

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE

présentée par :

Vincent SILBER

soutenue le : 03 Décembre 2021

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

Discipline / Spécialité : Chimie

Porphyrines étendues et hélicité

THÈSE dirigée par :

Monsieur Romain RUPPERT Chargé de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Madame Jeanne CRASSOUS Directrice de recherche, Université de Rennes 1

Monsieur Olivier SIRI Directeur de recherche, Université d'Aix-Marseille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Madame Valérie HEITZ Professeur, Université de Strasbourg

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont tout d'abord à Romain, pour m'avoir accompagné dans cette aventure, pour sa patience et sa bienveillance au long de ces trois années de thèse. Merci d'avoir cru à mes projets sur la formation de porphyrines-hélicènes et de m'avoir donné les moyens de les réaliser. Merci pour votre disponibilité, pour ces discussions (scientifiques ou non), ces anecdotes sur la communauté scientifique, ces restaurants dans lesquels vous continuez à m'inviter malgré mon manque flagrant de goût. J'espère vraiment vous donner de quoi vous souvenir de ma soutenance.

Merci aux directeurs de recherche Dr. Jeanne Crassous, Dr. Olivier Siri et Pr. Valérie Heitz pour avoir accepté de juger mon travail de thèse, ainsi que pour avoir accepté notre invitation à Strasbourg, malgré une situation sanitaire particulière.

Merci au Ministère français de la Recherche et de l'Enseignement supérieur pour avoir financé ce travail de thèse et merci à la Fondation pour la Recherche en Chimie (FRC) pour m'avoir attribué une bourse d'études pendant mes deux années de Master.

J'aimerais ensuite remercier nos collaborateurs, l'équipe du Dr. Nicolas Vanthuyne pour les séparations des énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale, les mesures des propriétés chiroptiques et les mesures des vitesses de racémisation. Merci au Dr. Christophe Gourlaouen pour tous les calculs menés sur les différents projets et pour avoir su simplifier ses explications jusqu'à ce que je sois en mesure de les comprendre. Merci au Dr. Minghao Li et au Dr. Cyriaque Genet pour les tentatives de mesures d'activités CPL. Le temps a joué contre nous, mais la collaboration avec des physiciens a été très enrichissante.

Un grand merci aux membres du laboratoire d'avoir partagé de près ou de loin tous ces moments. A Jean (chef), pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour avoir rendu le quotidien aussi convivial. A Jennifer, pour les relectures de mes différents écrits en anglais, pour sa patience ainsi que pour la bienveillance de ses rappels à l'ordre. A Christophe, pour ton humour et ta rigueur, dont je suis très admiratif, merci pour tes corrections et tes remarques (je n'oublierai pas mes Porphyrines à Mobilité Réduites, **P-M-R**). A Jean-Claude, merci pour la richesse de nos échanges et votre bienveillance.

Aux autres membres du labo, anciens et actuels, Raphaël et Maxime, en tant que dernier membre arrivé du trio, j'ai eu de la chance de passer ces deux années avec vous. J'ai beaucoup de souvenirs en tête, mais trop peu d'entre eux trouvent leur place dans ce manuscrit. Merci pour tout ce qu'on a partagé. Jordan, british, physico-chimiste... et surtout choriste ! Bonne chance pour la suite et ton dernier projet de synthèse, ambitieux mais réalisable ! Jean (muscu), merci pour ces discussions scientifiques ou non, désolé de t'avoir si souvent fait enlever tes écouteurs pour m'entendre râler. Ta chimie est si compliquée, accroche-toi, le jour où ça marchera, tu l'auras amplement mérité. Jing, it was a pleasure to share the office with you for three years. Thank you for all the Chinese food that you've brought and shared with us. Mathilde, Magdalena and Yoshi,

you recently arrived in the lab and I really appreciated your support while I was writing this thesis. Merci à Edouard et Axelle, stagiaires venus au laboratoire dans le cadre de leurs IUT et qui ont participé aux différentes synthèses. Vous encadrer à la paillasse aura été une expérience agréable et très enrichissante.

Un énorme merci à mes amis du quotidien, Charly, Matthieu, Alexis, Sonia et Dylan pour avoir partagé cette aventure à mes côtés. Vous avez vu ? J'ai fini par la finir cette thèse !

Charly, maintenant six ans que l'on se connaît (et tu reviens de loin avec ta L3), on aura partagé beaucoup de choses pendant cette période (d'autant que tu fais partie de la partie suivante), ma thèse aurait été très différente sans toi, merci, twix droit.

Alexis, notre aventure au 8^{ème} étage aura débuté à peu près en même temps, et quel plaisir de t'avoir rencontré, une des rares personnes à suivre l'humour au second et parfois troisième degré. Tant d'expérience et d'humilité en même temps, une combinaison dont j'ai appris la valeur pendant ces trois années.

Matthieu, tu es l'une des personnes la plus gentille que je connaisse, même si je ne te l'ai pas toujours rendu comme il se doit. Quoi qu'on en dise, tu fais également partie des « meilleurs », mon pote ! (Et que de parties UNO partagées !).

Sonia, avant-dernière arrivée du groupe, tu as réussi à amener de l'action dans un groupe qui n'en manquait déjà pas ! Merci pour avoir apporté une touche de féminité dans ce groupe, ça en revanche, on en manquait !

Dylan, arrivé tardivement dans ce groupe, j'apprécie ta jovialité et ton enthousiasme, c'est quelque chose que j'essaierai de garder avec moi.

Merci également au groupe des « meilleurs », amis de plus longues dates, Déborah, Claire, Clément, Faycal et Charly (encore). Merci pour tous ces moments partagés depuis la licence, master ou thèse, j'ai adoré et adore encore toutes ces soirées et week-ends partagés avec vous.

Merci à mes grands-parents et à mon parrain, pour m'avoir encouragé depuis le début et m'avoir permis d'en arriver là où je suis. Je ne serais rien sans tout ce que vous m'avez apporté. J'espère avoir l'occasion de vous rendre fier.

Maman, Papa, après avoir hérité de vos qualités (pour le meilleur) et de vos défauts (il y en a aussi, mais on fait ce qu'on peut), me voici sur la fin de mon projet de recherche. Merci de m'avoir soutenu et d'avoir cru en moi pendant tout ce temps. Après trois ans sans savoir comment vous expliquer mon projet de recherche (mes hélices ne font pas vraiment « flip-flop »), j'espère que ma soutenance vous donnera de quoi répondre à cette fameuse question posée par vos collègues « Il fait quoi ton fils ? ». Merci.

Margot, j'ai tellement de merci à t'adresser... Merci de m'avoir permis de rédiger ce manuscrit dans de si bonnes conditions, ton soutien a été infaillible depuis le début. Merci de m'avoir encouragé et soutenu dans les moments difficiles et merci de m'avoir écouté râler. Le temps a parfois semblé bien long, mais j'espère te rendre fière car ce manuscrit est en partie le tiens.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	5
AVANT-PROPOS	6
CHAPITRE INTRODUCTION	7
I Déformation d'hydrocarbures polyaromatiques (PAHs)	8
I.1 Déformations de modèles simples : les twistacènes	8
I.2 Introduction de cycles à n atomes ($n \neq 6$)	11
I.3 Introduction de motifs hélicoïdaux	14
II Généralités sur les hélicènes	15
II.1 Définition et nomenclature	15
II.2 Méthodes de synthèse	16
II.3 Configuration et cinétique	17
II.4 Propriétés optiques et chiroptiques.....	18
III Bilan sur la distortion des PAHs et introduction au travail de thèse.....	22
IV Généralités sur les porphyrines.....	23
IV.1 Structure et nomenclature des porphyrines	23
IV.2 Propriétés spectroscopiques.....	24
IV.3 Propriétés d'oxydo-réduction	25
IV.4 Conformation des porphyrines	26
IV.5 Porphyrinoïdes et chiralité.....	28
CHAPITRE I : ETUDE CONFORMATIONNELLE DE PORPHYRINES	
ENCOMBRES	38
I Contexte et étude préliminaire	39
II Conception de nouvelles molécules cibles.....	43
II.1 Structures des nouvelles porphyrines cibles.....	43

II.2	Synthèse des précurseurs	45
II.3	Synthèse des porphyrines cibles	48
III	Étude de la cinétique d'inversion de l'hélice	51
III.1	Cas de la porphyrine P-H ₂ -H	52
III.2	Cas de la porphyrine P-Pd-H.....	53
III.3	Cas de la porphyrine P-Ni-H	54
III.4	Cas de la porphyrine P-H ₂ -Me	55
III.5	Cas de la porphyrine P-Ni-Me	56
IV	Séparation des énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale et mesure des vitesses de racémisation	57
IV.1	Cas des porphyrines bases libres	58
IV.2	Influence du métal sur la vitesse de racémisation	59
IV.3	Influence du substituant sur la vitesse de racémisation	60
V	Approche computationnelle de la racémisation des hélices	60
V.1	Etude de l'état d'équilibre.....	61
V.2	Étude de l'état de transition	62
V.3	Propriétés optiques et chiroptiques.....	64
V.4	Mesures électrochimiques.....	69
VI	Changements structuraux envisagés	71
VI.1	Augmentation du nombre d'atomes dans le cycle contenant la cétone	71
VI.2	Introduction d'un lien coordinant pour bloquer la racémisation	73
VII	Conclusion	74

CHAPITRE II : EXTENSION DU SYSTEME AROMATIQUE D'UNE PORPHYRINE PAR LA FUSION D'UN HELICENE - LIAISONS COVALENTES 76

I	Contexte	77
II	Extension du système aromatique des porphyrines	77
II.1	Réaction de Scholl et prérequis structuraux	78
II.2	Structure des porphyrines cibles.....	80
III	Synthèse du fragment hélicénique	81
III.1	Synthèse du 2-bromo[6]helicène	81

III.2	Introduction de substituants méthoxy.....	83
III.3	Introduction de substituants méthyles.....	88
III.4	Impact de la conjugaison sur les propriétés des porphyrines.....	91
III.5	Elongation de l'hélice.....	91
III.6	Conclusion.....	93

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE PORPHYRINES-HELICÈNES - FORMATION DE COMPLEXES DE COORDINATION 94

I Contexte 95

II Extension des porphyrines par la formation de complexes de coordination 96

II.1	Assemblages multiporphyriniques à base de métaux de transition.....	96
------	---	----

III Complexes de coordination à base d'hélicènes 98

III.1	Augmentation de l'intensité de la réponse CPL.....	99
-------	--	----

III.2	Commutateurs moléculaires.....	100
-------	--------------------------------	-----

III.3	Catalyse asymétrique.....	101
-------	---------------------------	-----

IV Structure des composés cibles 102

V Test préliminaire, cas de la 2-phénylpyridine [1]H..... 103

V.1	Synthèse des complexes [n]H-Pd(acac).....	104
-----	---	-----

V.2	Synthèse du complexe P(Ni)-Pd-[1]H.....	104
-----	---	-----

VI Extension du système aromatique du dérivé 2-phénylpyridine [n]H..... 107

VI.1	Synthèse du ligand.....	107
------	-------------------------	-----

VI.2	Synthèse des complexes [n]H-Pd(acac).....	108
------	---	-----

VI.3	Synthèse des complexes P(M)-Pd-[n]H.....	109
------	--	-----

VI.4	Variation de la nature du connecteur M'.....	113
------	--	-----

VI.5	Etude des spectres électroniques des composés P(M)-M'-[n]H.....	115
------	---	-----

VI.6	Comparaison des activités redox des composés P(M)-M'-[n]H.....	117
------	--	-----

VII Séparation des énantiomères de P(M)-M'-[6]H..... 119

VIII Conclusion..... 119

CHAPITRE IV : CHIMIE DES HELICÈNES 120

I Étude structurale des dérivés 2-bromo[6]hélicènes 1,4-disubstitués..... 121

I.2	Étude computationnelle des dérivés [6]hélécènes	122
I.3	Séparation des énantiomères	124
I.4	Etude des spectres électroniques	124
I.5	Mesure des pouvoirs rotatoires	125
I.6	Acquisition des spectres de dichroïsme circulaire	126
II	Hélécènes « <i>p</i>-quinone » et « 1,4-hydroquinone »	127
II.1	Contexte	127
II.2	Réaction de déméthylation du 1,4-diméthoxy[6]hélécène 135	129
II.3	Analyse RMN des composés 135, 136 et 137	132
II.4	Déméthylation d'autres substrats	134
II.5	Approche computationnelle	136
II.6	Conclusion	140
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	141
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	143
	EXPERIMENTAL PART	151
	LISTE DES FIGURES	227
	LISTE DES TABLEAUX.....	236
	PUBLICATION ET COMMUNICATIONS.....	237
	RECAPITULATIF DES MOLECULES.....	238

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

ORD : Optical Rotary Dispersion	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
CD : Circular Dichroism	ROESY : Rotating-frame Overhauser spectroscopy
CPL : Circularly Polarized Luminescence	t.a. : température ambiante
PAHs : Polycyclic Aromatic Hydro-carbons	tBu : <i>tert</i> -butyl
GNR : Graphene Nanoribbon	h : Constante de Planck
$\vec{\mu}_e$: Moment dipolaire de transition électrique	N_A : Nombre d'Avogadro
$\vec{\mu}_m$: Moment dipolaire de transition magnétique	R : Constante des gaz parfaits
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital	DMF : <i>N,N</i> -diméthylformamide
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Ac : Groupement Acétyle
ISC : Intersystem crossing	TFA : acide trifluoroacétique
Φ_f : Rendement quantique de fluorescence	THF : Tetrahydrofurane
HBC : Hexabenzocoronène	TOF : Time of Flight
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry	UV : Ultraviolet
ee : excès énantiomérique	quant. : quantitatif
λ : Longueur d'onde (nm)	ppm : partie par million
$[\alpha]_{\lambda}^T$: Pouvoir rotatoire spécifique à une longueur d'onde λ et à une température T donnée	ε : coefficient d'absorption molaire
M : Masse molaire (g.mol ⁻¹)	J : constante de couplage
$[\phi]_{\lambda}^T$: Pouvoir rotatoire molaire à une longueur d'onde λ et à une température T	Fc : Ferrocène
ECD : Electronic Circular Dichroism	$E_{ox/red}$: Potentiel d'oxydation/réduction
VCD : Vibrational Circular Dichroism	Ar : Aryl
g_{abs} : facteur de dissymétrie en absorption	et coll. : et collaborateurs
g_{lum} : facteur de dissymétrie en luminescence	et al. : <i>et alii</i>
g_{EL} : facteur de dissymétrie en électroluminescence	acac : acétylacétonate
T_c : Température de coalescence	CP-OLED : Dispositif Électroluminescent Organique de Lumière circulairement polarisée.
	HR : haute résolution
	DFT : Density Functionnal Theory

AVANT-PROPOS

Le développement de molécules non-planes dérivées du graphène suscite un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. En effet, ces composés pourraient trouver leurs places dans des domaines d'applications très divers grâce à la richesse de leurs propriétés (optique, électronique, mécanique). En particulier, lorsque la déformation d'un composé polyaromatique introduit une chiralité (souvent hélicoïdale), de nouvelles propriétés peuvent émerger, ouvrant les portes à de nombreuses applications (dispositifs émetteurs de lumière chirale, détecteurs, machines moléculaires, catalyse asymétrique, ...).

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques hautement fonctionnalisables dont les propriétés optiques et électroniques sont remarquables et très documentées. En s'inspirant de la chimie des surfaces aromatiques et de l'expertise du laboratoire sur la synthèse de macrocycles, nous nous sommes proposé d'introduire une porphyrine au sein d'un système hélicoïdal et d'étudier les propriétés optiques et chiroptiques qui pourraient en résulter.

Ce travail s'organise autour de deux axes principaux : le premier consiste à tirer profit du phénomène d'atropisométrie des substituants aryles *meso* et d'une cyclisation intramoléculaire pour induire une chiralité hélicoïdale. Le second axe repose sur le couplage entre une porphyrine et une entité hélicénique afin de déterminer dans quelle mesure la chiralité de l'hélice affecte les propriétés du macrocycle.

Après un chapitre introductif présentant les principes nécessaires à la bonne compréhension du sujet, le chapitre I traitera de la synthèse de porphyrines hélicoïdales et des impacts respectifs de la nature de l'ion métallique central et de la présence de groupements encombrants sur la vitesse de racémisation des hélices. Les chapitres II et III présenteront les différentes stratégies suivies pour coupler une porphyrine à un hélicène et le chapitre IV aura pour objet l'étude de certains hélicènes obtenus lors des chapitres précédents.

CHAPITRE INTRODUCTION

I	Déformation d'hydrocarbures polyaromatiques (PAHs)	8
I.1	Déformations de modèles simples : les twistacènes	8
I.2	Introduction de cycles à n atomes ($n \neq 6$)	11
I.3	Introduction de motifs hélicoïdaux	14
II	Généralités sur les hélicènes	15
II.1	Définition et nomenclature	15
II.2	Méthodes de synthèse	16
II.3	Configuration et cinétique	17
II.4	Propriétés optiques et chiroptiques.....	18
III	Bilan sur la distortion des PAHs et introduction au travail de thèse.....	22
IV	Généralités sur les porphyrines.....	23
IV.1	Structure et nomenclature des porphyrines	23
IV.2	Propriétés spectroscopiques.....	24
IV.3	Propriétés d'oxydo-réduction	25
IV.4	Conformation des porphyrines	26
IV.5	Porphyrinoïdes et chiralité.....	28

I Déformation d'hydrocarbures polyaromatiques (PAHs)

Le graphène (monocouche d'atomes de carbone hybridés sp^2 et organisés en hexagones) est une forme allotrope du carbone qui fait l'objet de nombreuses recherches pour des applications dans des domaines variés (capteurs,¹ médecine,¹ batteries,² matériaux composites,³ ...). Malgré la périodicité de cette organisation, le graphène peut contenir des défauts comme la présence de cycles à cinq ou sept atomes. L'introduction de ces défauts entraîne des déviations des atomes hors du plan qui ont un impact important sur la solubilité de ces composés, leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Ceci peut conduire à des entités chirales et de nouvelles propriétés utiles dans des domaines comme l'optique non-linéaire (ORD, CD, CPL),⁴⁻⁵ la nanomécanique⁶⁻⁷ ou les applications en spintronique⁸. A l'échelle atomique, le graphène représente un plan infini sur lequel sont organisés des atomes de carbone, ce qui rend difficile le contrôle des modifications structurales. Pour remédier à ce problème, les relations « structures-propriétés » des dérivés du graphène sont étudiées en utilisant des fragments de petites tailles comme les hydrocarbures polyaromatiques (PAHs = **P**olycyclic **A**romatic **H**ydro-carbons) ou les nanorubans de graphène (GNRs = **G**raphene **N**ano**R**ibbons).

I.1 Déformations de modèles simples : les twistacènes

Les acènes sont une famille de PAHs issus d'un enchainement linéaire de plusieurs noyaux benzéniques. La simplicité de leurs structures en fait certainement les modèles les plus simples puisqu'ils peuvent être considérés comme un graphène à une dimension (Figure 1). Lorsqu'ils sont non-substitués, les acènes sont plans. Cependant, l'introduction de substituants sur leurs positions latérales crée une gêne stérique qui peut provoquer une torsion, modifiant ainsi leurs propriétés physico-chimiques et les rendant chiraux. En 2006, le groupe de R. A. Pascal décrit le composé **1**, un pentacène fortement torsadé dont l'angle dièdre entre les cycles terminaux atteint 144° . Pour nommer ces acènes déformés, R. A. Pascal a introduit le terme « twistacènes », issu de la contraction de l'expression anglaise « twisted acenes ».⁹ Dans la majorité des cas, les barrières de rotation des twistacènes sont faibles et l'inversion rapide de leurs conformations en solution empêche la séparation de leurs énantiomères.

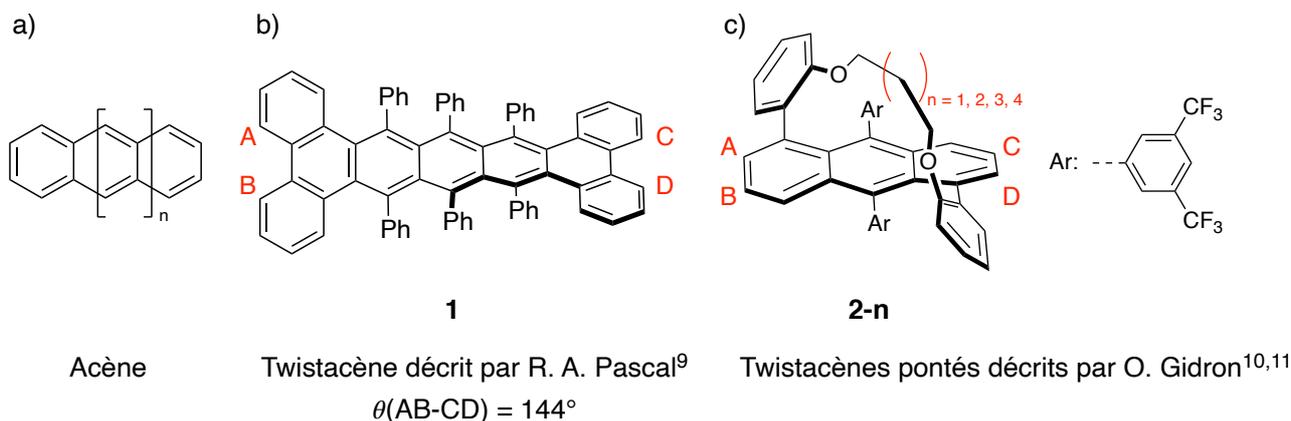


Figure 1. a) modèle d'un acène simple, b) twistacène décrit par Pascal **1** et c) modèle de twistacène ponté décrit par le groupe de O. Gidron.^{10,11}

En 2019, O. Gidron et ses collaborateurs dérivent une série de twistacènes (**2-n**) (Figure 1) dont les conformations sont imposées par un lien intramoléculaire de longueur variable ($n = 1, 2, 3, 4$) (Tableau 1).^{10,11} Le degré de déformation de ces acènes est directement relié à la longueur du lien utilisé et l'étude de ces composés a permis d'avoir un aperçu de l'impact de la torsion sur les propriétés physico-chimiques d'un PAH.¹⁰⁻¹¹

n	4	3	2	1
θ (°)	22°	34°	40°	43°
λ (nm)	374	378	395	400

Tableau 1. Récapitulatif de la torsion des twistacènes selon la valeur de n.

◇ Impact sur l'écart HOMO-LUMO

A mesure que la torsion augmente, l'écart HOMO-LUMO subit une légère diminution. D'après des calculs théoriques, ce phénomène pourrait-être expliqué par une rehybridation des orbitales provoquée par la torsion de l'acène. Cette observation est confortée par les spectres d'absorption électronique de ces composés qui subissent un déplacement bathochrome des bandes d'absorption avec l'augmentation de la torsion (de $n = 4$ à $n = 1$) (Tableau 1).

◇ Impact sur les propriétés d'émission

L'augmentation de la torsion entraîne une diminution du rendement quantique de fluorescence Φ_f et une augmentation de la constante de désactivation non-radiative k_{nr} . Même si l'explication de ce phénomène n'a pas été totalement établie, des études parallèles menées sur d'autres substrats ont mis en évidence une corrélation entre la torsion et l'efficacité de la conversion inter-système (ISC).¹² Le passage à l'état triplet serait donc une explication possible aux variations de Φ_f et de k_{nr} .

◇ Propriétés chiroptiques

Une fois leurs conformations bloquées, les énantiomères de ces twistacènes ont été séparés et leurs propriétés chiroptiques (dichroïsme circulaire) ont pu être étudiées. L'augmentation de la torsion se traduit par une augmentation importante des valeurs de $|\Delta\varepsilon|$. Des études théoriques suggèrent que cette augmentation est due à l'alignement des moments dipolaires de transitions électriques $\vec{\mu}_e$ et magnétiques $\vec{\mu}_m$ avec la torsion, accompagnée d'une augmentation de l'intensité de $\vec{\mu}_m$ de 500 %. Par définition, la réponse obtenue en dichroïsme circulaire est fonction de la force rotatoire R :

$$R = |\mu_m| |\mu_e| \cos \theta$$

Où θ représente l'angle entre les deux moments dipolaires de transition. L'alignement des moments dipolaires de transition et l'augmentation de $|\mu_m|$ mènent donc tous les deux à l'augmentation de l'intensité de la réponse chiroptique.

◇ Délocalisation électronique

Des études menées par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont révélé que pour les modèles étudiés (radicaux cations associés aux twistacènes (**2-n**)), la délocalisation électronique varie peu quand la torsion de l'acène n'excède pas 40° (13° de torsion par noyau benzénique). Une fois cette valeur dépassée, la localisation des électrons sur les positions A, B, C, D diminue fortement (Figure 1.c). Le contrôle du degré de torsion peut donc permettre de contrôler la répartition de la densité électronique.

Grâce à ces études, les auteurs ont montré que la torsion est un véritable outil pour contrôler les propriétés physico-chimique des composés polyaromatiques. Les études menées sur ces dérivés d'acènes ne permettent évidemment pas de dresser une liste exhaustive de toutes les propriétés affectées par la torsion, mais elles ouvrent la voie à l'élaboration de PAHs dont les structures seraient adaptées à des applications ciblées.

