ni45	66
Figure 70 : Formation du précurseur Ni46 par couplage d'Ullmann	66
Figure 71 : Synthèse des monomères à motif d'imidazolium	67
Figure 72 : Synthèse des dimères à motif d'imidazolium	68
Figure 73 : Formation de dimère de type NHC	69
Figure 74 : Représentation structurale d'une porphyrine et d'une diazaporphyrine	70
Figure 75 : système redox commutable à 20, 19 et 18 électrons π proposé par Matano	71
Figure 76 : Représentation du dimère cyclique redox commutable qui pourrait être obtenue par des réactions pallado-catalysées.	71
Figure 77 : Chemin réactionnel pour obtenir le dipyrrométhène 52	72
Figure 78 : Réaction de double chloration par NCS puis réaction de complexation avec BF $_3$	72
Figure 79 : une réaction de complexation avec BF $_3$ puis une réaction de double chloration avec CuCl $_2$	73
Figure 80 : Réaction pour l'obtention du composé non-symétrique 56	74
Figure 81 : Réaction de décomplexation afin d'obtenir le composé 57	74
Figure 82 : Formation du précurseur de la diazaporphyrine	75
Figure 83 : Structure radiocristallographique du composé 54	75
Figure 84 : Représentation du packing de la molécule 54	76
Figure 85 : Représentation des interactions intermoléculaires dans le réseau	76
Figure 86 : Réaction de fermeture de cycle intramoléculaire pour la formation du macrocycle	77
Figure 87 : Réaction de réduction de la diazaporphyrine 60 à 19 électrons π	77
Figure 88 : Réaction de fermeture de cycle intramoléculaire pour la formation du macrocycle puis réaction d'oxydation	78
Figure 89 : Chemin synthétique afin d'obtenir le dimère cyclique	79
Figure 90 : Formation de dimère et de trimère cyclique par l'utilisation de template ^[165]	79
Figure 91 : Représentation schématique de la formation d'un hybride porphyrine-POM	80
Figure 92 : Modélisation MM2 de l'encapsulation de 41 avec le 1,4-bis(4-pyridyl)benzène, le bis-(4-pyridil)-acétyl et la 4,4'-bipyridine	81
Figure 93 : Synthèse du polyoxométallate [Mo $_6$ O $_{19}$][(n-Bu) $_4$ N] $_2$ du type Lindqvist	81
Figure 94 : Structure RX de [Mo $_6$ O $_{19}$][(n-Bu) $_4$ N] $_2$ décrite par Maatta ^[166] . En rouge les atomes d'oxygène et en bleu les atomes de molybdène	82
Figure 95 : Représentation idéaliser de la formation hybride POM-porphyrine en solution	83
Figure 96 : Processus photophysique au sein d'une porphyrine base libre. A) spectre d'absorption de 41 et B) spectre d'émission de 41	83
Figure 97 : Représentation du diagramme d'énergie pour le transfert d'électron photo-induit au sein d'un complexe porphyrine-POM	84
Figure 98 : Molécules étudiées par émission	86