I.2 Introduction de cycles à n atomes (n ≠ 6)

Afin d'induire des déviations hors du plan, une technique couramment utilisée est l'introduction d'un ou plusieurs cycle(s) non-aromatique(s). Un exemple typique est le corannulène, qui correspond à un cyclopentane fusionné à cinq noyaux benzéniques, eux-mêmes fusionnés entre eux. Contrairement à son analogue coronène qui est plan, la petite taille du cyclopentane induit une déformation de la molécule qui adopte une forme concave. Par ailleurs, cette déformation confère au corannulène la possibilité de former des complexes « hôte-invité » avec les fullerènes, des PAHs sphériques eux-mêmes formés par des sous-unités corannulène (Figure 2).¹³

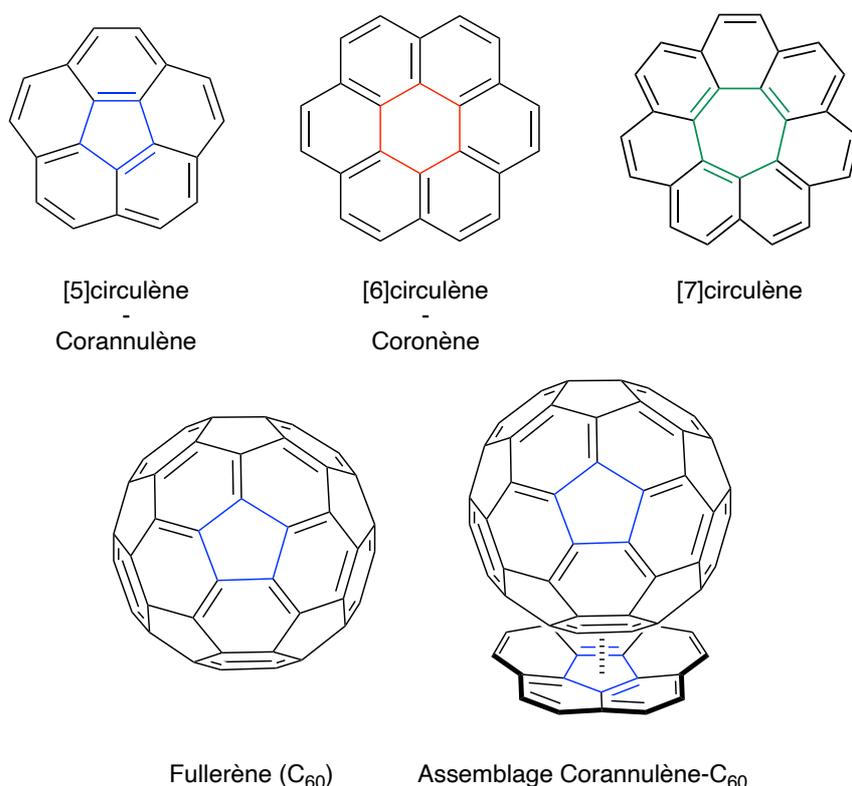


Figure 2. Exemples de PAHs contenant des cycles à cinq, six et sept atomes.

Les déviations hors du plan des PAHs mènent souvent à des architectures singulières (et magnifiques aux yeux d'un chimiste de synthèse).

En 2013, le groupe de K. Itami a décrit un dérivé de nanographène **3**, composé de 26 cycles fusionnés entre eux, dont six possèdent un nombre impair d'atomes (cinq heptagones, et un pentagone, soit 23 % de cycles « défectueux ») (Figure 3).¹⁴ Le composé **3** a été obtenu selon trois méthodes de synthèses différentes à partir du corannulène dont la synthèse a elle-même été décrite à l'échelle du kilogramme par le groupe de J. S. Siegel.¹⁵

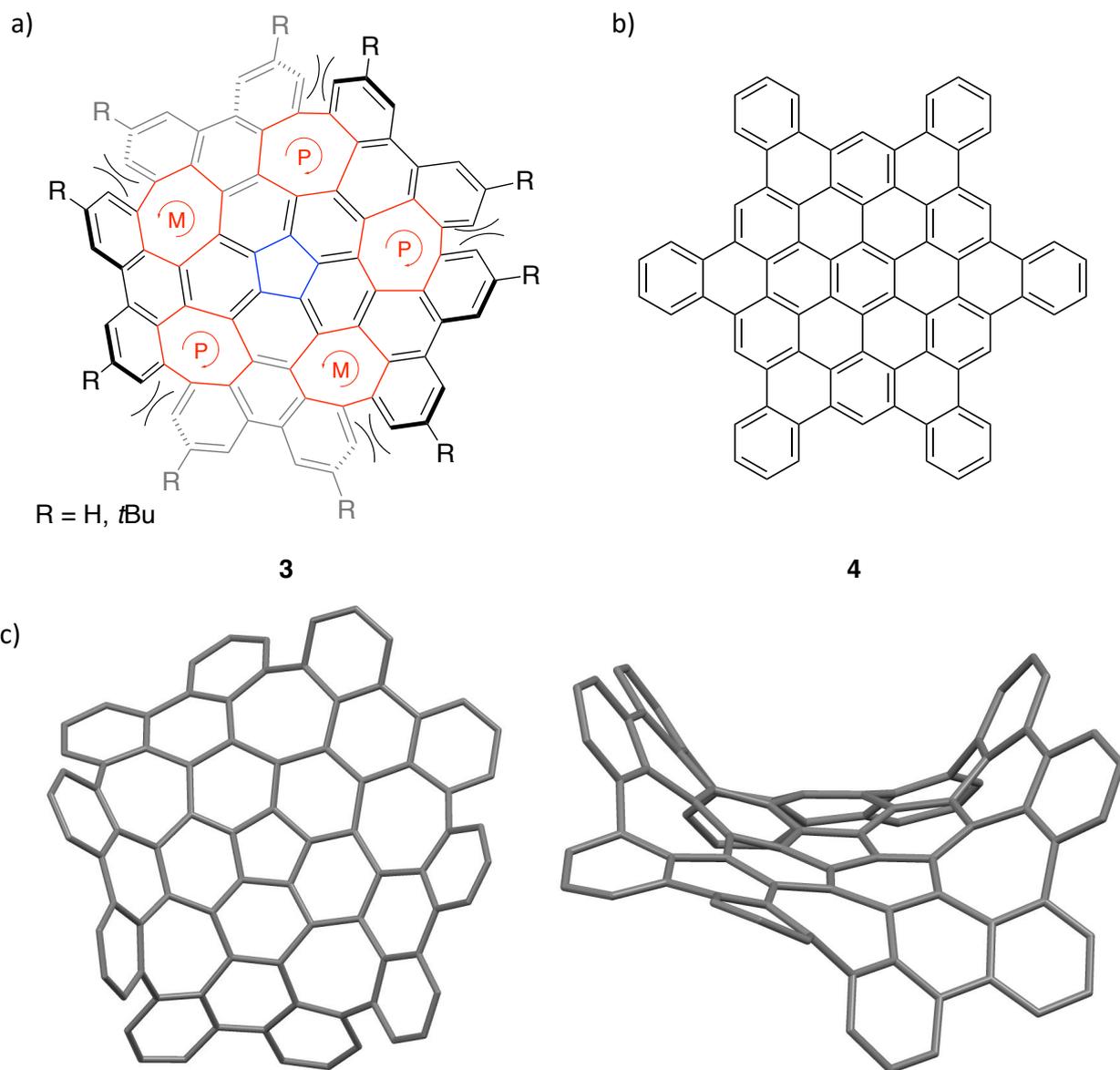


Figure 3. a) Molécule déformée décrite par Itami et coll. **3**,¹⁴ b) **4** analogue plan de **3** et c) Structure de **3** obtenue par diffraction des rayons X et observée de deux points de vue différents. Les atomes d'hydrogènes et les groupements R ont été omis pour plus de clarté.

Parmi les méthodes proposées, la plus longue requiert trois étapes de synthèse pour un rendement global de 33%.¹⁴ Contrairement au cas du composé plan de référence **4**, **3** est soluble dans la plupart des solvants organiques grâce à ses nombreuses déformations. Expérimentalement, trois processus de réduction monoélectroniques sont observés à des potentiels $E_{red1} = -1,59$ V, $E_{red2} = -2,02$ V et $E_{red3} = -2,31$ V, et deux processus d'oxydation monoélectroniques à $E_{ox1} = + 0,63$ V et $E_{ox2} = + 0,97$ V (potentiels mesurés par rapport au couple Fc^+/Fc). Le rendement quantique de fluorescence de **3** est de $\Phi_f = 26\%$, alors qu'aucune émission n'est détectée pour **4**. Enfin, les auteurs ont montré que malgré l'hélicité imposée autour des heptagones la vitesse de racémisation en solution est assez rapide pour considérer l'espèce comme globalement achirale. Le composé **3** est donc un dérivé de graphène extrêmement complexe et relativement facile d'accès. Ses nombreuses

déformations le rendent soluble dans les solvants organiques usuels et donnent accès à des propriétés optiques et redox très intéressantes. **3** illustre donc parfaitement l'intérêt porté à la déformation des PAHs pour leurs applications potentielles.

En 2018, le groupe de N. Martin utilise la réaction de Scholl pour étendre l'aromaticité d'un corannulène en le fusionnant avec un motif hexabenzocoronène (Figure 4).¹⁹ Cette réaction de cyclodéhydrogénation est très utilisée dans le domaine car elle permet de lier deux positions proches en réduisant la gêne stérique du système. Pour réaliser cette réaction, différents oxydants ont prouvé leur efficacité (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, AlCl_3 , MoCl_5 , PIFA, DDQ, chlorure de pyridinium, ...) mais lorsque le système le permet, des différences de sélectivité peuvent être observées selon le réactif employé.^{20,21} C'est en particulier le cas dans ce travail, puisque la réaction mène au produit **6** lorsque l'oxydant utilisé est FeCl_3 et à **7** en présence de DDQ en milieu acide (Figure 4).

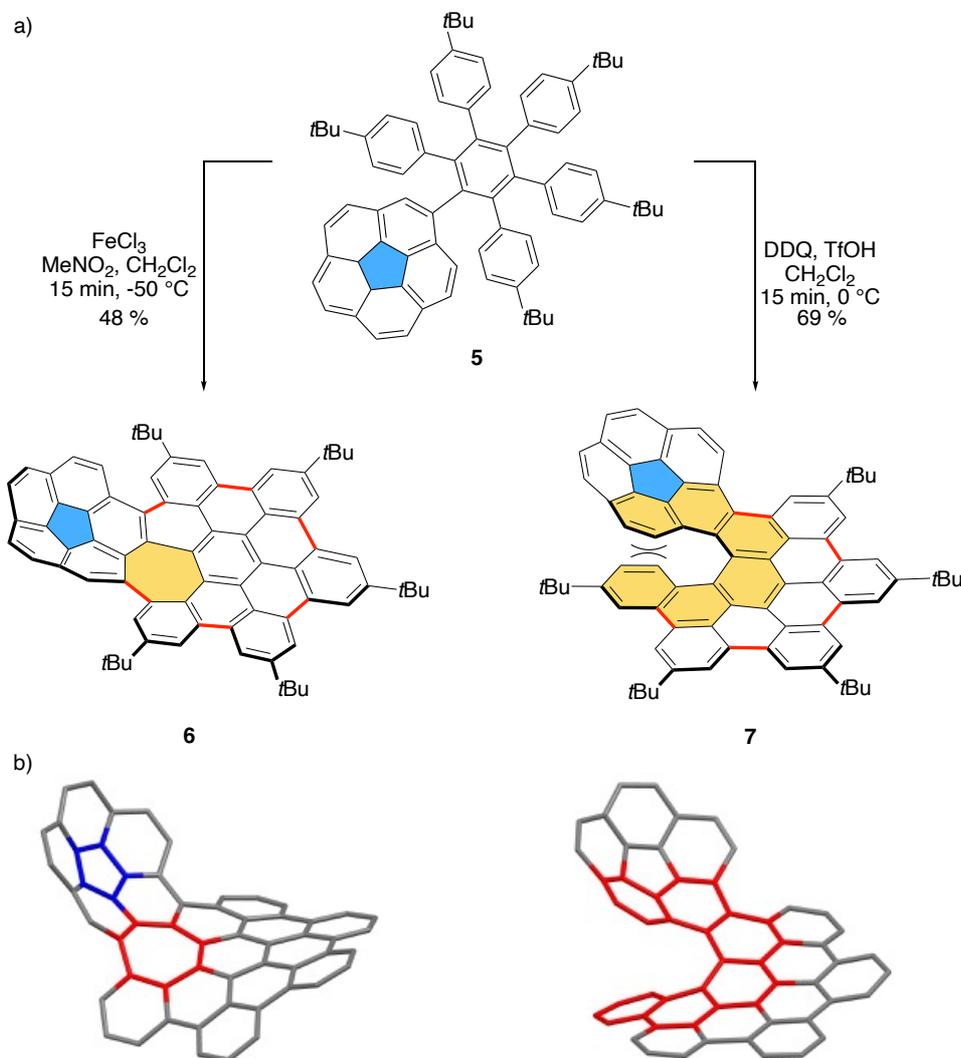


Figure 4. a) Réactions de Scholl menées dans différentes conditions pour former **6** et **7** et b) structures obtenues par diffraction des rayons X de **6** et **7**, les protons et les groupements *tert*-butyles ont été omis pour plus de clarté.

Le composé **6** est obtenu après six réactions de cyclodéhydrogénation successives au cours desquelles se forment cinq hexagones et un heptagone (en jaune) alors que **7** est issu de cinq réactions de cyclodéhydrogénation (liaisons rouges) qui ne forment que des hexagones. Dans ce dernier cas, la réaction mène à la formation d'un fragment hélicoïdal appelé [6]hélécène qui rend la molécule chirale (**7**, en jaune). Au même titre que **3** (Figure 3), **6** et **7** adoptent des conformations très déformées (Figure 4), leurs propriétés optiques sont également très affectées par les déformations puisque des rendements quantiques de fluorescence de 50 % et 25 % pour **6** et **7** ont été mesurés, contre 5,8 % pour le composé plan de référence (HBC).

A partir d'un même précurseur **5**, les auteurs sont donc parvenus à obtenir deux PAHs déformés avec des conformations très différentes. La présence d'un pentagone et d'un heptagone impose la conformation de **6** alors que la conformation de **7** est à la fois imposée par un pentagone et par la présence d'un hélécène qui rend le composé chiral.

I.3 Introduction de motifs hélicoïdaux

A l'issue d'une collaboration entre les groupes de J. Crassous et N. Martin, un exemple marquant a été publié en 2018 et consiste à la synthèse d'un [10]hélécène dont les deux extrémités sont fusionnées à un hexabenzocoronène (HBC) **8** (Figure 5).²²

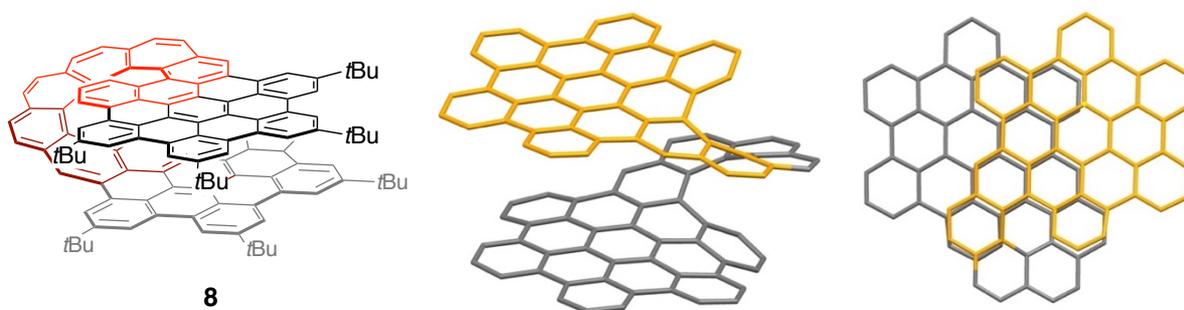


Figure 5. Dimère d'hexabenzocoronènes préparés par les groupes de J. Crassous et N. Martín.²² Les atomes d'hydrogène et les groupements *tert*-butyles ont été omis pour plus de clarté.

Ici, l'enroulement de l'hélécène permet l'empilement partiel des unités HBCs dont les deux surfaces aromatiques sont espacées d'une distance de l'ordre de 3,6 Å, caractéristique des interactions π . La synthèse de **8** a été menée à partir d'un hélécène énantiopur et a été obtenue avec un rendement global de 16 % et 93 % d'excès énantiomérique.

II Généralités sur les hélicènes

II.1 Définition et nomenclature

Par définition, les [n]hélicènes représentent une famille d'hydrocarbures polycycliques obtenus par la fusion en *ortho* de n noyaux aromatiques. Le système π -conjugué de la molécule est donc étendu à travers tous les cycles aromatiques. Malgré la tendance des composés aromatiques à être plans, les contraintes stériques dues à l'enroulement des hélicènes provoque une déformation de leurs squelettes, menant à la formation de deux hélices aux sens d'enroulement droite et gauche et de configurations respectives P et M (Figure 6).

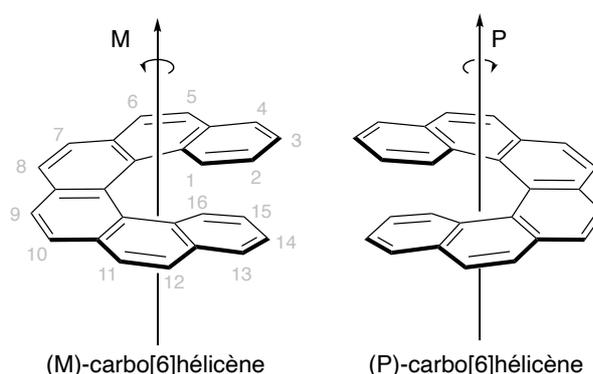


Figure 6. Représentation des deux énantiomères du [6]hélicène.

Contrairement aux composés polyaromatiques plans, la déformation des hélicènes a tendance à défavoriser l'agrégation intermoléculaire ce qui augmente considérablement leur solubilité en milieu organique. Rigoureusement, la nomenclature IUPAC définit les hélicènes pour $n \geq 5$, même si des travaux commencent à utiliser le terme « [4]hélicène » par abus de langage, ou pour désigner des dérivés benzo[*c*]phénanthrène substitués dont le dédoublement est rendu possible à température ambiante.²³⁻²⁴ Dans ce manuscrit, le terme [4]hélicène sera également utilisé pour faciliter la description des composés.

Historiquement, les premiers hélicènes ont été synthétisés en 1903 par J. Meisenheimer et K. Witte par la réaction de réduction du 2-nitronaphtalène.²⁵ Pendant la cinquantaine d'année qui a suivi, les études sur ce type de composé sont restées rares. En 1955, le groupe de M.S. Newman parvient à séparer les énantiomères du [6]hélicène (appelé à l'époque phénantro-[3,4-*c*]phénanthrène) grâce à la cristallisation sélective d'un diastéréoisomère formé par l'ajout d'un additif chiral.²⁶ Cette avancée conséquente dans la chimie des hélicènes a permis d'introduire et de généraliser l'étude des propriétés chiroptiques des composés énantiopurs.²⁷ De nos jours, la séparation d'énantiomères est souvent menée par la chromatographie sur phase stationnaire chirale qui se base sur la formation de « complexes diastéréoisomères » entre les énantiomères à séparer et la surface chirale.

II.2 Méthodes de synthèse

Parmi les différentes voies de synthèse permettant la formation d'hélicènes, certaines stratégies se sont généralisées. La première méthode, qui est probablement la plus utilisée, consiste en la photocyclisation de dérivés stilbéniques **9** (Figure 7).

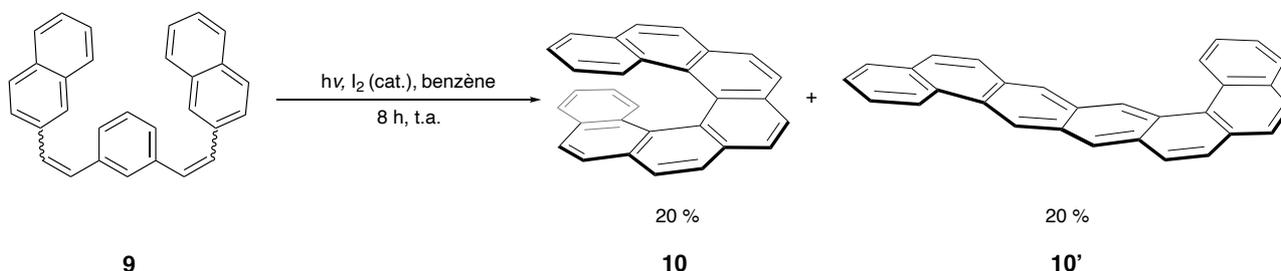


Figure 7. Réaction de photocyclisation du dérivé stilbénique **9**.

Initialement décrite par le groupe de R. H. Martin en 1967 avec la synthèse du [7]hélicène **10**, cette méthode est attrayante grâce à sa facilité de mise en place, ainsi qu'à la facilité de préparation de dérivés stilbéniques (réaction de Wittig déjà connue à l'époque, réaction de Heck développée au début des années 1970²⁸).

La seconde voie de synthèse tire profit d'une réaction de Diels-Alder. Développée par le groupe de T. J. Katz, l'application de cette réaction au styrène **11** a, entre autres, permis l'accès à l'hélicène **12** portant des fonctions quinones (Figure 8).²⁹

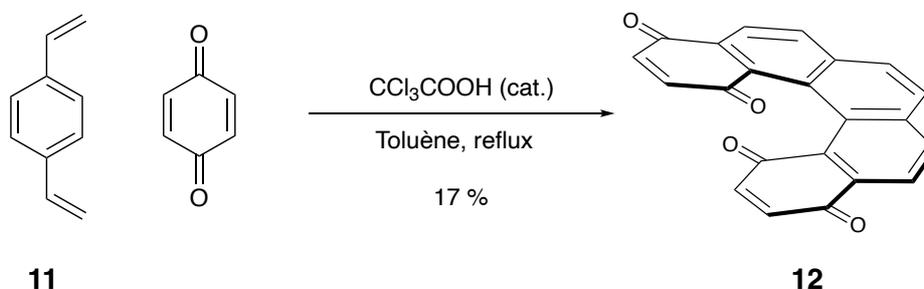


Figure 8. Synthèse d'un [5]hélicène par une double réaction de Diels-Alder.

La dernière voie de synthèse communément utilisée met en jeu des réactions de cycloisomérisation (souvent [2+2+2]) catalysées par des métaux (souvent Ni (0),³⁰ Co (I),³⁰ Rh (I),³¹ Au(I))³². L'avantage majeur d'une approche basée sur l'utilisation de complexes métalliques est la possibilité d'effectuer une synthèse énantiosélective à l'aide de catalyseurs chiraux.³¹

En 2015, le groupe de I. Stary décrit la synthèse énantiosélective du [6]hélicène **15** avec un excès énantiomérique $ee > 99\%$. L'approche suivie consiste à contrôler la configuration de l'hélicénoïde **14** grâce à la gêne stérique portée par un centre stéréogène en position 9 (Figure 9).³³

D'autres méthodes de synthèse comme l'utilisation de la réaction de Friedel-Craft ou de réactions pallado-catalysées ont été décrites,³⁴⁻³⁵ mais ne seront pas détaillées ici. Pour rappel, dans le cas des dérivés de nanographènes, la réaction de Scholl présentée dans la partie précédente est probablement la réaction la plus utilisée pour former des motifs hélicéniques.¹⁷

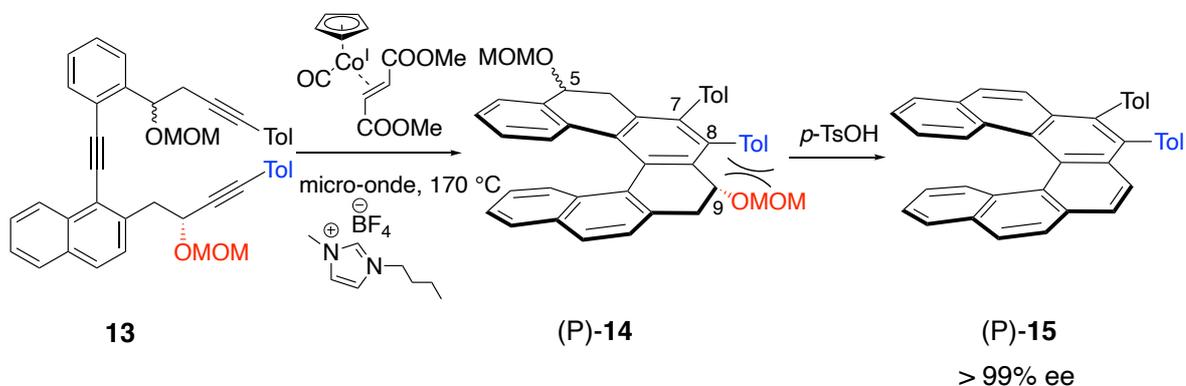


Figure 9. Synthèse énantiosélective d'hélicène développée par le groupe de I. Stary.³³

II.3 Configuration et cinétique

Pour une molécule possédant un carbone stéréogène, le passage d'une configuration à l'autre nécessite la rupture d'une liaison covalente. En d'autres termes, la molécule doit perdre son intégrité chimique pour passer d'une forme à l'autre. Dans le cas de la chiralité hélicoïdale, une molécule peut être convertie en son énantiomère à l'issue d'une déformation. Cette inversion nécessite de franchir une barrière énergétique plus ou moins élevée selon la nature de la molécule.

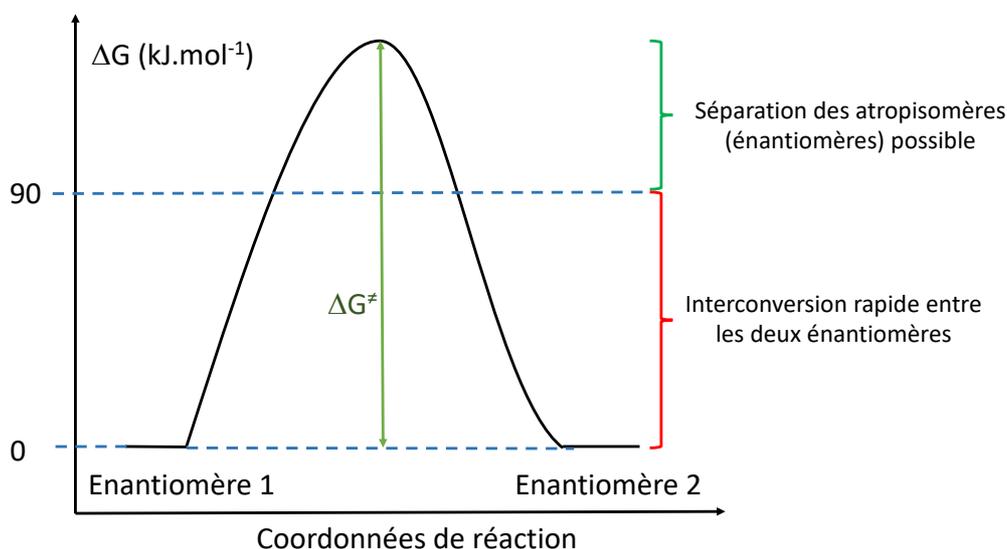


Figure 10. Profil énergétique simplifié du processus d'isomérisation.

Si elle est faible dans les conditions considérées, l'interconversion des énantiomères est rapide et l'espèce peut être considérée comme globalement achirale. A l'inverse, si cette barrière énergétique est suffisamment élevée (de l'ordre de 90 kJ.mol^{-1}), les deux énantiomères peuvent être séparés, on parle alors d'atropisomères (Figure 10).

L'existence d'une barrière énergétique entre les deux énantiomères indique que la conservation de la configuration est nécessairement soumise à une dépendance temporelle (Loi d'Arrhenius).

$$k = Ae^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Où k est la constante de vitesse de l'interconversion, A (en s^{-1}) est le facteur de fréquence, considéré constant pour une température T (en K) donnée, R (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et ΔG^\ddagger (en $kJ.mol^{-1}$) est la barrière énergétique entre les deux énantiomères. D'après cette expression, la constante de vitesse associée à la racémisation n'est jamais nulle (pour $T \neq 0$ K), un atropisomère ne peut donc être considéré comme « stable » que si l'on peut négliger sa vitesse d'inversion dans les conditions dans lesquelles on le place (temps, solvant, température, ...). Pour cette raison, la stabilité des atropisomères est définie par la valeur de leur barrière énergétique ΔG^\ddagger ($kJ.mol^{-1}$), et/ou par leur temps de demi-vie $t_{1/2}$ dans un ensemble de conditions donné. Dans le cas des hélicènes, ces valeurs sont très dépendantes du nombre de cycles fusionnés n , et de la substitution (en particulier en position 1) (Figure 11). A titre indicatif, une barrière énergétique $\Delta G^\ddagger = 93$ $kJ.mol^{-1}$ correspond à un temps de demi-vie d'environ 1000 s.³⁶

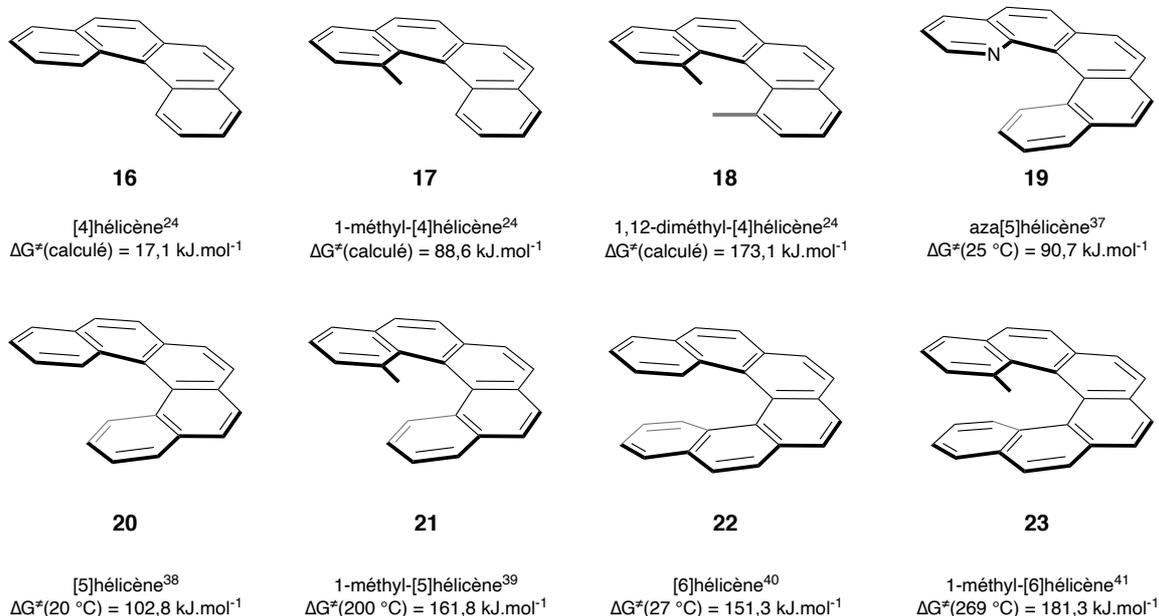


Figure 11. Exemples d'hélicènes et barrières de racémisation associées.

II.4 Propriétés optiques et chiroptiques

Pour un noyau benzénique simple, les transitions $\pi-\pi^*$ ont lieu dans le domaine UV. Dans le cas des hélicènes, l'extension de l'aromaticité provoque un déplacement bathochrome des bandes

d'absorption (250-400 nm), donnant ainsi la couleur jaune caractéristique des hélicènes. La chiralité inhérente des hélicènes (et donc du chromophore) leur confère des propriétés chiroptiques remarquables (pouvoir rotatoire,⁴⁰ activités en dichroïsme circulaire⁴² et émission de lumière circulairement polarisée⁴³)

II.4.1 Pouvoir rotatoire

Par définition, le pouvoir rotatoire spécifique (noté $[\alpha]_{\lambda}^T$ et exprimé en $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$) est la capacité d'une espèce chirale à dévier d'un angle α le plan de propagation d'un rayonnement lumineux polarisé linéairement. Deux énantiomères partagent une même valeur de $|[\alpha]_{\lambda}^T|$ avec des signes opposés. On attribue aux énantiomères les signes (+) et (-), si le plan de propagation du rayonnement est respectivement dévié vers la droite (l'espèce est alors dite dextrogyre), ou la gauche (dite lévogyre). Expérimentalement, le pouvoir rotatoire d'une solution contenant une espèce chirale est donné par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C$$

Où $[\alpha]_{\lambda}^T$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'énantiomère à la longueur d'onde λ et à la température T, l la longueur de la solution traversée (en dm) et C la concentration massique de l'espèce en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Dans cette expression, on s'aperçoit que le pouvoir rotatoire dépend de la masse de l'énantiomère utilisée (et donc de sa masse molaire). Afin de rendre les comparaisons possibles entre différentes espèces, le pouvoir rotatoire molaire a été introduit et s'obtient par la relation suivante :

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

Où $[\phi]_{\lambda}^T$ (en $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) désigne le pouvoir rotatoire molaire et M la masse molaire de l'espèce (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A titre d'exemple, le tableau 2 regroupe les pouvoirs rotatoires molaires de différents hélicènes, ainsi que d'autres molécules chirales pour comparaison.

Espèce chirale	Pouvoir rotatoire molaire $[\phi]_{\lambda}^T$ (deg.dm ⁻¹ .mol ⁻¹ .cm ³)	Concentration (g/100 mL)
1 (Pentacène décrit par R.A. Pascal)	±69500 (EtOH)	0,00669
(+)-[6]hélécène (22)	+11900 (CHCl ₃)	0,098
(+)-[7]hélécène	+22300 (CHCl ₃)	0,060
(+)-[8]hélécène	+30600 (CHCl ₃)	0,043
(+)-alanine	+2,15 (H ₂ O)	100
β-D-glucose	+94,1 (H ₂ O)	1

Tableau 2. Récapitulatif des valeurs de pouvoir rotatoire spécifique de quelques espèces chirales.

D'après le tableau 2, on s'aperçoit que les espèces dont la structure aromatique est déformée présentent des valeurs de $[\phi]_{\lambda}^T$ bien plus élevées que celles des espèces rendues chirales par la présence d'un centre stéréogène ((+)-alanine et β-D-glucose). Dans le cas des [n]hélécènes, le pouvoir rotatoire molaire semble augmenter rapidement avec le nombre de cycles fusionnés n.

II.4.2 Dichroïsme circulaire (Circular Dichroism, CD)

Selon la nature de la lumière, n'importe quel rayonnement peut être considéré comme la somme de rayonnements de polarisation circulaires opposées (gauche (L) et droite (R)). La propriété de dichroïsme circulaire vient de la capacité d'une espèce chirale à avoir une absorption préférentielle pour l'une de ces polarisations ($\epsilon_R(\lambda) \neq \epsilon_L(\lambda)$). Le phénomène de dichroïsme circulaire s'observe généralement en absorption dans le domaine UV/vis, on parle alors de dichroïsme circulaire électronique (ECD) mais son utilisation dans le domaine infrarouge se démocratise, on parle alors de dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD).

De manière générale, l'étude du dichroïsme circulaire revient à mesurer :

$$f(\lambda) = \Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_L(\lambda) - \epsilon_R(\lambda)$$

Où $\epsilon(\lambda)$ sont les coefficients d'extinction molaires associées aux lumières polarisées gauches (L pour « left ») et droite (R pour « right ») à une longueur d'onde λ (en nm). Puisque les valeurs de $\epsilon_L(\lambda)$ et $\epsilon_R(\lambda)$ sont spécifiques à la molécule étudiée, le terme « g_{abs} » a été introduit pour permettre de quantifier la dissymétrie de l'absorption et rendre ainsi possible la comparaison des réponses CD de différentes espèces.

$$g_{\text{abs}} = 2 \left(\frac{\epsilon_L(\lambda) - \epsilon_R(\lambda)}{\epsilon_L(\lambda) + \epsilon_R(\lambda)} \right) = \frac{\Delta\epsilon(\lambda)}{\epsilon(\lambda)}$$

D'après son expression, les valeurs de g_{abs} sont comprises entre -2 et +2 et sont indépendantes de la nature de la transition. De même que pour les pouvoirs rotatoires (molaires et spécifiques), deux énantiomères montrent des spectres de dichroïsme circulaires de même intensité mais de signes opposés (Figure 12).

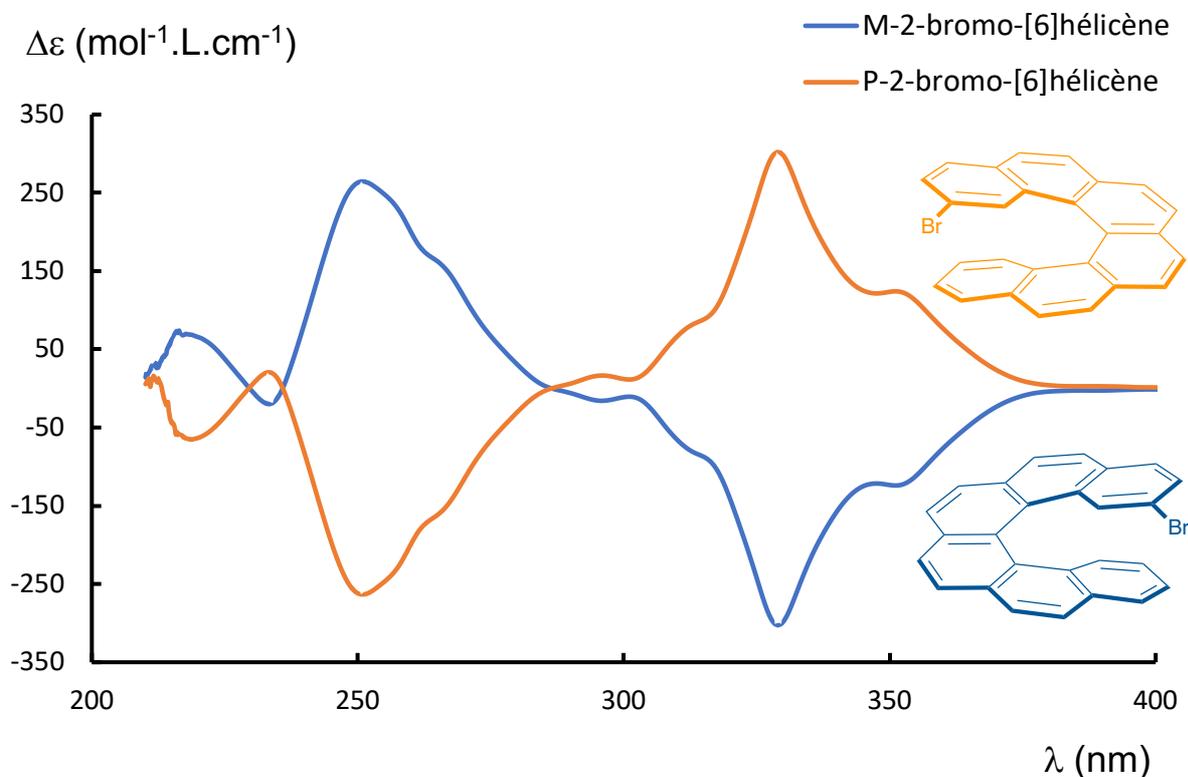


Figure 12. Spectres CD des deux énantiomères du 2-bromo-[6]hélécène préparés selon la méthode de J. Sykora (Acetonitrile, $1,55 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$).⁴⁴

Le spectre CD du 2-bromo-[6]hélécène ci-dessus (Figure 12) montre le motif caractéristique des hélécènes avec deux bandes d'absorption intenses et de signes opposés ($|\Delta\epsilon| = 100\text{-}300$ mol $^{-1}$.L.cm $^{-1}$) entre 250 et 350 nm. Une étude menée sur de nombreux substrats a permis d'établir une règle empirique reliant le spectre CD d'un hélécène à sa configuration. Pour des longueurs d'ondes décroissantes, l'enchaînement d'une bande positive puis d'une bande négative correspond à un hélécène de configuration P, et inversement pour l'énantiomère M.²⁷

II.4.3 Luminescence circulairement polarisée (Circularly Polarized Luminescence, CPL)

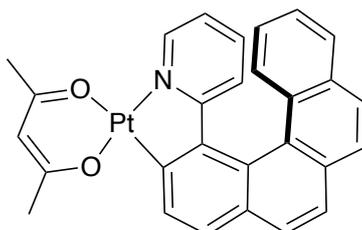
Après avoir absorbé un photon, une molécule se retrouve dans un état excité. Parmi les processus de désactivation permettant le retour à l'état fondamental, la luminescence correspond à la relaxation par l'émission d'un photon. Pour les mêmes raisons que le dichroïsme circulaire en absorption, les photons émis par une molécule chirale peuvent être préférentiellement polarisés

vers la gauche ou vers la droite, c'est la luminescence circulairement polarisée (Circularly Polarized Luminescence, CPL).

Afin de quantifier la dissymétrie de l'émission, un terme analogue à g_{abs} , g_{lum} a été défini tel que :

$$g_{\text{lum}} = 2 \left(\frac{I_L(\lambda) - I_R(\lambda)}{I_L(\lambda) + I_R(\lambda)} \right) = \frac{\Delta I(\lambda)}{I(\lambda)}$$

Où $I_{L,R}(\lambda)$ correspond aux intensités des lumières polarisées gauches (L) et droite (R). Là encore, g_{lum} est compris entre -2 et +2, chacun de ces extrêmes correspondant à une lumière totalement polarisée et 0 correspondant à une lumière non-circulairement polarisée. En général, les petites molécules organiques ont des valeurs de g_{lum} faibles (10^{-4} - 10^{-3}), mais certains exemples parviennent à atteindre des valeurs proches de $g_{\text{lum}} = 10^{-2}$. Par exemple, le platinahélicène **24** a été intégré à une cellule CP-OLED (Circularly Polarised Organic Light-Emitting Diode) par le groupe de M. Fuchter et montre une valeur $g_{\text{EL}} = 1,2 \times 10^{-2}$ (facteur de dissymétrie en électroluminescence) (Figure 13).⁴⁵



24

Figure 13. Exemple de platinahélicène incorporé dans un système CP-OLED.

III Bilan sur la distortion des PAHs et introduction au travail de thèse

Dans le but de former des matériaux moléculaires fonctionnels, de nombreuses modifications comme l'introduction de cycles à 5, 7 atomes, ou la formation de motifs hélicoïdaux ont été apportées aux dérivés de nanographène. En particulier, l'incorporation de motifs chiraux comme les hélicènes est un moyen de moduler les propriétés présentes (optique, redox, solubilité), et d'en faire émerger de nouvelles (ORD, CD, CPL).

Au cours de ce travail de thèse et en se basant sur l'expertise du laboratoire sur la chimie des porphyrines, nous considérerons que les surfaces aromatiques décrites par ces macrocycles sont des fragments de graphène enrichis en atomes d'azote. Étant donné la valeur ajoutée que peut

représenter la déformation d'une surface aromatique, nous avons essayé d'intégrer ces macrocycles dans une structure hélicoïdale.

Dans la suite de cette introduction, nous allons tout d'abord énoncer certaines généralités sur les porphyrines qui semblent fondamentales pour la bonne compréhension de ce travail. Dans un second temps, nous présenterons certains exemples décrits dans la littérature dans lesquels des porphyrines ou des analogues structuraux présentent une chiralité hélicoïdale.

IV Généralités sur les porphyrines

IV.1 Structure et nomenclature des porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques constitués de quatre pyrroles séparés par des ponts méthènes (Figure 14). Malgré les 22 électrons π qui les composent, seulement 18 contribuent à leur aromaticité. Les quatre électrons restants ont donc une réactivité particulière qui s'apparente à celle d'une liaison C=C.

Les porphyrines et leurs dérivés sont des éléments très présents dans les systèmes naturels et assurent des fonctions vitales comme le transport d'oxygène (hème)⁴⁶ ou les processus photosynthétiques.⁴⁷ Selon la nomenclature proposée par l'organisation IUPAC, une porphyrine possède 8 positions β -pyrroliques, et 4 positions *meso*. L'orientation des quatre pyrroles permet de définir un site de coordination interne de type L_2X_2 ayant une très grande affinité pour les ions métalliques. Lorsqu'un ion métallique est présent dans la cavité du macrocycle, on utilise le terme de « métallo-porphyrine ». Par opposition, le terme porphyrine « base libre » est utilisé pour décrire le ligand libre (Figure 14).

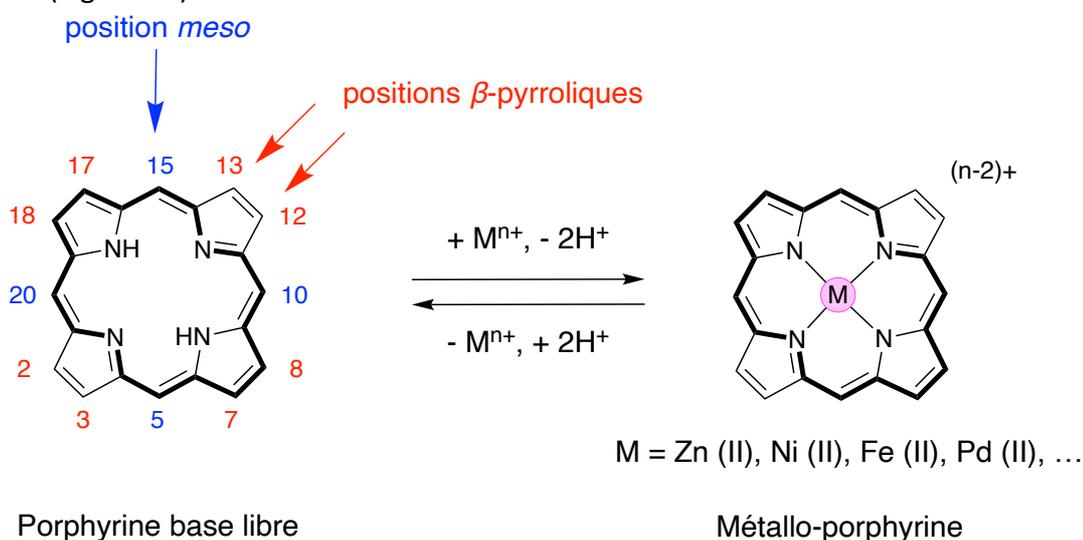


Figure 14. Nomenclature des porphyrines et aromaticité (en gras).

Avec douze sites de fonctionnalisations possibles et un site de coordination interne, les porphyrines sont des surfaces aromatiques pouvant montrer une grande variété structurale et dont les propriétés peuvent-être facilement modulées par leur fonctionnalisation (interne et périphérique).

IV.2 Propriétés spectroscopiques

Avec leurs 18 électrons π , les porphyrines sont des macrocycles à aromaticité étendue dont l'absorption se fait dans le visible. Grâce à leurs coefficients d'extinction molaires extrêmement élevés, les porphyrines et leurs dérivés font partie des pigments naturels les plus intenses en donnant leurs couleurs au sang (hémoglobine) ou aux plantes (chlorophylles).

Les spectres d'absorption électroniques des porphyrines présentent un motif caractéristique avec des transitions $\pi-\pi^*$ regroupées en deux zones distinctes :

La « bande de Soret », située entre 380 et 450 nm correspond à une transition entre l'état fondamental et le second état excité (S_0-S_2). Cette transition est autorisée par les règles de sélection et montre des coefficients d'extinction molaire très élevés ($\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La deuxième zone correspond aux « bandes Q », au nombre de deux ou quatre selon que l'on considère une porphyrine base libre ou une métallo-porphyrine. Ces bandes correspondent aux transitions S_0-S_1 et sont situées entre 500 et 750 nm avec des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de $\epsilon = 10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

En 1963, M. Gouterman a proposé son « modèle des quatre orbitales » pour interpréter l'allure des spectres obtenus.⁴⁸ Ce modèle prend en comptes les niveaux d'énergies HOMO-1 (a_{2u}), HOMO (a_{1u}), LUMO et LUMO+1 ($e_g(x)$ et $e_g(y)$) qui sont à l'origine des différentes transitions électroniques observées. Lorsqu'on passe d'une métallo-porphyrine à une porphyrine base libre, la perte de symétrie (D_{4h} vers D_{2h}) provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergies qui induit le passage de deux à quatre bandes Q (Figure 15).⁴⁹

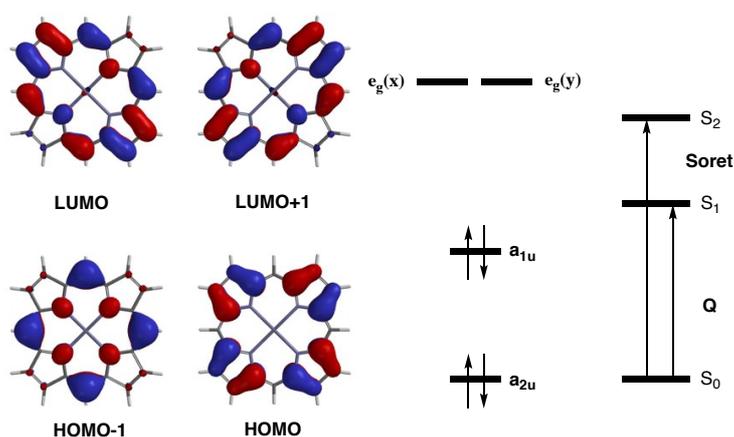


Figure 15. Orbitales frontières d'une porphyrine et transitions électroniques associées.

IV.3 Propriétés d'oxydo-réduction

Les porphyrines sont en mesure de stabiliser des charges positives ou négatives, les processus redox sont donc généralement observés à des potentiels « accessibles ». En conditions anhydre et aprotique, une porphyrine base libre peut subir deux oxydations mono électroniques successives pour former respectivement le radical cation et le dication correspondant. A l'inverse, les macrocycles peuvent subir jusqu'à deux réductions monoélectroniques pour former les espèces monoanioniques et dianioniques.⁵⁰ Dans des conditions moins strictes, il a été établi que les espèces chargées pouvaient subir des processus chimiques secondaires comme la libération d'un proton (cas du radical cation) ou la protonation (cas du radical anion). Dans le cas d'une métalloporphyrine, même si l'ion métallique n'est pas électroactif, sa présence et sa nature ont un impact sur la densité électronique de la porphyrine et exercent une influence sur les valeurs des potentiels redox observés (Figure 16).⁵¹

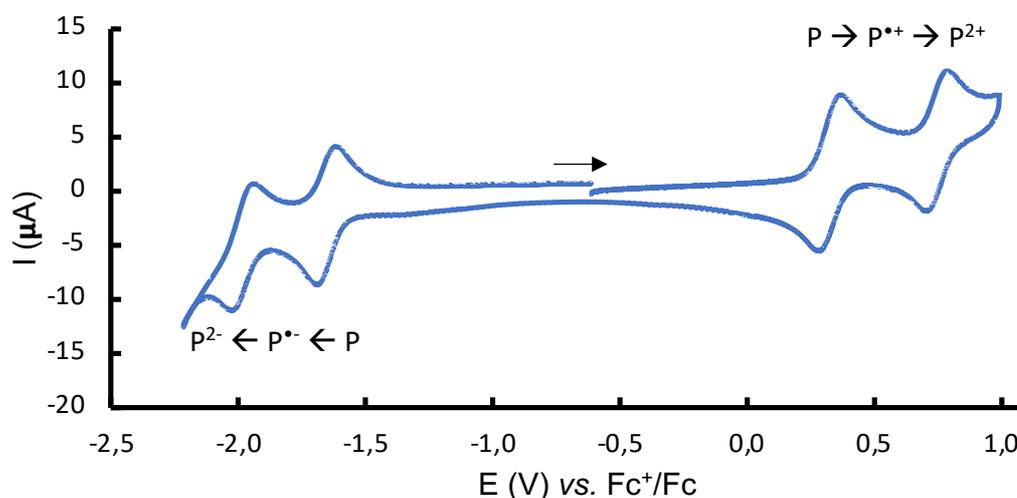


Figure 16. Voltampéramogramme classique d'une porphyrine de Ni (II), obtenu par voltampérométrie cyclique (dichlorométhane) (cf. chapitre I).

IV.4 Conformation des porphyrines

IV.4.1 Conformation du macrocycle

Malgré l'aromaticité du macrocycle, les porphyrines peuvent subir des déformations selon les substituants portés et la nature de l'ion métallique central (taille, géométrie de coordination, ...). En 1987, le groupe de W. R. Scheidt classe les conformations les plus fréquemment adoptées par les porphyrines en quatre familles : « saddle » (en selle de cheval), « ruffled » (ondulée), « domed » (en dôme) et « waved » (en vague) (Figure 17).⁵²

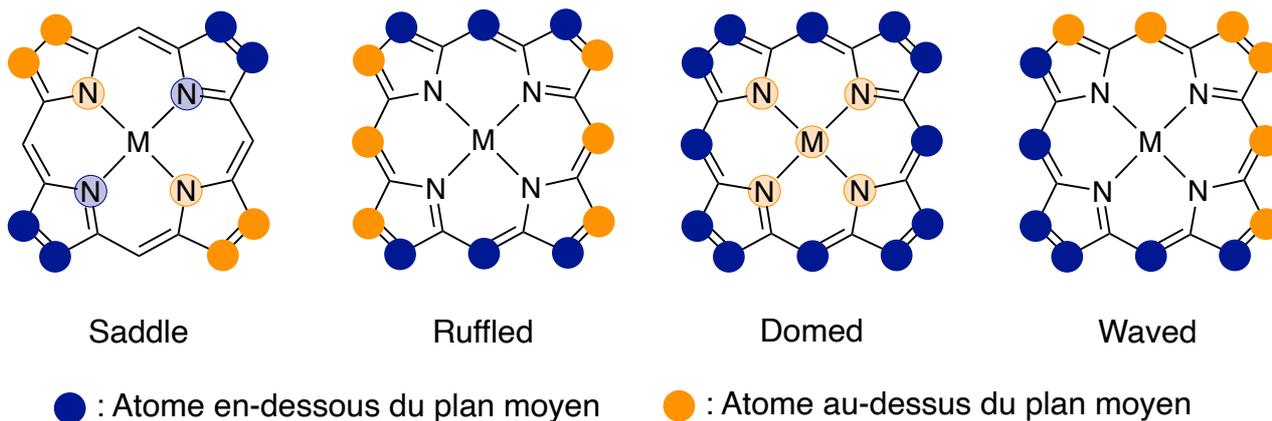


Figure 17. Conformations adoptées par les porphyrines selon Scheidt et coll.⁵²

Pour des raisons de symétrie et de dynamique moléculaire, ces différentes conformations peuvent subir une inversion durant laquelle les atomes au-dessus du plan passent en-dessous, et inversement. Bien que dépendantes de la substitution de la porphyrine, les barrières énergétiques d'inversion sont généralement basses ($\approx 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$),⁵³ le passage d'une conformation à l'autre est donc rapide. En pratique, on considère souvent que les porphyrines sont des macrocycles plans, mais il est nécessaire de garder à l'esprit que les porphyrines sont déformables et que l'inversion de leurs conformations peut faire intervenir une multitude d'états de transitions (avec autant de géométries différentes).