Figure 99 : A) Titration par fluorescence de 43 avec $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 517 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 15/20 nm, (1) $[\mathbf{42}] = 6,43 \cdot 10^{-6}$ M; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{42}] = 170$. B) Variation de l'intensité d'émission à 652 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution	87
Figure 100 : A) Spectres de fluorescence relatifs recalculés de 43 (a) et l'hybride 43 -POM (b) B) Courbe de distribution de l'hybride 43 -POM (2) et de 43 (1)	88
Figure 101 : Titration par fluorescence du dimère 43 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ par la méthode des variations continues. Solvant DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 647 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 9/9 nm. $\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$ à 714 nm; ($[\mathbf{43}]_{\text{tot}} + [\text{POM}]_{\text{tot}}$) = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M	88
Figure 102 : A) Titration par émission de fluorescence de 40 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 517 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 20 nm, (1) $[\mathbf{40}] = 4,39 \cdot 10^{-6}$ M; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{40}] = 2000$. B) Variation de l'intensité de l'émission à 657 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution.....	89
Figure 103 : Spectres de fluorescence relatifs recalculés de 40 (a) et l'hybride 40 -POM (b)	90
Figure 104 : Titration par fluorescence de 40 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 648 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 9/9 nm. $\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$ à 714 nm; ($[\mathbf{40}]_{\text{tot}} + [\text{POM}]_{\text{tot}}$) = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M	91
Figure 105 : A) Titration par fluorescence de 38 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 643 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 13/13 nm. $\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$ à 713 nm ; ($[\mathbf{38}]_{\text{tot}} + [\text{POM}]_{\text{tot}}$) = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. B) Titration par fluorescence de 42 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ par la méthode des variations continues. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 643 nm, largeurs de fente d'émission et d'excitation 10/10 nm. $\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$ à 713 nm ; ($[\mathbf{42}]_{\text{tot}} + [\text{POM}]_{\text{tot}}$) = $1,25 \cdot 10^{-4}$ M	93
Figure 106 : Représentation d'extinction de fluorescence non cinétique (en bleu) et cinétique (en rouge)	94
Figure 107 : Spectre d'impulsion de la fluorescence (en noir) et spectre du déclin du temps de vie de la fluorescence (en rouge), (A) dimère 43 (B) dimère 43 plus 368 équivalents de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant DMF, T = 25,0 °C, λ_{ex} = 517 nm, $[\mathbf{43}] = 6,43 \cdot 10^{-6}$ M.....	94
Figure 108 : Spectre d'absorption UV-visible du composé 43 (en noir) et de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{Bu}_4\text{N})_2]$ (en rouge)	96
Figure 109 : A) Titration par absorption UV-visible de 43 par $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Solvant : DMF, T = 25,0 °C, (1) $[\mathbf{38}] = 9,89 \cdot 10^{-5}$ M; (2) $[\text{POM}] / [\mathbf{38}] = 200$; B) Variation de l'absorbance à 516 nm en fonction de la concentration de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2$. Les spectres d'émission de fluorescence ne sont pas corrigés de la dilution	96
Figure 110 : Spectres d'absorbance relatifs recalculés de 43 (1) et l'hybride 43 -POM (2).....	97
Figure 111 : A) voltampérogramme cyclique du dimère 43 (en noir), de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (en bleu) et le mélange de 43 + $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (en rouge), conditions : DMF, 0,1 M NBu_4PF_6 , C = 0,0,80 mM. Vitesse de balayage : $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) voltampérogramme stationnaire. vitesse de balayage : $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux (d = 3 mm), référence interne : Fc.....	98
Figure 112 : Variations structurales possibles pour une stabilité accrue des hybrides POM-porphyrines	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs des potentiels d'oxydation des différentes porphyrines susceptibles d'être des précurseurs pour la formation des molécules cibles	36
Tableau 2 : Proportion des produits formés en fonction du réactif en excès (+++ = très favorable, ++ = favorable et - = peu favorable)	39
Tableau 3 : Différents distances et angles du produit Ni22 obtenus par RX	47
Tableau 4 : Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimées en volt par rapport au couple Fc ⁺ /Fc	60
Tableau 5 : Potentiels électrochimiques mesurés pour les différentes espèces exprimées en volt par rapport au couple Fc ⁺ /Fc	63
Tableau 6 : Valeurs des potentiels mesurés exprimées en volt par rapport au couple Fc ⁺ /Fc	84
Tableau 7 : Constantes d'association déterminées par fluorescence ^a	92
Tableau 8 : Valeurs des temps de vie du dimère 43 selon le nombre d'équivalents de [Mo ₆ O ₁₉][(Bu ₄ N) ₂] (POM) rajouté. Erreur de 10% sur les temps de vie de fluorescence	95

RECAPITULATIF DES MOLECULES



PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

LISTE DES PUBLICATIONS

“ Stable isoporphyrin copolymer: Electrochemical mechanism and behavior and photovoltaic properties “; M. Boudiaf, Y. Liang, **R. Lamare**, J. Weiss, H. Ibrahim, M. Goldmann, E. Bentouhami, V. Badets, S. Choua, N. Le Breton, A. Bonnefont, L. Ruhlmann, *Electrochimica Acta*, **2019**, 309, 432.

"Case studies of the radical cation reactivity in *meso*-aryl and octa-ethyl porphyrins“; **R. Lamare**, L. Ruhlmann, R. Ruppert, J. Weiss, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, 23, 2.

LISTE DES PRÉSENTATIONS ORALES

“Case studies of the radical cation reactivity in *meso*-aryl and octa-ethyl porphyrins“, **R. Lamare**, R. Ruppert, J. Weiss and L. Ruhlmann. Journées scientifiques de l'UMR 7177 2019 (28/10/19 – 29/10/2019 Strasbourg)

“Cyclic porphyrin dimers and inclusion of polyoxometalates“, **R. Lamare**, R. Ruppert, J. Weiss and L. Ruhlmann. Hokkaido-Strasbourg symposium 2019 (18/11/19-19/11/19 Strasbourg)

LISTE DES PRÉSENTATIONS PAR AFFICHE

“Towards porphyrin oligomers for polyoxometalates inclusion“, **R. Lamare**, R. Ruppert, J. Weiss and L. Ruhlmann. Barrande-Vltava 2018 (26/08/18 - 28/08/18 Strasbourg)

“Towards cyclic porphyrin dimers and inclusion of polyoxometalates“, **R. Lamare**, R. Ruppert, J. Weiss and L. Ruhlmann. Journées scientifiques de l'UMR 7177 2018 (29/10/18 – 30/10/2018 Strasbourg)

“Cyclic porphyrin dimers and inclusion of polyoxometalates“, **R. Lamare**, R. Ruppert, J. Weiss and L. Ruhlmann. SupraLyon 2018 (12/12/18 – 14/12/18 Lyon)