IV.4.2 Atropisométrie des dérivés meso-tétraphénylporphyrine

Parmi les porphyrines synthétiques, les plus utilisées possèdent au moins un substituant phényle en position *meso* et la gêne stérique induite par les pyrroles situés de part et limite la rotation de ce dernier. Dans le cas d'un phényle monosubstitué en position *ortho*, si la vitesse de rotation est suffisamment lente, les deux faces de la porphyrine peuvent être différenciées. Ces dernières prennent alors les indicateurs α et β qui servent à décrire les orientations relatives des différents substituants ($\alpha\alpha$ -25 et $\alpha\beta$ -25) (Figure 18.a). Un tel système peut être considéré comme

analogue à un système bi-aryle, présentant une chiralité axiale et formant deux atropisomères.⁵⁴ Pour désigner ce type de porphyrines, le terme « picket fence porphyrins » (« porphyrine en forme de palissade » en français) a été introduit par le groupe de J. P. Collmann en 1975 en reproduisant un mécanisme biologique : la coordination réversible de dioxygène à un hème de Fe(II). En général, la coordination de dioxygène à une porphyrine de Fe(II) met en jeu un mécanisme bimoléculaire qui mène à l'oxydation de l'ion métallique en Fe(III) et qui rend la coordination irréversible. Ici, la différenciation des faces de **26** permet la fixation sélective du dioxygène sur la face α et la réversibilité de la coordination est maintenue grâce à l'encombrement des fonctions pivalamides qui inhibe les processus bimoléculaires (Figure 18.b).

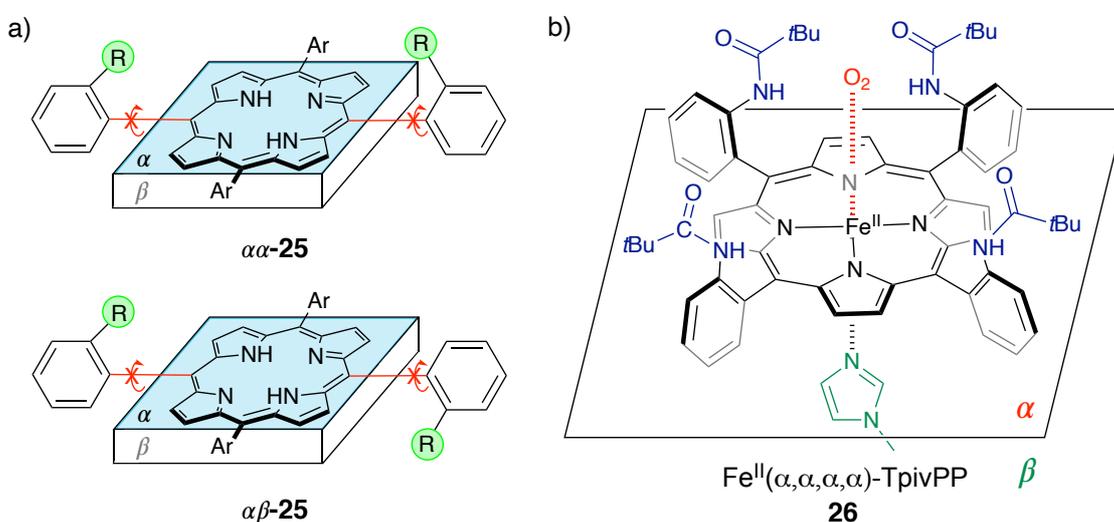


Figure 18. a) Représentation de l'atropisométrie des phényles en position *meso* et b) différenciation des faces de **26** selon les travaux de Collmann.

De manière générale, la différenciation des faces de la porphyrine nécessite que les atropisomères soient stables (que la vitesse de rotation des substituants *meso* soit suffisamment faible pour pouvoir négliger l'isomérisation (cf partie II.2)). Comme pour les dérivés bi-aryles, l'encombrement aux positions *o*, *o'* a un impact très important sur les barrières énergétiques de rotation. Cependant, dans le cas des porphyrines, d'autres facteurs comme la coordination d'un ion métallique, le type de conformation adopté par le macrocycle ou la présence d'un ligand apical interviennent. A titre indicatif le tableau 3 regroupe certaines valeurs de barrières de rotation de groupements *meso ortho*-substitués dans le cas de dérivés *tetra*-arylporphyrines et certaines tendances sont observables.⁵⁵⁻⁵⁸

- La substitution en position *ortho* semble suffisante (et est souvent nécessaire) pour créer des atropisomères séparables à température ambiante ($\Delta G^\ddagger > 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (**27** à **32**)

- La coordination d'un ion métallique a tendance à augmenter la valeur de la barrière énergétique de rotation (**27** et **28**).
- La porphyrine dicationique a tendance à favoriser la rotation du substituant (**29** et **30**).
- La présence d'un ligand apical a un effet très faible sur la vitesse de rotation des substituants *meso*.⁵⁶

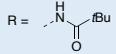
Nom	Nature de M	Substituant R	Barrière énergétique de rotation $\Delta G^\ddagger(T)$ (kJ.mol ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	115 °C
27	H ₂	OH	100		
28	Cu (II)	OH	106		
29	H ₂	OMe			96
30	H ₄ ²⁺	OMe			84
31	H ₂	NH ₂	113		
32	H ₂			126	

Tableau 3. Tableau récapitulatif des barrières énergétiques de rotation en fonction des substituants portés pour des dérivés *meso-tetraarylporphyrine*.

Pour résumer, les porphyrines sont des macrocycles aromatiques dont les propriétés optiques et redox sont très intéressantes. Les décennies de recherches sur ces molécules ont montré les variétés de fonctionnalisations possibles,⁵⁹ ainsi que leurs potentielles applications en catalyse,⁶⁰⁻⁶¹ en théranostique,⁶² en tant que photosensibilisateur⁶³ ou en chimie supramoléculaire⁶⁴ parmi d'autres. L'observation des différentes conformations du macrocycle ainsi que la possibilité de former des atropisomères aux barrières de rotations variables font des porphyrines de véritables plateformes autour desquelles il est possible d'introduire des déformations. L'introduction de déformations visant à rendre ces macrocycles hélicoïdaux semble donc particulièrement intéressante afin d'évaluer dans quelle mesure leurs déviations affectent leurs propriétés physico-chimiques.

IV.5 Porphyrinoïdes et chiralité

De nombreuses porphyrines chirales sont décrites dans la littérature, mais la majorité d'entre elles le sont car un de leur substituant porte un centre stéréogène. Ces exemples ne seront pas traités ici et nous nous limiterons aux porphyrines présentant une chiralité hélicoïdale. La formation d'une hélice peut être liée à plusieurs stratégies qui seront détaillées dans les parties suivantes.

IV.5.1 Cas des oligomères hélicoïdaux

Les cas le plus fréquents sont ceux des oligomères de porphyrines hélicoïdaux. Ces oligomères peuvent-être formés par auto-assemblage de porphyrines grâce à la combinaison d'interactions faibles **33** (Figure 19)⁶⁵⁻⁶⁶ ou en les introduisant par liaisons covalentes au sein d'un polymère.⁶⁷

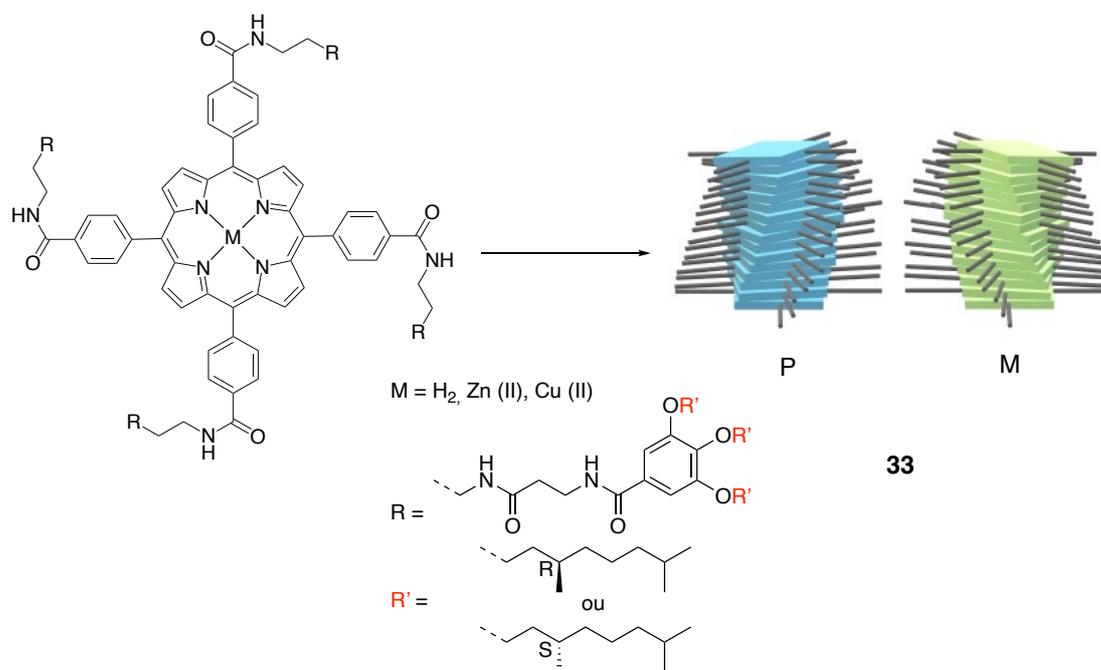


Figure 19. a) Auto-assemblage de porphyrines adoptant une structure hélicoïdale décrit par le groupe de T. Aida.⁶⁶

Malgré la géométrie hélicoïdale de ces molécules, les systèmes aromatiques de ces porphyrines ne sont pas directement déformés, ces exemples resteront donc en dehors de nos considérations.

En revanche, en 2015, le groupe de H. Shinokubo décrit la synthèse d'oligomères de porphyrines fusionnées par l'introduction de fonctions pyrazines entre leurs positions β -pyrroliques **34** (Figure 20.a). Comme le prouve la structure obtenue par diffraction des rayons X d'une de ces molécules, ces systèmes adoptent une géométrie hélicoïdale rappelant celle observée pour les twistacènes (**1** et **2-n**). Ici, l'encombrement porté par les substituents *meso* empêche la coplanarité des macrocycles et provoque la torsion de la molécule dont l'angle dièdre entre les pyrroles terminaux atteint 298°. Les déformations semblent majoritairement portées par les macrocycles qui adoptent une conformation « ruffled », alors que les unités pyrazines sont globalement planes. Ce qui semble cohérent avec la plus grande déformabilité du macrocycle par rapport à celle d'un cycle aromatique à six atomes (Figure 20.b).⁶⁸

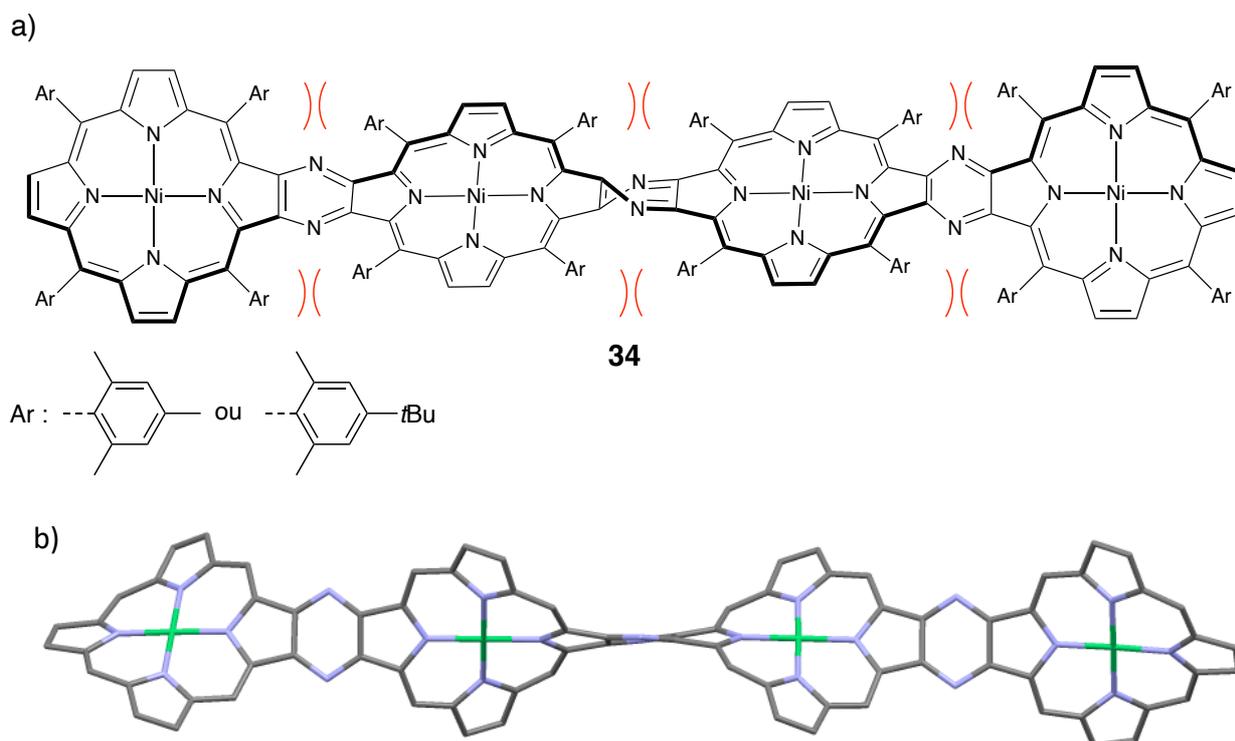


Figure 20. a) Exemple de tétraporphyrine hélicoïdale préparée par le groupe de H. Shinokubo³⁴ et b) structure obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène et les substituants *meso* ont été omis pour plus de clarté.

Dans cet exemple, le chromophore est rendu chiral par l'enroulement de la surface aromatique. L'extension du système aromatique se traduit par un déplacement bathochrome des bandes d'absorption d'environ 100 nm par rapport au monomère et par leur élargissement. En 2016, de nouvelles études sur ces dérivés montrent que l'hélicité du système peut être dirigée par la coordination apicale d'une amine chirale sur des porphyrines de zinc (II).⁶⁹

IV.5.2 Macrocycle conjugué à une entité hélicoïdale

Afin de former un porphyrinoïde hélicoïdal, une stratégie alternative est de conjuguer le macrocycle à une unité hélicoïdale. Grâce à cette stratégie, T. J. Katz décrit la synthèse de « phtalocyanines » fusionnées à quatre [7]hélécènes énantio-purs par l'intermédiaire de fonctions pyrazines **35** (Figure 21).⁷⁰ Les phtalocyanines et les hélécènes sont connus pour s'agréger facilement grâce aux interactions π . Dans ce travail, les auteurs ont démontré que l'intensité de la réponse chiroptique en solution pouvait-être modulée en contrôlant le degré d'agrégation de ces molécules. A l'état solide, l'étude de films de Langmuir-Blodgett a également mis en évidence une activité chiroptique. Quelques années plus tard, le groupe de B. K. Mandal a préparé des composés

similaires à base de [5]héliènes et sans la présence de noyaux pyrazines, supposés réduire la communication électronique entre le macrocycle et les héliènes. Ces nouveaux composés sont respectivement nommés héliénocyanines **36** et benzohéliénocyanines **37** (Figure 21).^{71,72}

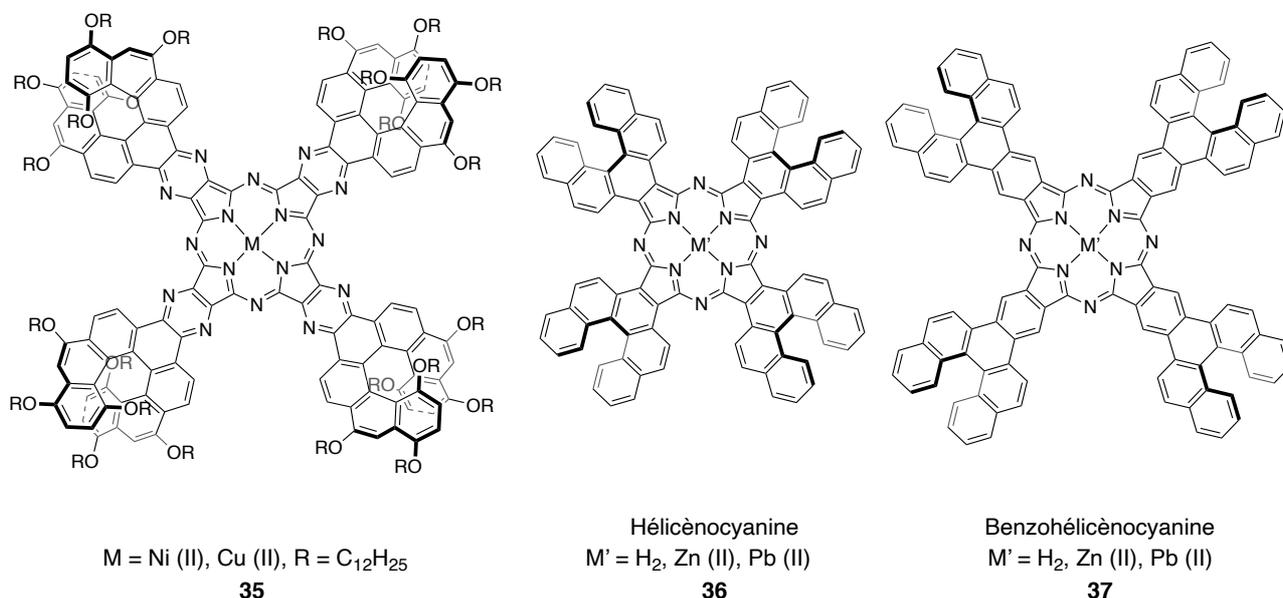


Figure 21. a) Phtalocyanines décrites par le groupe de T. J. Katz et b) héliénocyanines et benzohéliénocyanines décrits par B. K. Mandal.

En 2018, le groupe de A. Osuka est parvenu à fusionner le macrocycle d'une porphyrine avec des [n]héliènes ($n = 46$) pour obtenir des radicaux stabilisés grâce à la délocalisation électronique du macrocycle (**38**, **39** et **40**).⁷³ La présence d'héliène rend le chromophore chiral et confère des propriétés chiroptiques à la porphyrine (Figure 22).

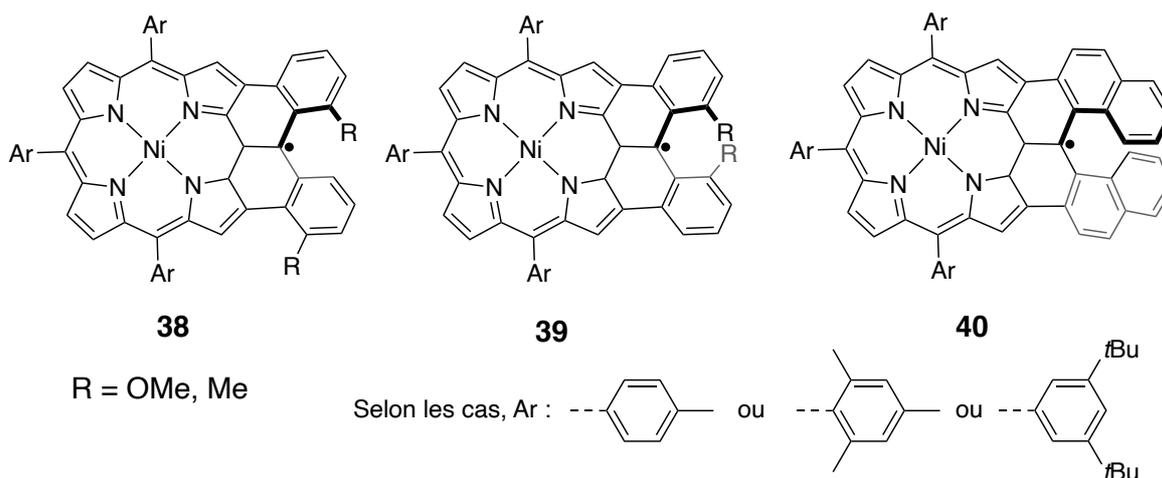


Figure 22. Porphyrines conjuguées à des héliènes décrites par le groupe de A. Osuka.

IV.5.3 Porphyrines étendues, l'hélicité au sein du macrocycle

En 2018, le groupe de L. Latos-Grażyński, spécialisé dans la synthèse de porphyrinoïdes a décrit la synthèse de carbaporphyrines incluant des motifs [5]azahélicène au sein du macrocycle (Figure 23). Ces nouveaux composés ont été nommés « hélicénophyrines » et possèdent un macrocycle chiral. Malgré la vitesse de racémisation des dérivés [5]azahélicènes, l'inclusion de ces hélices au sein d'un macrocycle a permis d'obtenir des énantiomères stables (**41** et **42**) dont la séparation a été possible et pour lesquels les spectres CD ont été acquis.⁷⁴

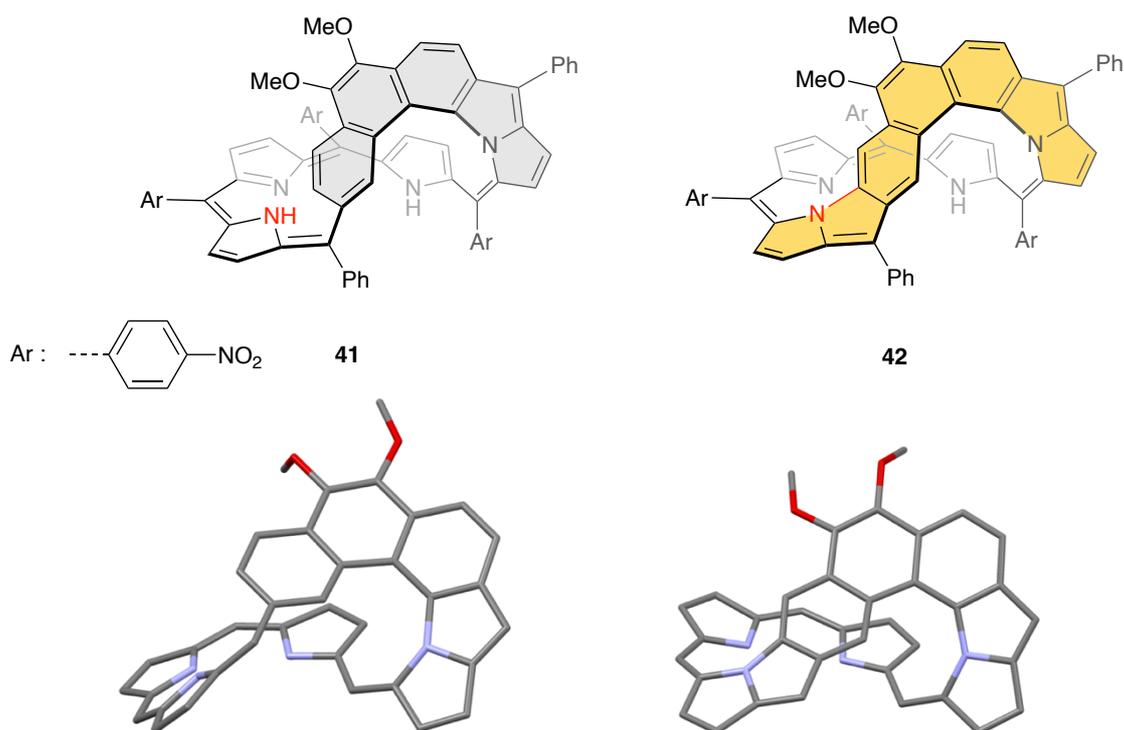


Figure 23. Hélicénophyrines préparées par le groupe de L. Latos-Grażyński, les substituants aryles, phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

De manière générale, les porphyrinoïdes dont le macrocycle est constitué de plus d'atomes que les porphyrines sont capables de subir de plus grandes déformations. Ce fait est notamment observé avec les nombreuses géométries différentes que peuvent adopter les porphyrinoïdes **43**, **44**, **45** (Figure 24). En 2006, le groupe de A. Osuka décrit la synthèse d'une [56]dodecaphyrine **43** dont sept pyrroles s'organisent spontanément en hélice (Figure 24.a).⁷⁵ D'autres géométries particulières incluant une hélicité ont été décrites par le groupe de L. Latos-Grażyński comme les formes de « 8 » **44** (Figure 24.b)⁷⁶ ou des topologies particulières comme les rubans de Möbius **45** qui sont des formes de « 8 » à une seule face (Figure 24.c).⁷⁷

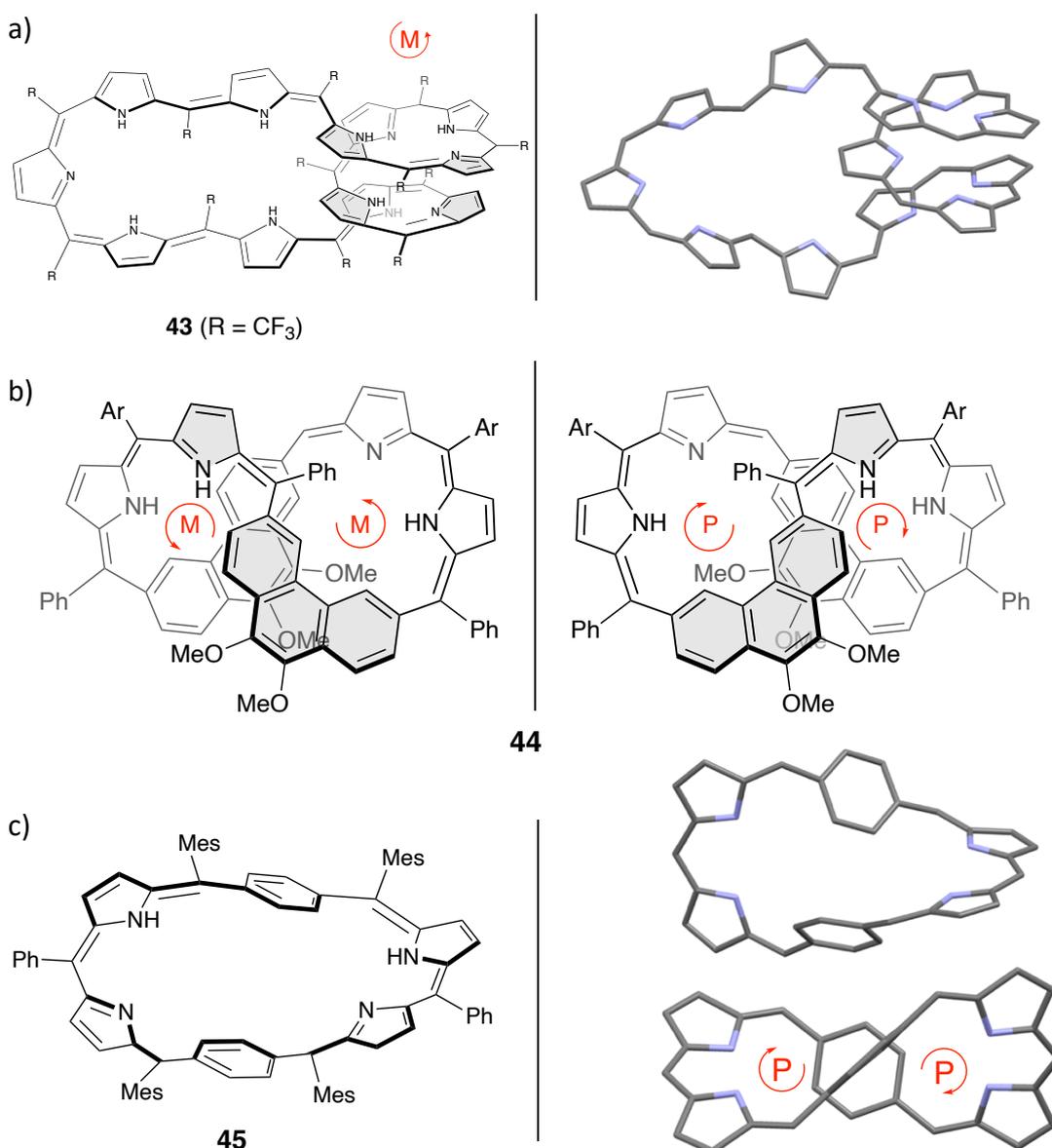
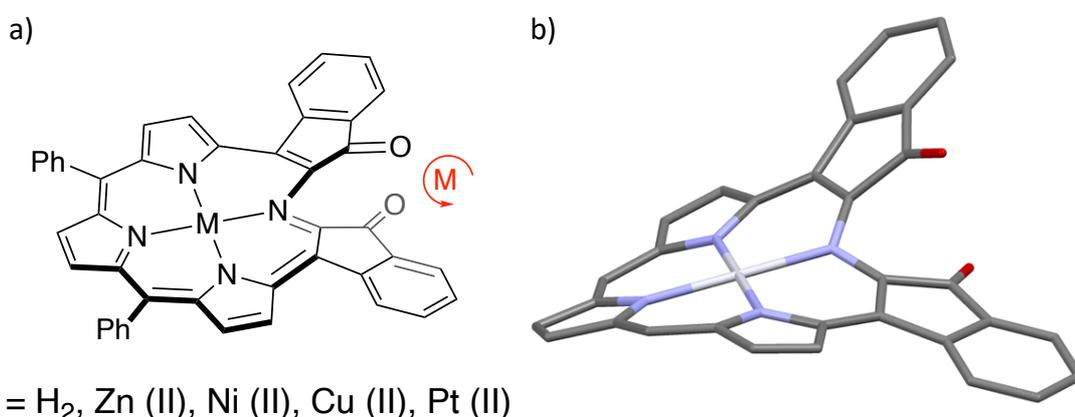


Figure 24. a) [56]dodecaphyrine **43** décrite par Osuka et al. b) forme de « 8 » **44** décrite par L. Latos-Grażyński c) Structure d'un ruban de Möbius **45** et structure obtenue par diffraction des rayons X associée vue de profil (haut) et par le dessus (bas).

IV.5.4 Déformation du macrocycle par la fonctionnalisation des pyrroles

Parmi les électrons π des porphyrines, seulement dix-huit font partie de l'aromaticité. Les quatre électrons restants ont une réactivité plus proche de celle des double-liaisons C=C que le groupe de C. Brückner a exploité pour former de nouveaux porphyrinoïdes. Parmi les voies de fonctionnalisations possibles, l'introduction de certains motifs ont permis de fortement déformer le macrocycle (Figure 25.a et b). Les composés **46-M** en sont des exemples marquant avec l'introduction de deux fonctions indénones issues de l'ouverture d'un des pyrroles. Dans le cas présenté, les positions relatives des deux fonctions indénones permettent la formation d'une hélice.⁷⁸



46-M

Figure 25. a) Structure d'une indaphyrine hélicoïdale **46-M** et b) structure de **46-Pt** obtenue par diffraction des rayons X. Les groupements phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

La barrière d'inversion du composé **46-H₂** a été mesurée en solution, celles des analogues métallées ont été évaluées par calculs (méthode B3LYP-D3/def2-SVP) et sont regroupées dans le tableau 4. Expérimentalement, chacun des énantiomères de **46-M** ont été séparés par HPLC chirale, et leurs spectres CD ont été acquis.

Métal : M	H ₂	Zn (II)	Pt (II)	Cu (II)	Ni (II)
$\Delta G^\ddagger(T)$ (kJ.mol ⁻¹) ^a	113	-	-	-	-
$\Delta G^\ddagger(T)$ (kJ.mol ⁻¹) ^b	129	139	151	154	167

Tableau 4. Récapitulatif des barrières d'inversions de **46** selon la nature de M. a) valeurs mesurées et b) Valeurs calculées par la méthode B3LYP-D3/def2-SVP.

Un second exemple publié conjointement par C. Brückner et G. Bringmann en 2011 décrit la synthèse de dérivés morpholinochlorines **47**.⁷⁹ Dans le cas présenté, la conformation de la morpholine entraîne la déformation du macrocycle qui peut alors être vu comme un analogue de

forme de « 8 » (Figure 26). Au cours de leur étude, les auteurs insistent sur l'importance de la présence des fonctions alkoxy- pour ralentir la vitesse d'inversion des hélices, permettre la séparation des énantiomères et l'acquisition de leurs spectres CD.

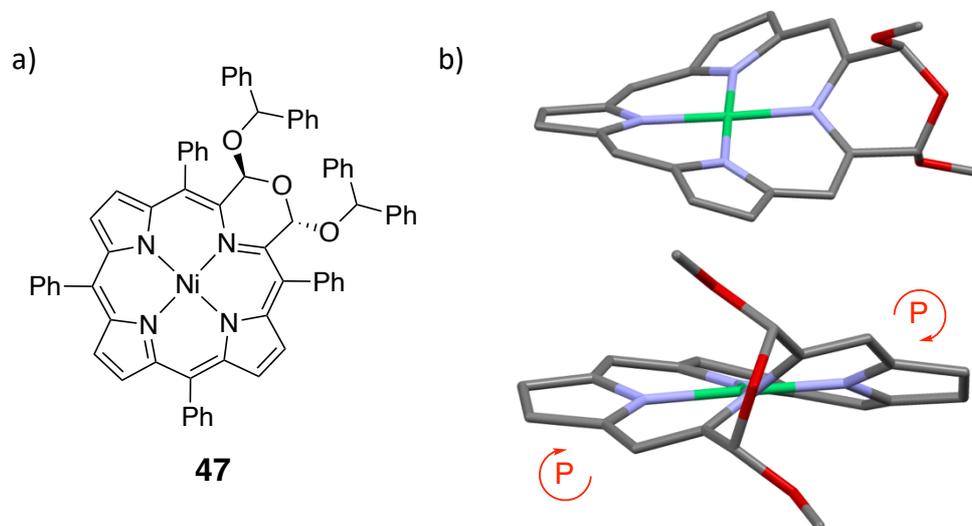


Figure 26. a) Exemple d'une morpholinochlorine hélicoïdale préparée et b) structure obtenue par diffraction des rayons X associée. Les groupements phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

IV.5.5 Chiralité hélicoïdale dirigée par l'atropisométrie du substituant *meso*

La dernière stratégie pour induire l'hélicité consiste à utiliser l'atropisométrie des substituants *meso* pour induire une hélicité. En 2001, le groupe de Osuka décrit la synthèse de différents dimères de porphyrines fusionnées par les positions β et *meso* (Figure 27).⁸⁰ Parmi eux, le composé **48** adopte une géométrie hélicoïdale, imposée par la répulsion de deux pyrroles voisins. Les deux atropisomères étant suffisamment stables, ils ont été séparés par chromatographie sur phase chirale et les spectres CD de chaque espèce ont été acquis.

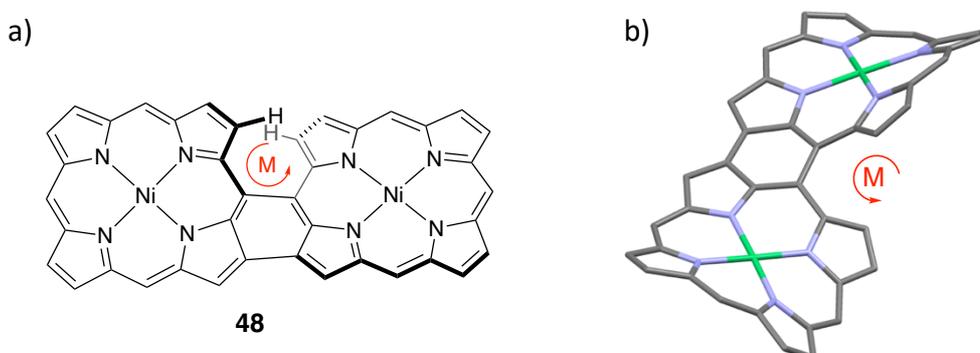


Figure 27. a) Représentation du dimère **48** décrit par Osuka et al. et b) structure obtenue par diffraction des rayons X associée. Les atomes d'hydrogène et les substituants *meso* ont été omis pour plus de clarté.

Enfin, ce dernier exemple, également décrit par le groupe de A. Osuka est un trimère de porphyrine (Figure 28).⁸¹ Selon les orientations relatives des groupements phényles (en rouge), deux isomères sont formés avec des rendements respectifs de 22% et 32% (isomère **A** : ↑↑↑ ou **B** : ↑↑↓). Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement à la conformation adoptée par les macrocycles. Lorsqu'on considère l'un des monomères (Figure 28), on remarque que la gêne stérique présente entre l'atome de chlore et le phényle provoque la torsion du macrocycle qui adopte à son tour une conformation hélicoïdale. Cette déformation vise vraisemblablement à minimiser les interactions stériques en plaçant les deux substituants sur des faces opposées et rend le macrocycle chiral en lui imposant sa forme d'hélice.

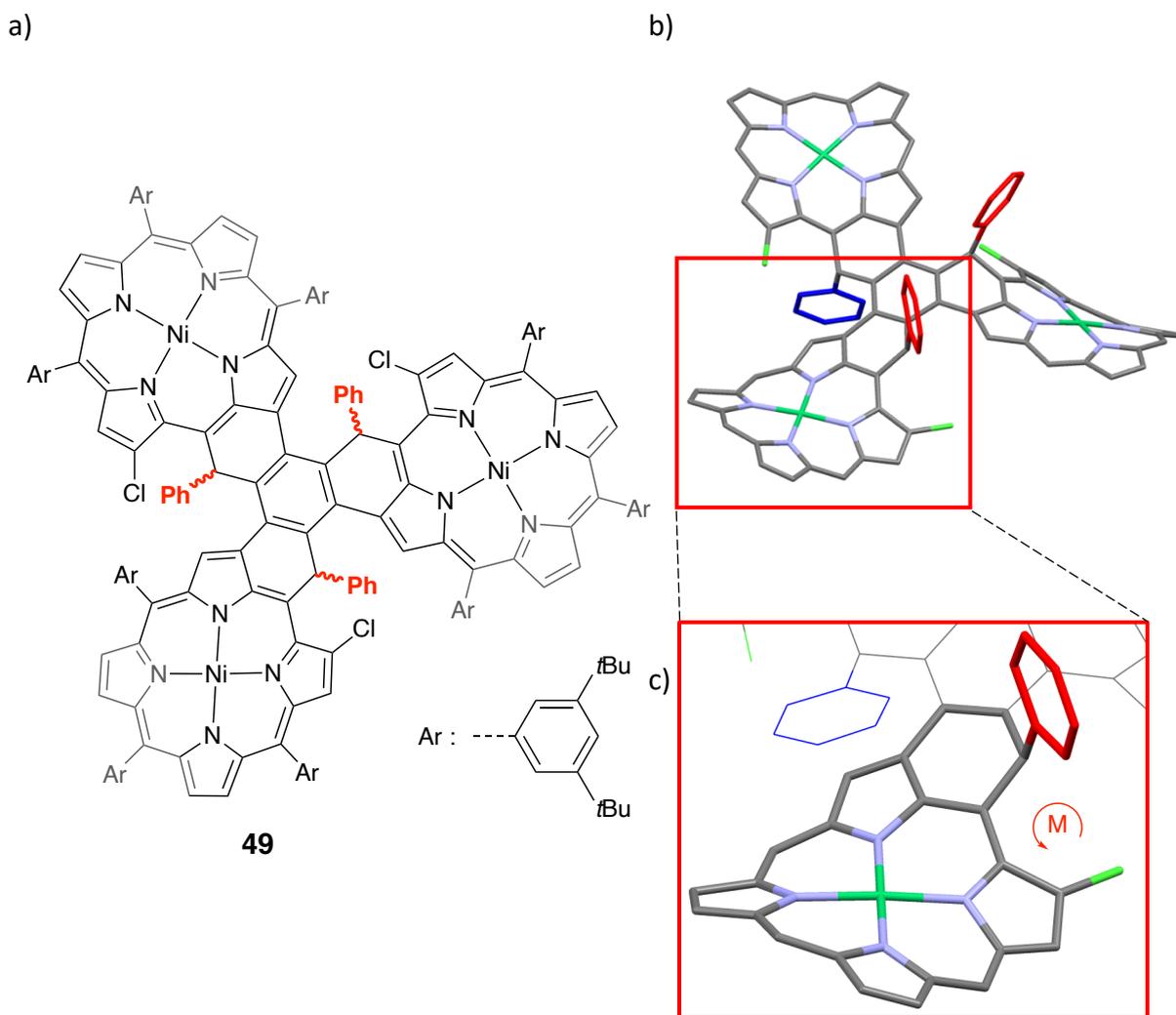


Figure 28. a) Trimère **49** décrit par Osuka et al. b) structure obtenue par diffraction des rayons X de l'isomère **49-B** et c) zoom sur la structure d'un monomère. Les atomes d'hydrogènes non-pertinents et les substituants meso ont été omis pour plus de clarté

En résumé :

La déformation des surfaces aromatiques est une thématique de recherche active car elle permet de modifier les propriétés physico-chimiques des composés (solubilité, activité redox, propriétés optiques, ...). Parmi les différentes manières de dévier ces surfaces hors de leur plan, l'introduction de motifs hélicoïdaux est une stratégie particulièrement intéressante puisqu'elle permet l'accès à des composés chiraux et peut faire émerger de nouvelles propriétés (ORD, CD, CPL).

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques pouvant accéder à une grande variété structurale et pouvant être appliquées dans de nombreux domaines.⁶⁰⁻⁶³ En tant que surfaces aromatiques, la déformation des porphyrines peut sembler particulièrement intéressante. Dans la littérature, différentes stratégies ont été adoptées pour donner une hélicité à des porphyrinoïdes :

- Synthèse d'oligomères hélicoïdaux à base de porphyrines
- Fusion d'hélicènes en périphérie d'une phtalocyanine
- Inclusion d'un motif hélicoïdal au sein du macrocycle dans le cas de porphyrines étendues
- Modification de la nature d'un pyrrole pour déformer le macrocycle
- Utilisation de l'atropisomérisation en position *meso* pour induire une hélicité

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes proposé d'appliquer certaines de ces stratégies à des porphyrines développées au laboratoire afin de déterminer dans quelle mesure la déformation de leur système aromatique affecte leurs propriétés physico-chimiques.

CHAPITRE I : ETUDE CONFORMATIONNELLE DE PORPHYRINES ENCOMBREES

I	Contexte et étude préliminaire	39
II	Conception de nouvelles molécules cibles.....	43
II.1	Structures des nouvelles porphyrines cibles	43
II.2	Synthèse des précurseurs.....	45
II.3	Synthèse des porphyrines cibles	48
III	Étude de la cinétique d'inversion de l'hélice	51
III.1	Cas de la porphyrine P-H₂-H	52
III.2	Cas de la porphyrine P-Pd-H	53
III.3	Cas de la porphyrine P-Ni-H	54
III.4	Cas de la porphyrine P-H₂-Me	55
III.5	Cas de la porphyrine P-Ni-Me	56
IV	Séparation des énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale et mesure des vitesses de racémisation	57
IV.1	Cas des porphyrines bases libres.....	58
IV.2	Influence du métal sur la vitesse de racémisation	59
IV.3	Influence du substituant sur la vitesse de racémisation	60
V	Approche computationnelle de la racémisation des hélices	60
V.1	Etude de l'état d'équilibre	61
V.2	Étude de l'état de transition.....	62
V.3	Propriétés optiques et chiroptiques.....	64
V.4	Mesures électrochimiques	69
VI	Changements structuraux envisagés.....	71
VI.1	Augmentation du nombre d'atomes dans le cycle contenant la cétone.....	71
VI.2	Introduction d'un lien coordinant pour bloquer la racémisation	73
VII	Conclusion	74

I Contexte et étude préliminaire

Ce premier travail s'inspire des travaux menés au laboratoire sur la synthèse d'assemblages multi-porphyriniques à base de métaux de transition (Figure 29).⁸² La préparation de tels assemblages est réalisée à partir de porphyrines possédant un, ou plusieurs site(s) de coordination externe(s) et reliées entre elles par un ion connecteur M' . Dans le cas où M' adopte une géométrie de coordination plan carré, la présence des orbitales d permettent d'étendre la délocalisation électronique des macrocycles sur l'ensemble de la molécule. En faisant varier la nature des monomères utilisés, la synthèse itérative d'assemblages de plus grandes tailles a permis d'accéder à un grand nombre de composés dont les propriétés optiques et électroniques ont fait l'objet de plusieurs publications.⁸³⁻⁸⁶

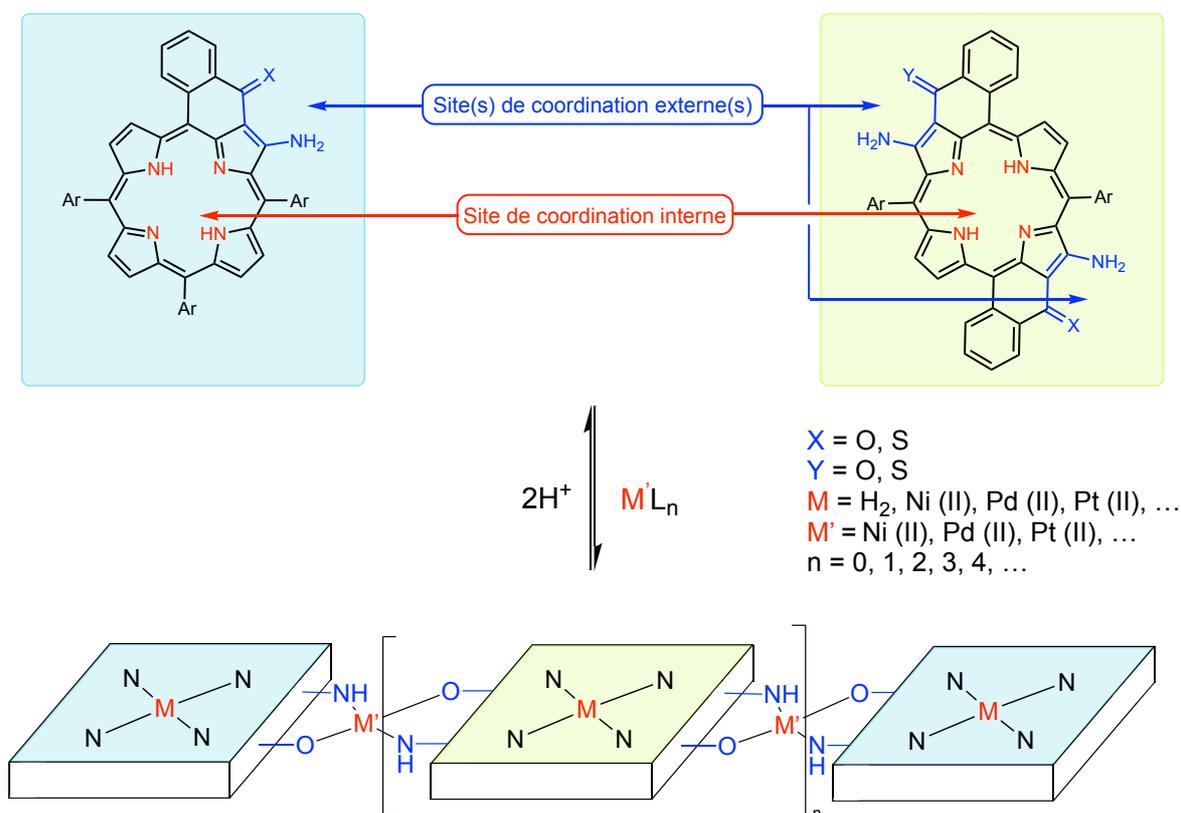


Figure 29. Synthèse d'assemblages multi-porphyriniques par liaison de coordination.

Des structures de ces porphyrines obtenues par diffraction des rayons X montrent que la distance entre l'atome d'hydrogène en *ortho* du phényle cyclisé et celui du pyrrole voisin est généralement comprise entre 2,1 et 2,3 Å (Figure 30.a). Cette distance est inférieure à deux fois le rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène ($r_H = 1,20 \text{ \AA}$) et témoigne des contraintes stériques induites par la cyclisation d'un phényle *meso*.⁸⁷ Cette proximité spatiale entraîne une déviation du phényle cyclisé qui se place alors de part et d'autre du plan moyen de la porphyrine (Figure 30.b).

Ces atropisomères peuvent être définis comme analogues d'un système bi-aryle chiral, ou comme deux hélices de configurations opposées. Dans ce travail, nous utiliserons arbitrairement les descripteurs de la chiralité hélicoïdale P et M, qui s'apparentent plus à ceux utilisés pour les hydrocarbures polyaromatiques hélicoïdaux. Dans les cas étudiés, l'énergie nécessaire à la racémisation du phényle cyclisé est trop faible pour parvenir à séparer les énantiomères à température ambiante ($\Delta G^\ddagger \approx 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ évalué dans la suite de ce chapitre). Dans ces conditions, ces porphyrines peuvent être considérées comme globalement achirales (Figure 30.b).

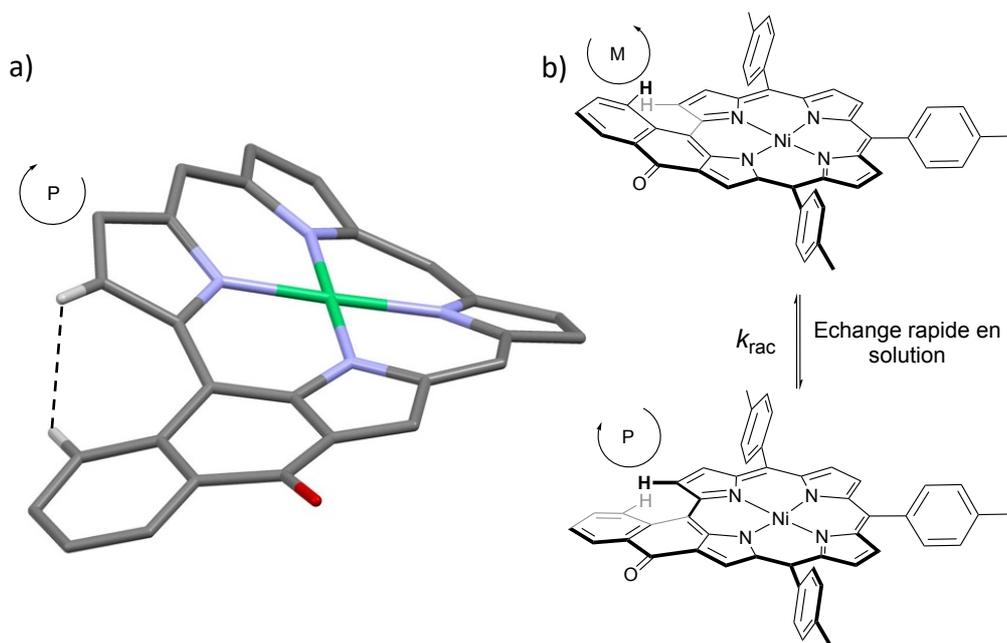


Figure 30. a) Structure obtenue par diffraction des rayons X d'une telle porphyrine. Les atomes d'hydrogène et les groupements toyles *meso* ont été omis pour conserver la clarté de la représentation, b) représentation de l'équilibre entre les deux hélices.

Pour l'une des porphyrines étudiées, une structure obtenue par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence le dédoublement spontané des énantiomères (obtention de cristaux énantiopurs de chaque énantiomère), ce qui est un phénomène concernant moins de 10 % des structures obtenues par rayons X (Figure 31.a et b).⁸⁸ Ce phénomène était particulièrement inattendu car la racémisation des énantiomères à température ambiante est très rapide, or, l'observation de ce phénomène suggère que les interactions mises en jeu à l'état cristallin sont suffisantes pour imposer et maintenir la conformation de ces hélices. En étudiant la structure en détail, on s'aperçoit que les porphyrines s'assemblent sous forme de paires, où chaque phényle cyclisé semble interagir avec le macrocycle voisin avec une distance de l'ordre de 3,4 - 3,5 Å. Cette distance est caractéristique des interactions π et est probablement la force motrice responsable de la formation de ce dimère.⁹¹ L'obtention de ces cristaux énantiopurs nous permettent de supposer une plus grande stabilité de la part des paires homochirales (PP ou MM) que des paires

hétérochirales (PM) à l'état solide. Cette différence de stabilité pourrait être due à la complémentarité des conformations qui permet l'interaction π de chaque phényle cyclisé avec le macrocycle voisin (Figure 31.b). Une fois formé, la chiralité de ce germe doit permettre de diriger la croissance du cristal vers sa forme énantiopure mais l'interprétation de ce phénomène n'est pas triviale. Toutefois, l'observation d'une telle résolution chirale laisse supposer qu'il est possible de ralentir la racémisation de ces hélices au point de pouvoir en séparer les énantiomères.

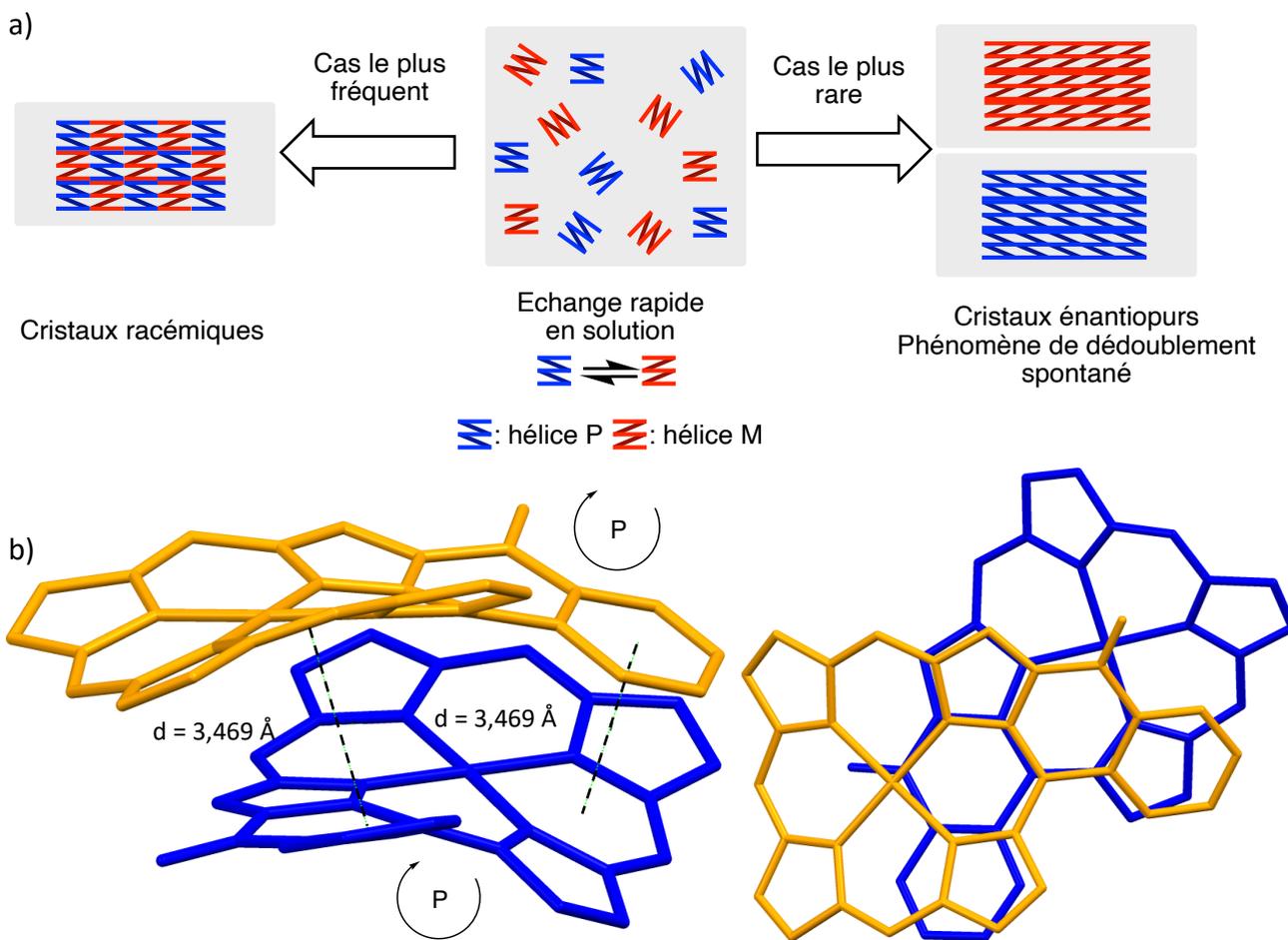


Figure 31. a) Représentation schématique du phénomène de dédoublement spontané, b) structure d'une paire homochirale de deux points de vue orthogonaux. Les atomes d'hydrogène et les groupements tolyles *meso* ont été omis pour conserver la clarté de la représentation

Pour atteindre cet objectif, des travaux préliminaires menés par le Dr. M.-A. Carvalho et visant à ralentir la vitesse d'inversion ont permis d'obtenir des résultats encourageants grâce à l'introduction de groupements éthers encombrants sur le phényle cyclisé (**50-R**, R = Me, Ph) (Figure 32.a). Dans les deux cas, les protons appartenant aux groupements CH_2 sont diastéréotopes et peuvent être utilisés comme des sondes RMN ^1H . En effet, ces deux protons peuvent apparaître comme équivalents ou non, selon la vitesse d'inversion de l'hélice (et la fréquence du

spectromètre). Entre ces deux cas limites se trouve le phénomène de coalescence où les signaux apparaissent comme larges (transition entre un signal et deux signaux distincts).

La température de coalescence associée, notée T_c , intervient dans les expressions de la vitesse d'échange k_{Tc} et de la barrière énergétique associée ΔG^\ddagger :

$$k_{Tc} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} |v_A - v_B| \quad \Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \left(\frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h \cdot |v_A - v_B|} \right)$$

Où $|v_A - v_B|$ représente la valeur absolue de l'éclatement entre les deux signaux ^1H (en Hz) avant la coalescence, N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, et h la constante de Planck. La valeur T_c est déterminée par une étude RMN ^1H à température variable et permet d'accéder aux valeurs caractéristiques de ce système que sont k_{Tc} et ΔG^\ddagger . Dans les deux cas étudiés ($R = \text{Me}, \text{Ph}$), des barrières énergétiques d'inversion ont été estimées entre 80 et 85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (en faisant l'hypothèse d'une coalescence entre 130 °C et 150 °C selon l'allure des spectres RMN ^1H (Figure 32.b).

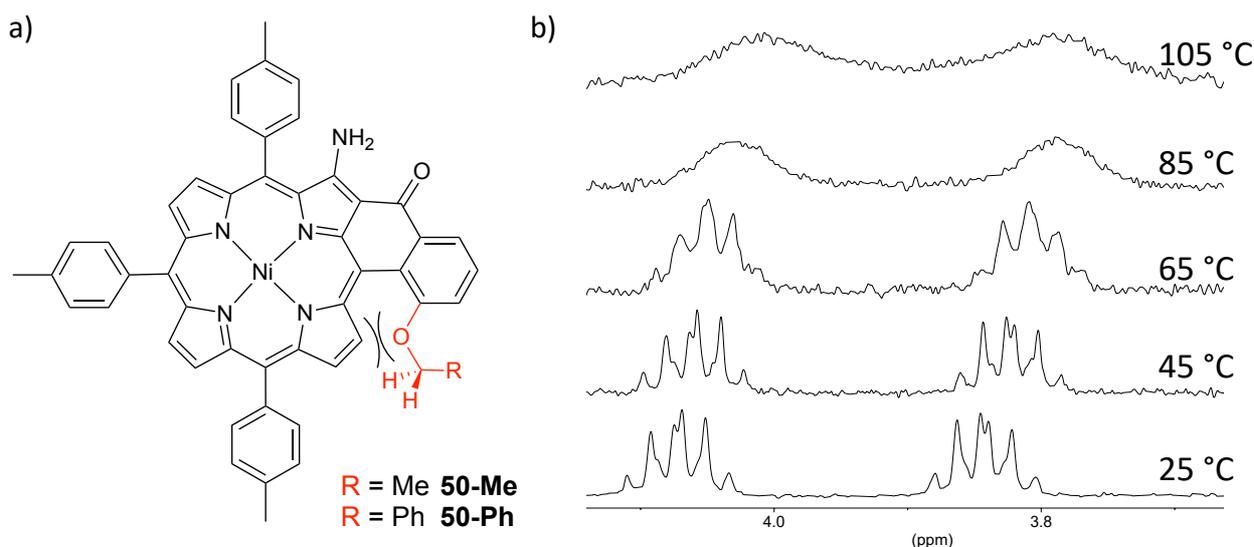


Figure 32. a) Structure des porphyrines hélicoïdales synthétisées et b) étude RMN ^1H à température variable pour **50-Me** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 MHz).

Malheureusement, les valeurs de ΔG^\ddagger correspondantes restent trop basses pour envisager la séparation des énantiomères à température ambiante, 90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ étant estimé comme étant la limite basse pour parvenir à une telle séparation. Pour augmenter les valeurs de ces barrières énergétiques, l'introduction d'autres groupements encombrants a été envisagé.

Les travaux de Roussel et coll.⁹² ont permis de classer plusieurs substituants selon leurs impacts sur les barrières de rotations d'atropisomères issus de N-(*o*-substitué aryl)thiazoline-2-

thione. Selon cette étude, on retrouve entre autres un classement des barrières de rotation en fonction de la nature du substituant porté (Figure 33) :

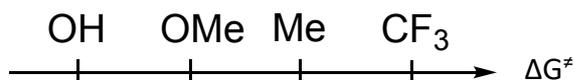


Figure 33. Échelle de barrière de rotation en fonction du substituant porté.

Pour des raisons de facilité synthétique, la préparation d'une porphyrine portant un substituant méthyle a été entreprise mais l'absence de protons diastéréotopes et l'arrivée à échéance de la thèse du Dr. M.-A. Carvalho ont empêché l'évaluation des barrières énergétiques par RMN ^1H .

II Conception de nouvelles molécules cibles

II.1 Structures des nouvelles porphyrines cibles

Dans la continuité des travaux menés, le premier projet de cette thèse a été d'étudier l'impact d'un substituant alkyle porté par le phényle cyclisé. Les groupements $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ ont été introduits pour pouvoir établir une tendance générale de l'impact des substituants sur les valeurs des barrières énergétiques. Les porphyrines ayant la capacité de coordonner un ion métallique dans leurs cavités, nous avons également étudié dans quelle mesure leur présence et leur nature pouvait affecter la vitesse de racémisation. Pour cette étude, la structure des molécules cibles a été modifiée par rapport aux travaux précédents avec l'utilisation de 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényle comme substituants *meso* (Figure 34).

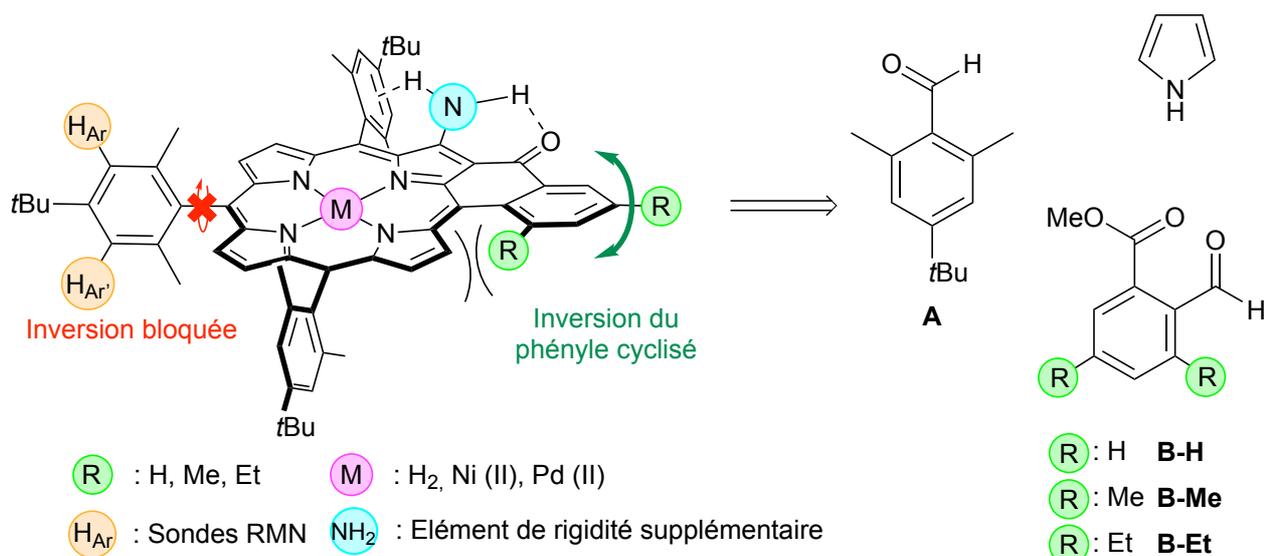


Figure 34. Structure des nouvelles porphyrines cibles.

Les protons *meta* d'un même substituant *meso* (notés H_{Ar}) sont diastéréotopes (bien que portés par des atomes de carbone différents). L'encombrement des positions *o*, *o'* de ce nouveau substituant permet de ralentir sa rotation au point de pouvoir la négliger devant la vitesse d'inversion du phényle cyclisé, l'utilisation des protons H_{Ar} comme sondes RMN ¹H devient donc possible. Si la vitesse d'inversion du phényle cyclisé est suffisamment lente, les protons H_{Ar} et H_{Ar'} peuvent apparaître comme non-équivalents en RMN ¹H, témoignant de la différenciation des faces de la porphyrine. A l'inverse, ils apparaîtront comme équivalents dans le cas d'une inversion rapide.

Les groupements *tert*-butyl permettent de grandement simplifier les spectres RMN ¹H en réduisant la multiplicité des signaux H_{Ar} et confèrent une très grande solubilité aux porphyrines. Enfin, un groupement amine a été placé sur le pyrrole cyclisé afin de rigidifier l'ensemble grâce à l'augmentation de l'encombrement stérique et à la formation d'une liaison hydrogène avec la fonction cétone voisine.

Pour la synthèse de telles porphyrines, plusieurs précurseurs sont requis :

- Le 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylbenzaldéhyde **A**, utilisé comme substituant *meso*
- Le 2-formylbenzoate de méthyle **B-H**, le 2-formyl-3,5-diméthylbenzoate de méthyle **B-Me** et le 2-formyl-3,5-diéthylbenzoate de méthyle **B-Et**, nécessaires à la cyclisation du phényle *meso*. Bien qu'un seul substituant R soit nécessaire pour ralentir la racémisation, un second groupement a été placé de manière à faciliter la synthèse (rendre équivalents les deux sites d'introduction possibles de la fonction aldéhyde du composé **60-R** (Figure 37)).

Dans la suite de ce chapitre, les porphyrines cibles seront nommées selon la nomenclature **P-M-R** (**P** : Porphyrine – **M** : Nature de l'ion métallique – **R** : Nature du groupement espaceur)

II.2 Synthèse des précurseurs

II.2.1 Préparation du 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylbenzaldéhyde **A**

Le 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylbenzaldéhyde **A** a été préparé avec de bons rendements grâce à une synthèse en deux étapes à partir du 5-*tert*-butyl-*m*-xylène selon les méthodes décrites dans la littérature (Figure 35).^{68,93}

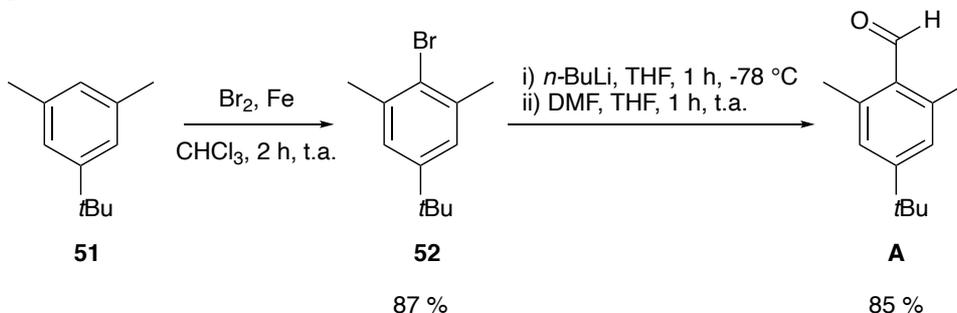


Figure 35. Synthèse du 2,6-diméthyl-4-*tert*-butyl-benzaldéhyde **A**.

II.2.2 Préparation des précurseurs esters

Selon la nature du groupement R, les aldéhydes cibles **B-R** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$) ont été préparés à partir de différents précurseurs. Les synthèses des composés **B-Me** et **B-Et** passent respectivement par l'utilisation des dérivés acides carboxyliques **58-Me** (commercial) et **58-Et**, préparé selon une méthode adaptée de la littérature à partir de 2,6-diéthylaniline **53-Et** (Figure 36).⁹⁴

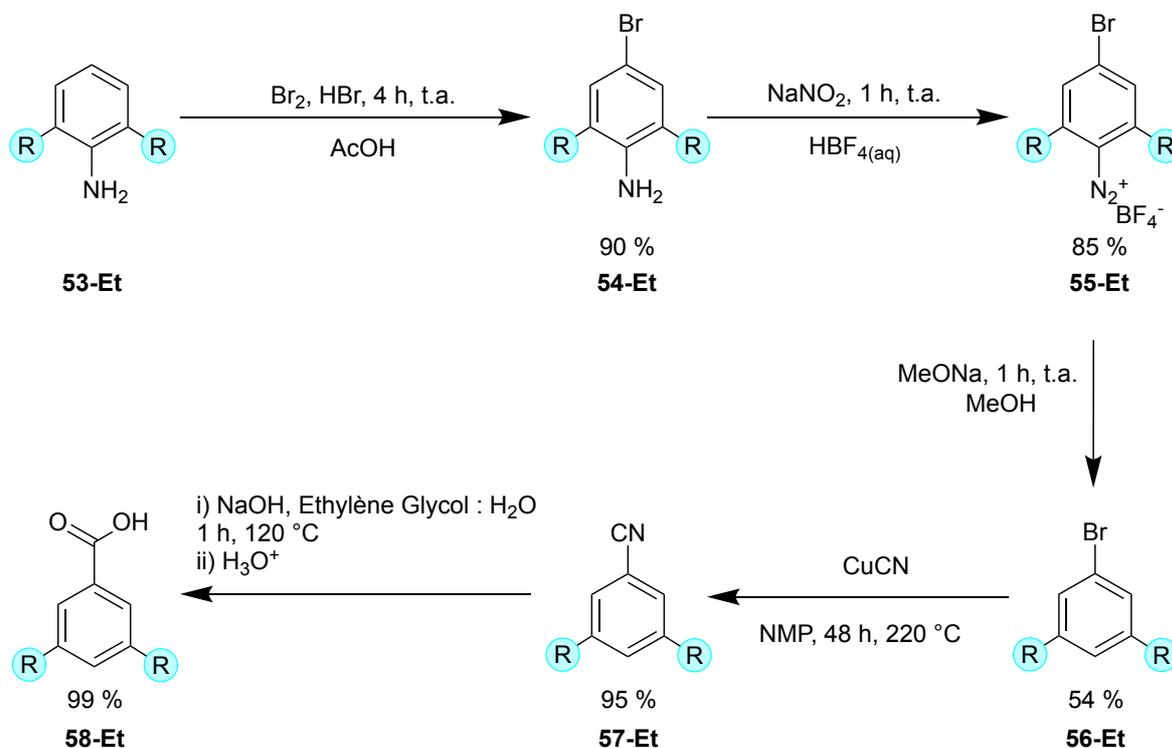


Figure 36. Synthèse de l'acide 3,5-diéthylbenzoïque **58-Et** à partir de 2,6-diéthylaniline **53-Et**.

Dans cet enchainement synthétique, la 2,6-diéthylaniline **53-Et** est bromée sélectivement en position 4 par une réaction avec le dibrome. La fonction amine portée par **54-Et** est ensuite convertie en sel de diazonium tétrafluoroborate **55-Et**, puis dédiazonisée par action du méthanolate de sodium pour obtenir le dérivé de bromobenzène **56-Et**. Une réaction de Rosenmund von Braun a permis de convertir ce dernier en son analogue 3,5-diéthylbenzonitrile **57-Et** avec un excellent rendement de 95%. Enfin, l'hydrolyse de la fonction nitrile en conditions basiques a permis d'obtenir l'acide 3,5-diéthylbenzoïque **58-Et** après un traitement acide (Figure 36).

Les dérivés acides carboxyliques **58-R** (R = Me, Et) sont ensuite successivement convertis en chlorure d'acyle, puis en dérivés *N,N*-diéthylamide **59-R** avec des rendements quasi-quantitatifs. L'amide est ensuite utilisé comme groupement *ortho* directeur lors d'une réaction d'*ortho* lithiation puis, l'addition d'un électrophile comme le DMF a permis d'obtenir les composés **60-R** (R = Me, Et) avec des rendements de l'ordre de 20 % après hydrolyse acide. Une fois les fonctions aldéhydes introduites, les fonctions amides ont été hydrolysées en conditions basiques et les acides carboxyliques **61-R** (R = H, Me, Et) obtenus après traitement ont été estérifiés par action de l'iodure de méthyle en conditions basiques pour obtenir les aldéhydes cibles **B-R** (Figure 37).

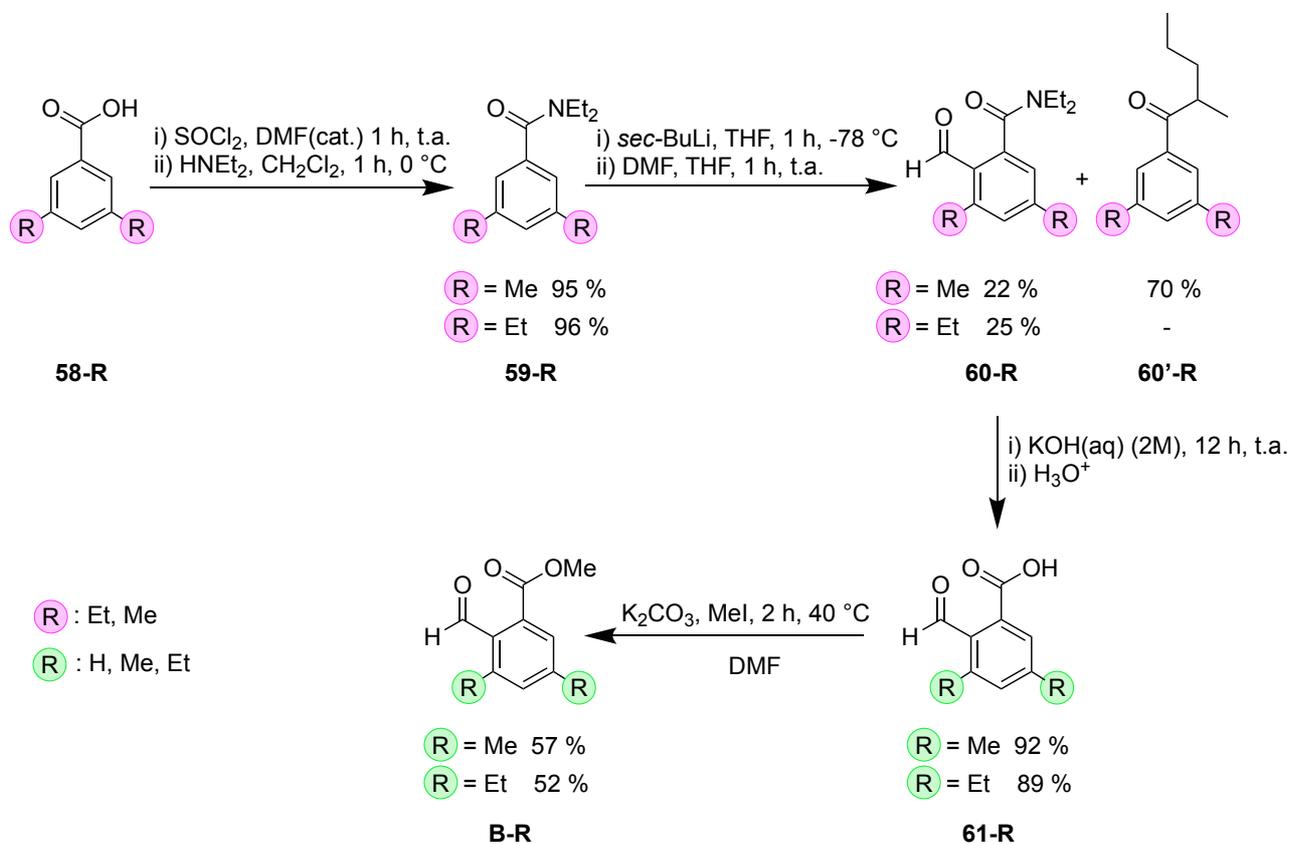


Figure 37. Synthèse des différents précurseurs **B-R** selon les substituants (R = H, Me, Et).

II.2.3 Optimisation de la réaction d'*ortho* lithiation

Dans ces différentes synthèses, l'introduction de l'aldéhyde ($\approx 20\%$ de rendement) a été très problématique et a fortement limité les quantités de matières disponibles. Au cours de cette réaction, l'*ortho* lithiation qui mène à **60-Me** est en compétition avec l'addition du *sec*-BuLi sur le carbonyle pour former la cétone correspondante **60'-Me** ($\approx 70\%$ de rendement) (Figure 37). Pour éviter cette réaction secondaire, différentes tentatives d'optimisation ont été menées pour favoriser l'*ortho* lithiation. En remplaçant le *sec*-BuLi par le *tert*-BuLi, la nucléophilie de l'organolithien diminue par l'augmentation de l'encombrement stérique. Cette modification permettait d'espérer une plus grande sélectivité de l'*ortho* lithiation mais expérimentalement, les produits **62-Me** et **62'-Me** se sont formés des proportions très similaires à celles obtenues avec le *sec*-BuLi (Figure 38).

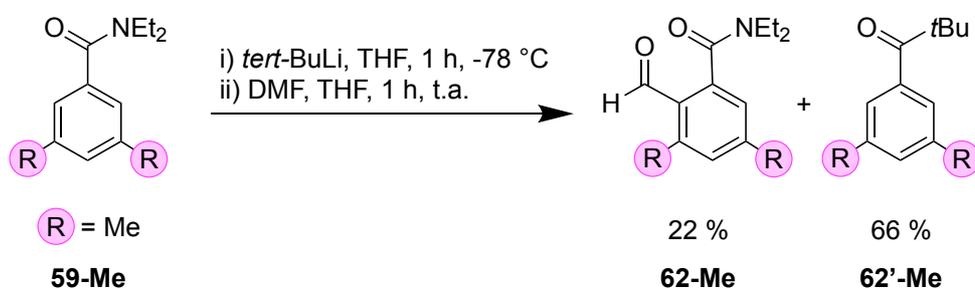


Figure 38. Introduction de la fonction aldéhyde en utilisant le *tert*-butyllithium comme base.

En remplaçant les chaînes éthyles portées par l'atome d'azote par des groupements *isopropyle* **63-Me**, l'augmentation de l'encombrement de l'amide a permis de drastiquement défavoriser l'addition de l'organolithien au profit de l'*ortho* lithiation. Cette nouvelle méthode a permis d'obtenir l'aldéhyde **64-Me** avec 85% de rendement. Malheureusement, l'encombrement stérique introduit a également rendu l'hydrolyse de l'amide impossible, même dans des conditions acides (HBr (45%), AcOH, 10 h, $130\text{ }^\circ\text{C}$), ou basiques (LiOH, dioxane : H_2O , 16 h, reflux) à hautes températures (Figure 39).

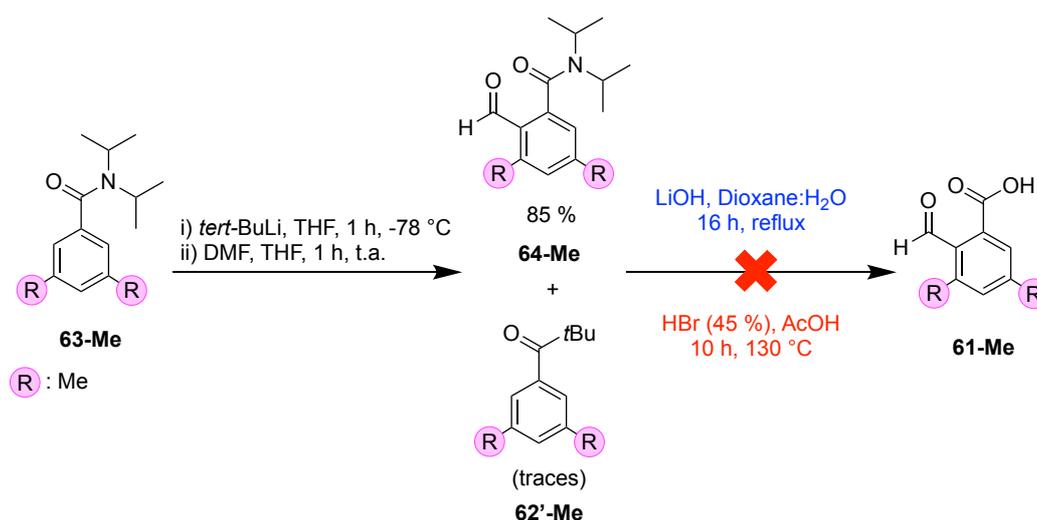


Figure 39. Optimisation de la réaction d'introduction de l'aldéhyde par changement de la nature de l'amide.

Malgré une amélioration très nette de l'étape d'introduction de l'aldéhyde, l'accès à l'acide carboxylique désiré **61-Me** à partir de **64-Me** a été impossible dans ces conditions. Les synthèses de précurseurs ont donc été menées à partir des dérivés *N,N*-diéthylamide **59-R**.

II.3 Synthèse des porphyrines cibles

II.3.1 Formation du macrocycle

Les différentes porphyrines ont été préparées dans des conditions expérimentales précédemment décrites par le laboratoire.¹ Le mélange de pyrrole et des différents aldéhydes **A** et **B-R** dans la stœchiométrie adaptée (A : 3 équivalents, B : 1 équivalent) permet d'obtenir un mélange statistique des différents isomères de porphyrines. Il est intéressant de remarquer que l'encombrement stérique du groupement R a une grande influence sur les rendements des réactions de formation des différentes porphyrines à savoir : 22 % pour **65-H**, 10 % pour **65-Me** (R = Me) et 6 % pour **65-Et** (Figure 40). Ces différences peuvent s'expliquer par les différences d'accessibilités des aldéhydes A et B. Ici, l'aldéhyde **B-H** est plus accessible que l'aldéhyde **A** pour des raisons stériques, ce qui favorise la formation de l'isomère A₃B aux dépens de l'isomère A₄. A l'inverse, l'aldéhyde **B-Et** est le moins réactif, l'isomère A₃B est donc défavorisé au profit de la formation de l'isomère A₄.

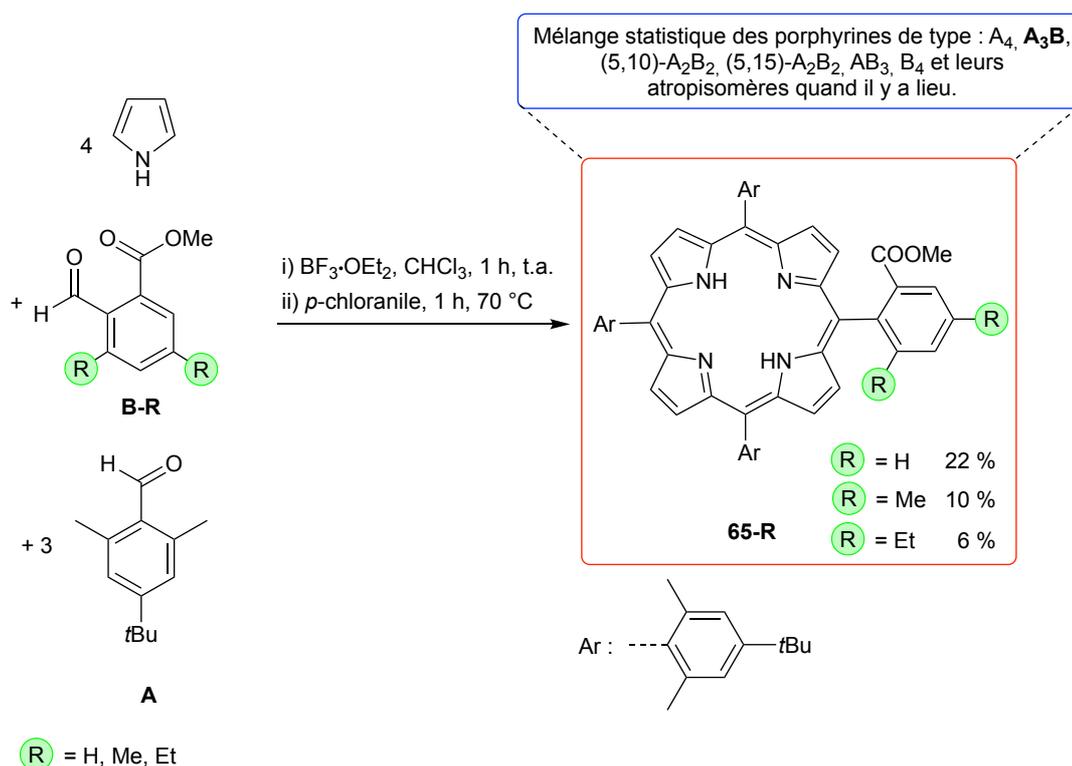
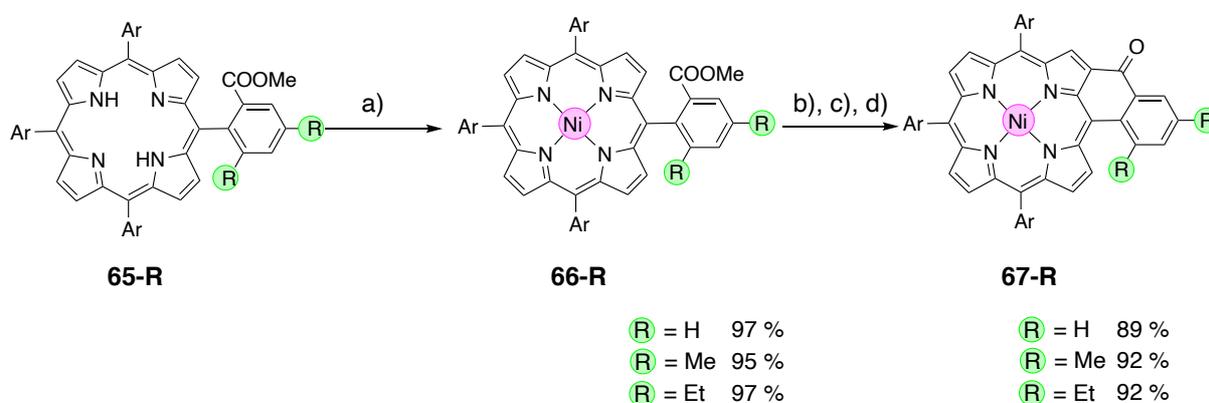


Figure 40. Formations des différentes porphyrines **65-R** (R = H, Me, Et).

II.3.2 Fonctionnalisations périphériques

Une fois obtenues, les porphyrines ont été quantitativement métallées par un complexe de nickel (II) pour former les porphyrines **66-R**. Les fonctions esters ont été hydrolysées en conditions basiques avant d'être engagées dans une réaction de Friedel-Craft intramolécule. Cette réaction est bien connue au laboratoire avec des phényles non-substitués. Ici, l'introduction de groupements encombrants R n'a pas semblé affecter la cyclisation puisque les porphyrines cyclisées **67-R** ont toutes été obtenues avec d'excellents rendements (Figure 41)



a) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, toluène, 12 h, reflux ; b) LiOH , dioxane : H_2O , 12 h, reflux, c) $(\text{COCl})_2$, toluène, 1 h, 40 °C, d) SnCl_4 , toluène, 2 h, t.a.

Figure 41. Formation des porphyrines cyclisées **67-R** (R = H, Me, Et).

Dans le cas des porphyrines de nickel (II), l'introduction du groupement azoté par le réactif de Katritzky⁹⁵ s'est faite dans de très bon rendements, permettant l'accès à la première série de porphyrines cibles **P-Ni-R**. La démétallation de ces porphyrines en milieu acide permet d'accéder à la série de porphyrines bases libres correspondantes **P-H₂-R**. La métallation de ces bases libres avec un complexe de palladium (II) créerait une compétition entre les sites de coordinations internes et externes des porphyrines. La synthèse de la série **P-Pd-R** nécessite donc la métallation préalable des porphyrines par un complexe de palladium (II) avant l'introduction du second site de coordination. Enfin, l'amination des porphyrines de palladium a permis d'accéder à la dernière série de porphyrines cibles **P-Pd-R** (Figure 42).

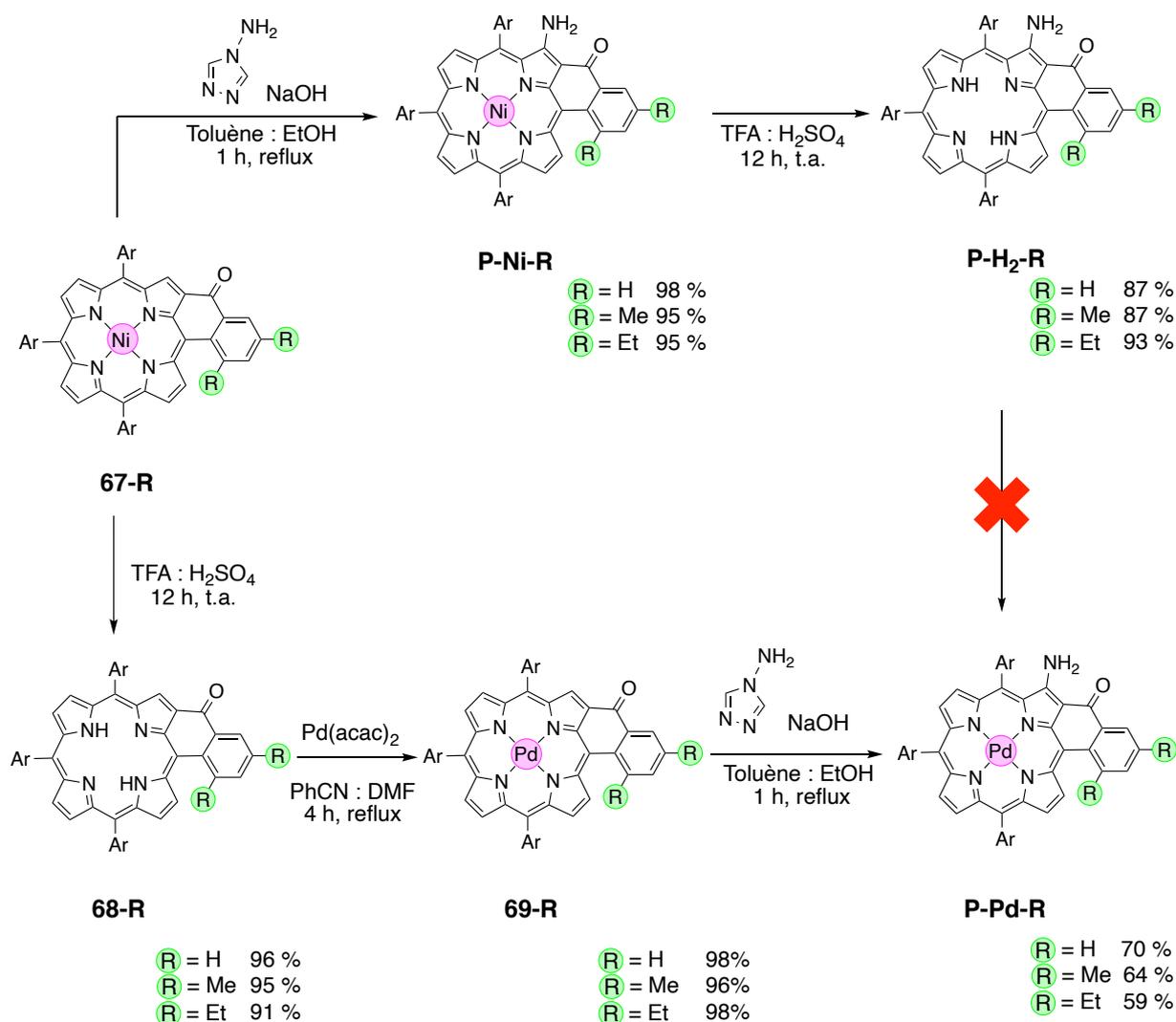


Figure 42. Synthèse des porphyrines cibles **P-M-R**.

III Étude de la cinétique d'inversion de l'hélice

Une fois les porphyrines cibles préparées, les vitesses de racémisation ont été étudiées par RMN ^1H à température variable. Pour rappel, selon la vitesse d'inversion du phényle cyclisé, les deux faces de la porphyrine peuvent être différenciées en RMN ^1H . En particulier, les protons portés par les substituants *meso*, dont la rotation est bloquée, pourront eux aussi être différenciés en faisant varier la température du milieu et/ou la fréquence du spectromètre utilisée. Les trois groupements aryles *meso* portent deux protons chacun (notés H_{Ar} et $\text{H}_{\text{Ar}'}$), il est donc possible d'observer trois ou six signaux H_{Ar} selon que la vitesse de racémisation soit observée comme lente ou rapide (Figure 34). Cette notation est arbitraire et n'indique pas qui de H_{Ar} ou $\text{H}_{\text{Ar}'}$ se situe sur la même face que le phényle cyclisé. A partir de l'éclatement des signaux de deux protons diastéréotopes (noté $|\nu_A - \nu_B|$, exprimé en Hz) et de la température de coalescence (notée T_c , exprimée en K), il est possible d'estimer la barrière énergétique d'inversion (notée ΔG^\ddagger , exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi que sa fréquence (k_{T_c} en Hz). Le phénomène décrit avec les protons H_{Ar} et $\text{H}_{\text{Ar}'}$ est également observable pour les signaux des substituants méthyles aux positions o,o' mais n'est pas exploité pour éviter les redondances.

III.1 Cas de la porphyrine P-H₂-H

Dans le cas de la porphyrine **P-H₂-H** (M = H₂, R = H), les signaux H_{Ar} apparaissent sous la forme de trois singulets qui intègrent pour deux protons. Les faces de la porphyrine ne sont donc pas différenciées (H_{Ar} ≡ H_{Ar'}), témoignant d'une racémisation considérée comme rapide en RMN ¹H quelle que soit la température étudiée (Figure 43). Aucune paire de signaux diastéréotopes n'a été observée et la barrière énergétique de racémisation n'a pas pu être évaluée.

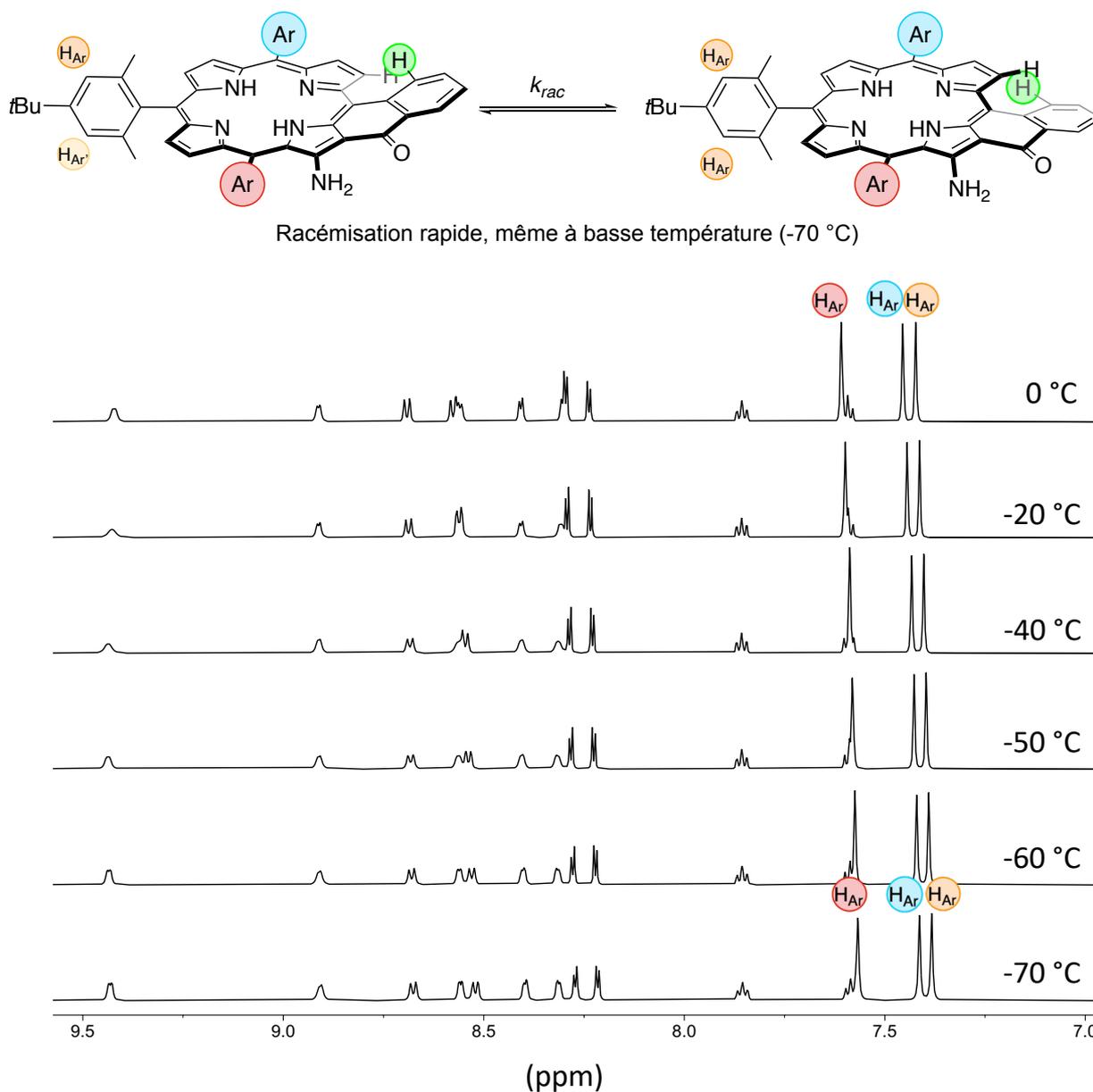


Figure 43. Spectres RMN ¹H de la région aromatique de **P-H₂-H** à différentes températures (CD₂Cl₂, 600 MHz).

III.2 Cas de la porphyrine P-Pd-H

Dans le cas de la porphyrine **P-Pd-H**, les résultats sont similaires à ceux obtenus pour la base libre **P-H₂-H**, avec l'observation de trois singulets d'intégration deux pour les protons H_{Ar} (H_{Ar} ≡ H_{Ar}'), témoignant d'une inversion rapide du phényle cyclisé. Cependant, le spectre dont l'acquisition a été faite à -80 °C montre des signaux plus larges que ceux acquis à des températures plus hautes (Figure 44). Ce phénomène témoigne du ralentissement progressif de l'inversion avec la diminution de la température. Ce ralentissement n'ayant pas été observé dans le cas précédent **P-H₂-H**, on peut supposer que la racémisation est plus lente dans le cas de la métallo-porphyrine **P-Pd-H**.

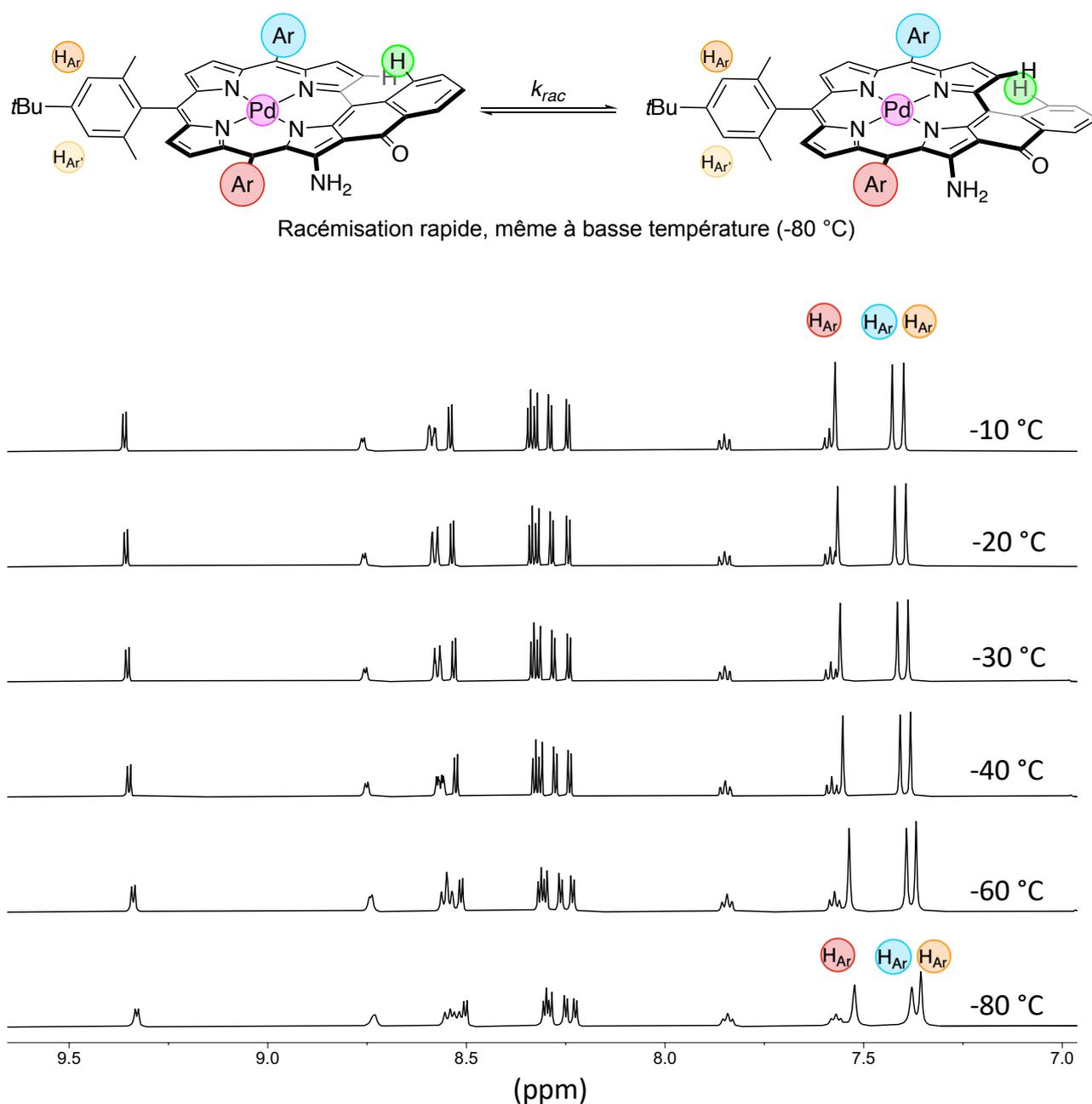
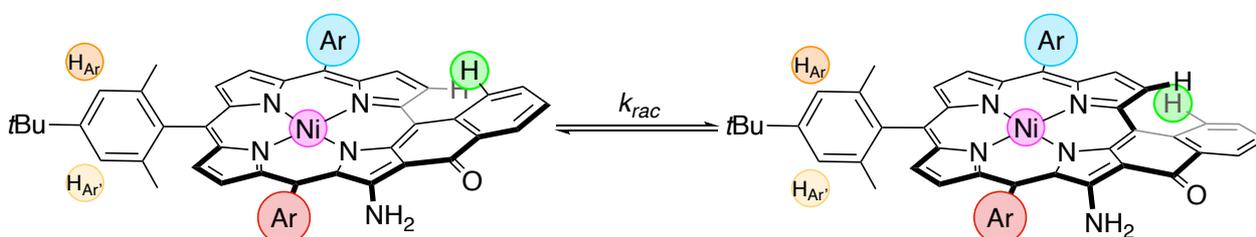


Figure 44. Spectres RMN ¹H de la région aromatique de **P-Pd-H** à différentes températures (CD₂Cl₂, 600 MHz).

III.3 Cas de la porphyrine P-Ni-H

Dans le cas de la porphyrine considérée **P-Ni-H**, les protons H_{Ar} et $H_{Ar'}$ apparaissent comme équivalents pour des températures supérieures à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, témoignant d'une racémisation rapide de l'hélice ($H_{Ar} \equiv H_{Ar'}$). Cependant, lorsque la température passe en dessous de cette valeur, les trois singulets H_{Ar} d'intégration deux, se séparent en six signaux distincts d'intégration un ($H_{Ar} \neq H_{Ar'}$) (Figure 45). En dessous de la température de coalescence $T_c \approx -50\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'éclatement de ces signaux montre que le processus de racémisation est observé comme lent par l'analyse RMN ^1H . A partir de la valeur de température de coalescence estimée, la barrière énergétique d'inversion ΔG^\ddagger a été estimée à $\Delta G^\ddagger = 42\text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est bien trop faible pour permettre la séparation des énantiomères à température ambiante (90 kJ.mol^{-1}), mais la racémisation est déjà significativement plus lente que pour les cas précédents.



Racémisation rapide à t.a. mais différenciation des faces à basse température ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

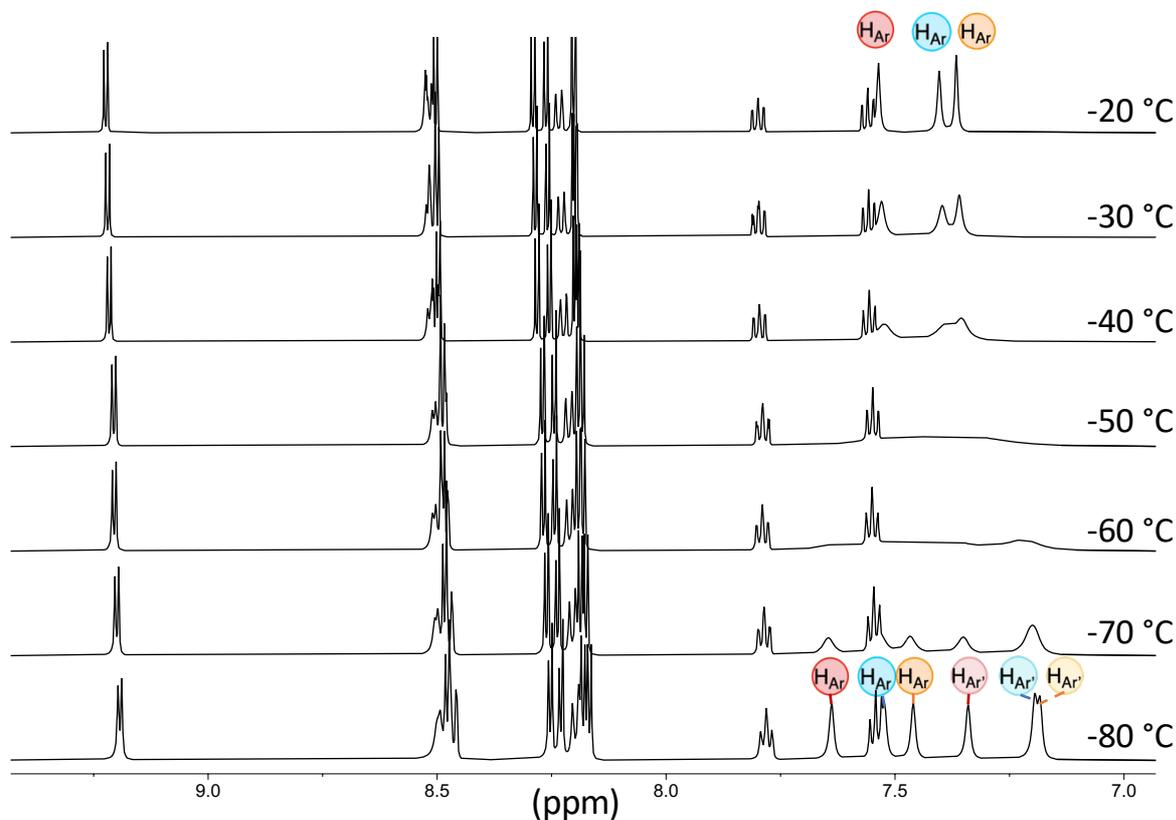


Figure 45. Spectres RMN ^1H de la région aromatique de **P-Ni-H** à différentes températures (CD_2Cl_2 , 600 MHz).

III.4 Cas de la porphyrine P-H₂-Me

Dans le cas de la porphyrine considérée **P-H₂-Me**, il est déjà possible d'observer six signaux H_{Ar} à température ambiante (H_{Ar} ≠ H_{Ar'}). L'introduction d'un substituant R = Me ralentit donc significativement l'inversion. Lors de l'augmentation de la température, les différentes paires de signaux fusionnent pour donner trois signaux d'intégration double, avec une température de coalescence estimée à T_c = 75 °C (H_{Ar} ≡ H_{Ar'}) (Figure 46). La valeur de la barrière énergétique d'inversion associée est ΔG[‡] = 74 kJ.mol⁻¹, ce qui est bien plus élevé que celle de ses analogues **P-Ni-H** et **P-H₂-H**. Cette différence notable par rapport aux cas précédents met donc en évidence l'importance de la nature du substituant R dans le phénomène de racémisation.

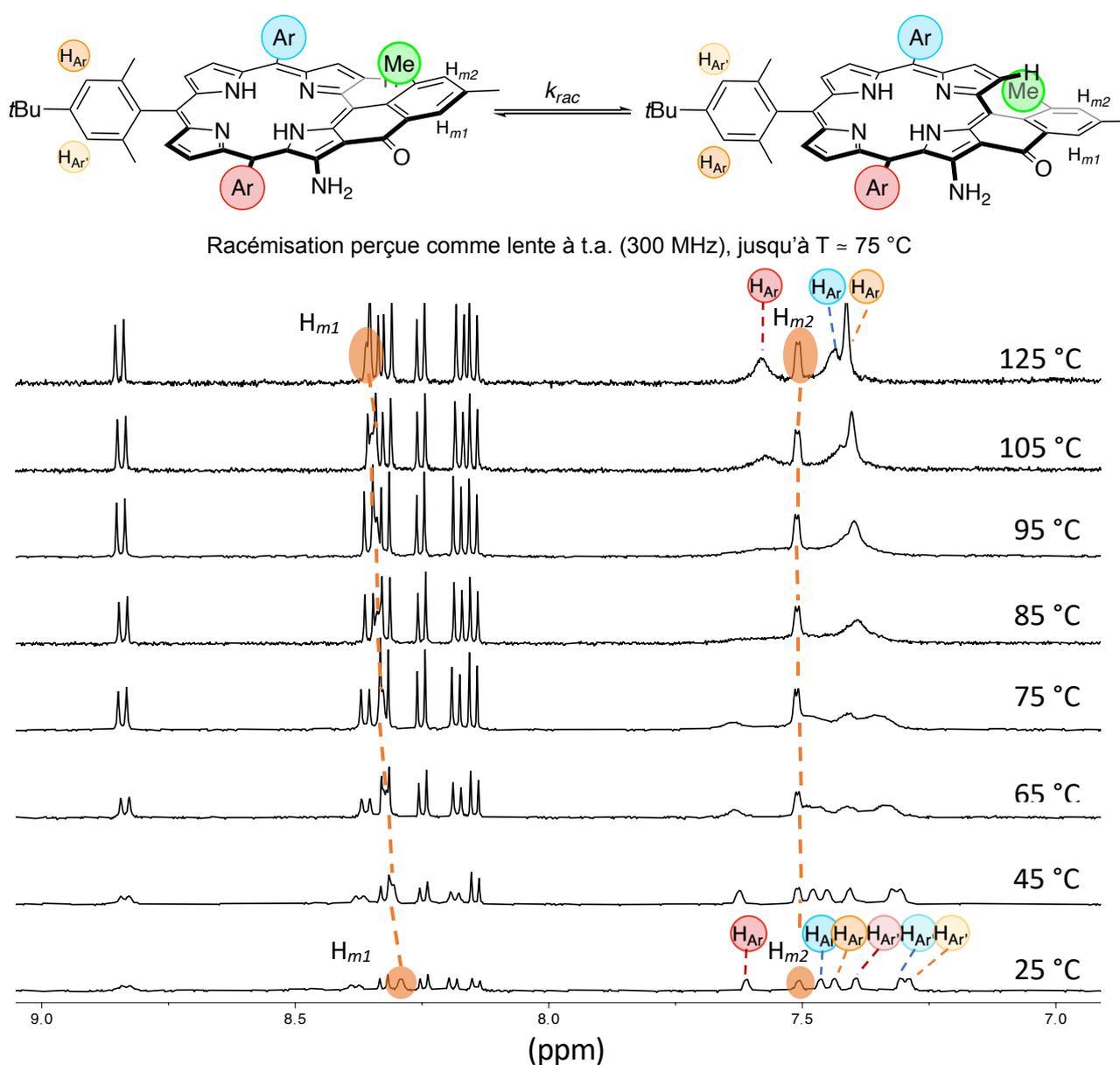


Figure 46. Spectres RMN ¹H de la région aromatique de **P-H₂-Me** à différentes températures (C₂Cl₄D₂, 300 MHz).

III.5 Cas de la porphyrine P-Ni-Me

L'analyse RMN ^1H de la porphyrine **P-Ni-Me** à 25 °C montre également six signaux intégrants chacun pour un proton ($\text{H}_{\text{Ar}} \neq \text{H}_{\text{Ar}'}$). L'augmentation de la température jusqu'à 125 °C ne permet pas d'atteindre la coalescence des signaux et aucun élargissement des signaux n'est remarqué (Figure 47). La barrière énergétique est donc estimée supérieure à 105 kJ.mol $^{-1}$. La métallo-porphyrine **P-Ni-Me** possède donc l'hélice la plus stable parmi les exemples préparés au laboratoire et étudiés par RMN ^1H et on peut supposer que la séparation des énantiomères devrait être possible à température ambiante.

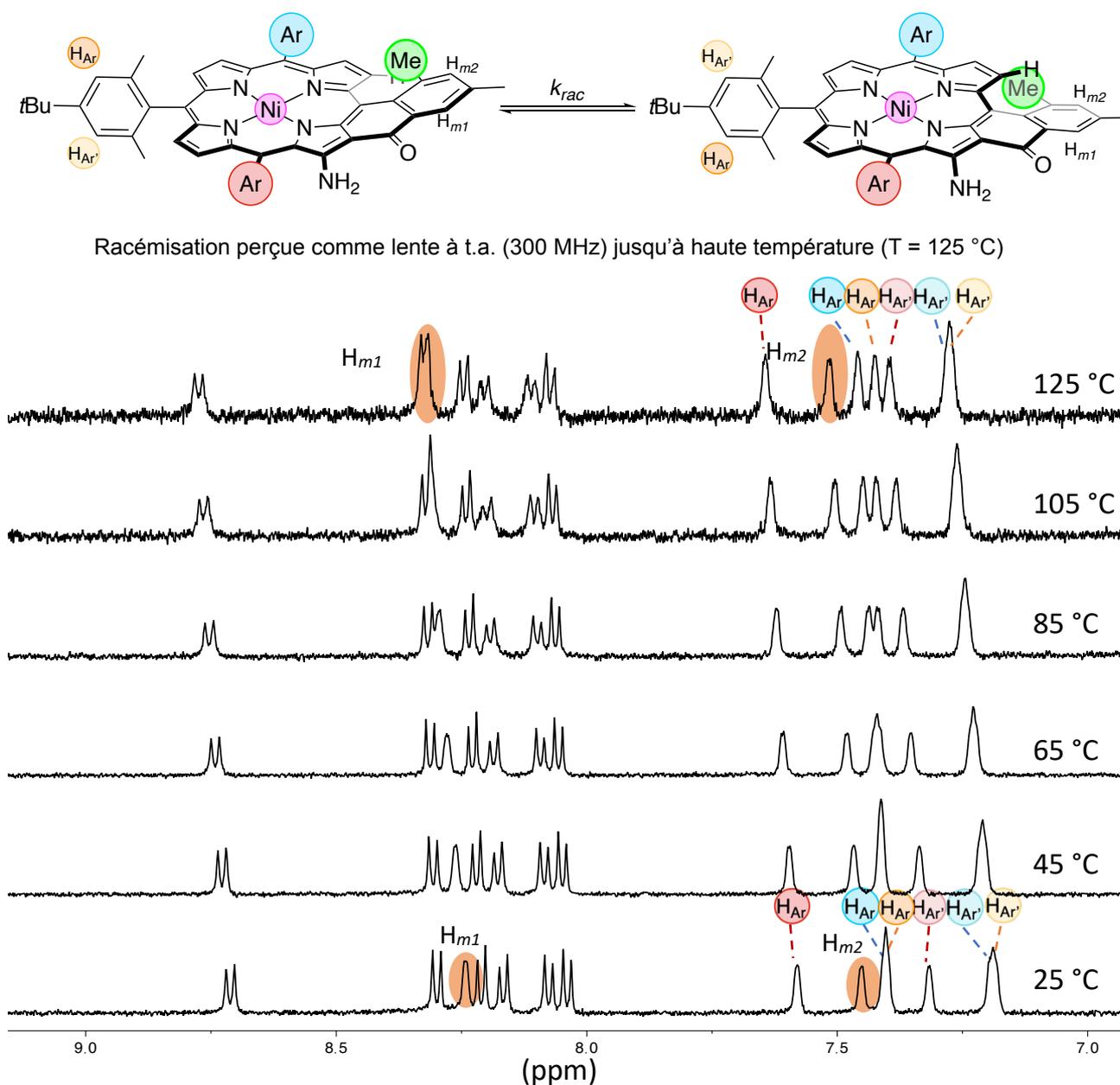


Figure 47. Spectres RMN ^1H de la région aromatique de **P-Ni-Me** à différentes températures ($\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 300 MHz).

Une fois ces résultats obtenus, les porphyrines portant des chaînes éthyliques n'ont pas été étudiées par RMN ^1H à température variable car les barrières énergétiques ont été supposées supérieures à celles des porphyrines méthylées.

IV Séparation des énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale et mesure des vitesses de racémisation

Sur la base des résultats présentés dans la partie précédente, les six porphyrines **P-Ni-R**, **P-H₂-R** et **P-Pd-R** (R = Me, Et) ont été envoyées au Dr. Nicolas Vanthuyne (Université d'Aix-Marseille) pour la séparation des énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale. Ces séparations ont été faites sur une colonne de type (S,S)-Whelk-O1, à partir d'un mélange heptane/isopropanol/dichlorométhane (80/10/10) comme phase mobile. Les énantiomères d'une même espèce ont été isolés dans deux fractions consécutives, identifiées par des détecteurs (UV et CD) à 420 nm (Figure 48). Les spectres de dichroïsme circulaire des différentes fractions ont été acquis et les temps de demi-vie des énantiomères en solution ont été déterminés.

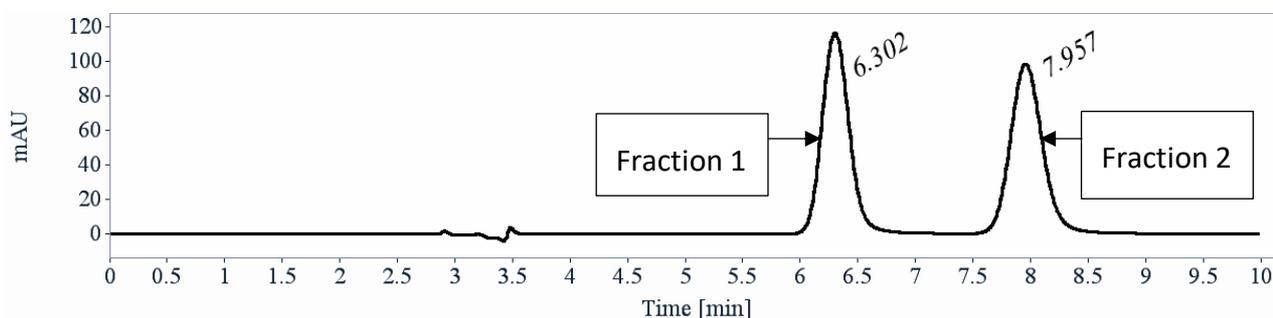


Figure 48. Chromatogramme montrant la séparation des deux énantiomères de la porphyrine **P-Pd-Et**.

Les vitesses de racémisation des différentes hélices ont été déterminées et les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 5). Pour cette étude, les porphyrines énantiopures ont été placées dans des conditions données de solvant et de température. L'évolution des excès énantiomériques a été suivie par HPLC sur phase stationnaire chirale pour en déduire les temps de demi-vie des énantiomères. Les conditions utilisées ont été choisies de façon à effectuer des mesures sur une échelle de temps « raisonnable », elles peuvent donc varier d'une porphyrine à l'autre ce qui rend les comparaisons difficiles. Toutefois, une majorité des études ont été menées dans le dichlorométhane à 35 °C, les comparaisons dressées dans les parties suivantes ont été faites dans ces conditions.

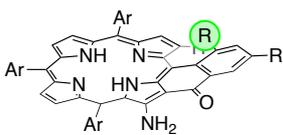
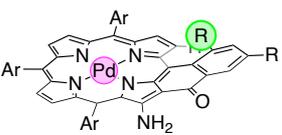
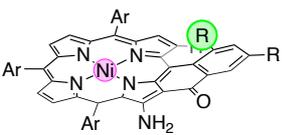
Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et barrières d'inversion (ΔG^\ddagger)						
	 P-H₂-R		 P-Pd-R		 P-Ni-R	
R = Me	$t_{1/2} = 1,5$ heures		$t_{1/2} = 4,3$ heures		$t_{1/2} = 9$ heures	
	$\Delta G^\ddagger = 95,5$ kJ.mol ⁻¹		$\Delta G^\ddagger = 103,0$ kJ.mol ⁻¹		$\Delta G^\ddagger = 106,6$ kJ.mol ⁻¹	
	20 °C, dichlorométhane		35 °C, dichlorométhane		40 °C, éthanol	
R = Et	$t_{1/2} = 2,1$ heures	-	$t_{1/2} = 46$ heures		$t_{1/2} = 5$ jours	
	$\Delta G^\ddagger = 101,2$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G^\ddagger = 89,1$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G^\ddagger = 109,1$ kJ.mol ⁻¹		$\Delta G^\ddagger = 111,5$ kJ.mol ⁻¹	
	35 °C, dichlorométhane	15 °C, éthanol + 0,5 éq. de TFA	35 °C, dichlorométhane		35 °C, dichlorométhane	

Tableau 5. Récapitulatif des temps de demi-vie et des barrières d'inversion des porphyrines.

IV.1 Cas des porphyrines bases libres

Le premier élément à prendre en compte dans ce tableau est la réserve de nos collaborateurs sur les résultats fournis pour les porphyrines bases libres **P-H₂-R** (R = Me, Et). Expérimentalement, il a été remarqué que la racémisation était quasiment instantanée en présence de faibles traces d'acides (TFA introduit volontairement, ou traces résiduelles d'acide chlorhydrique dans les solvants chlorés non fraîchement distillés).

Les deux pKa d'une porphyrine sont connus pour être proches au point qu'il est difficile d'observer une porphyrine monoprotonée ($pK_{a1} = 3,8$ et $pK_{a2} = 4,3$ pour la tétraphénylporphyrine)⁹⁶, l'existence d'un équilibre acido-basique faisant intervenir une porphyrine doublement protonée (et donc doublement chargée) est donc raisonnable. La déformation du macrocycle associée à la minimisation des interactions électrostatiques pourrait favoriser l'inversion du phényle cyclisé et réduire le temps de demi-vie des énantiomères **P-H₂-R** (R = Me, Et) (Figure 49). Ce phénomène est cohérent avec des observations déjà faites dans la littérature.⁵⁷

Les temps de demi-vie indiqués dans le tableau 1 ont été obtenus en utilisant un solvant fraîchement distillé, toutefois, il reste difficile de quantifier la part de racémisation due à la présence d'éventuelles traces d'acide. Le temps de demi-vie de 1,5 heures donné pour la porphyrine **P-H₂-Me** a été mesuré dans le dichlorométhane à 20 °C. Dans les parties suivantes, nous supposons

que ce temps de demi-vie serait plus court à 35 °C, rendant ainsi possible la comparaison avec d'autres porphyrines.

IV.2 Influence du métal sur la vitesse de racémisation

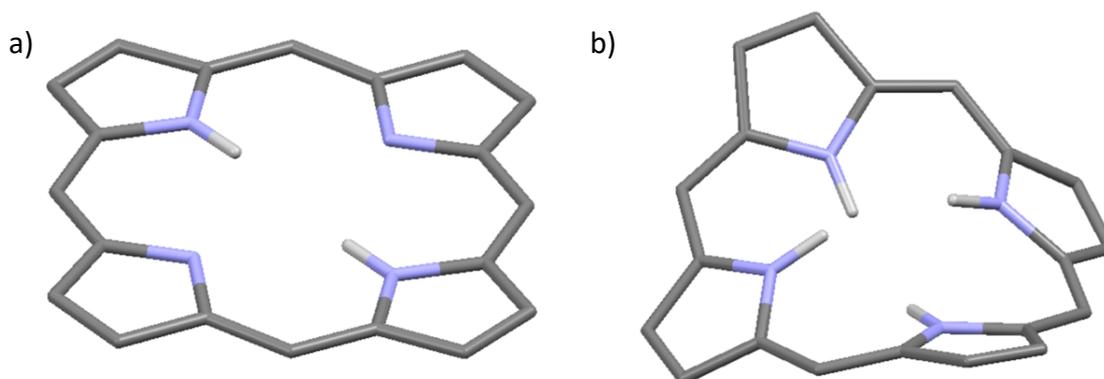


Figure 49. a) Structure d'une tétraphényl porphyrine (H_2 -TPP) et b) sa forme diacide (H_4 - TPP^{2+}),^{97,98} les groupements phényles, les atomes d'hydrogènes non-pertinents et le contre-ion associé à l'espèce H_4 - TPP^{2+} ont été omis pour conserver la clarté de la représentation.

Pour un substituant donné ($R = Et$), les temps de demi-vie ont été mesurés à 2,1 heures, 46 heures et 5 jours pour les porphyrines **P-H₂-Et**, **P-Pd-Et** et **P-Ni-Et** respectivement, ce qui semble en accord avec les résultats obtenus en RMN 1H pour la série **P-M-H** ($M = H_2, Ni(II), Pd(II)$). La présence d'un ion métallique dans la porphyrine a donc un impact notable sur la vitesse de racémisation du phényle cyclisé.

De plus, on remarque une différence entre les temps de demi-vie des porphyrines **P-Ni-Et** et **P-Pd-Et**. Les deux ions étant iso-électroniques, la différence est supposée être d'origine structurale. L'ion Ni^{2+} est « petit » par rapport à la cavité de la porphyrine et sa coordination entraîne une déformation du noyau aromatique ($d(Ni-N) \approx 1,9 \text{ \AA}$) qui adopte une conformation « ruffled » (Figure 50.a). L'ion Pd^{2+} quant à lui, est plus adapté à cette cavité et sa coordination n'entraîne pas de déformation notable du cœur aromatique ($d(Pd-N) \approx 2,0 \text{ \AA}$) (Figure 50.b). Pour expliquer les variations observées, on peut supposer que la déformation du système aromatique dans le cas de la porphyrine de nickel (II) induit plus de tension au sein du macrocycle, alors que la porphyrine de palladium (II) pourrait s'accommoder plus facilement aux déformations.⁷⁸

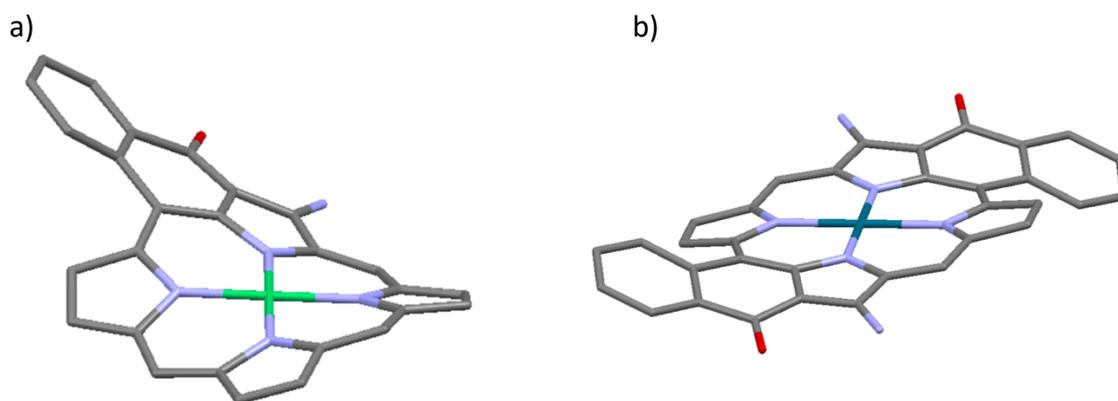


Figure 50. a) Structure d'une porphyrine de nickel (II) mono-cyclisée adoptant une conformation « ruffled », b) Structure d'une porphyrine de palladium (II) doublement cyclisée adoptant une conformation plus plane (waved).

IV.3 Influence du substituant sur la vitesse de racémisation

Pour un métal donné, on mesure des temps de demi-vie de 4,3 et 46 heures pour les porphyrines **P-Pd-Me** et **P-Pd-Et**. En supposant que la vitesse d'inversion augmente avec la température, cette variation est également respectée avec les porphyrines bases libres **P-H₂-Me** et **P-H₂-Et** pour lesquelles on obtient des temps de demi-vie de 1,5 et 2,1 heures. Ces résultats sont en accord avec l'étude RMN ¹H menée : les temps de demi-vie augmentent avec l'encombrement du substituant R.

V Approche computationnelle de la racémisation des hélices

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme de racémisation, une collaboration a été mise en place avec le Dr. Christophe Gourlaouen (Institut de Chimie, Université de Strasbourg) pour évaluer les énergies des états de transition des différentes porphyrines. Les calculs ont été réalisés avec GAUSSIAN 09 version D01 en DFT (fonctionnelle ωB97XD). Les atomes ont été décrits par la base 6-31+G** sauf le palladium décrit par le pseudopotentiel SDD et sa base associée. Le solvant (CH₂Cl₂) a été introduit au travers d'un PCM (Polarizable Continuum Model). Toutes les structures optimisées ont été caractérisées par un jeu de fréquence réelles pour les minima et une fréquence imaginaire pour les états de transitions (TS). Les enthalpies libres ont été extraites de ces calculs de fréquence. Afin de faciliter les calculs, les substituants 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényles ont été remplacés par des atomes d'hydrogène (Figure 51.a). Ces modifications structurales vont nécessairement modifier les valeurs des barrières énergétiques obtenues, mais

leur ordre relatif devrait rester inchangé. Les résultats obtenus pour les différents fragments sont regroupés ci-dessous (Figure 51.b).

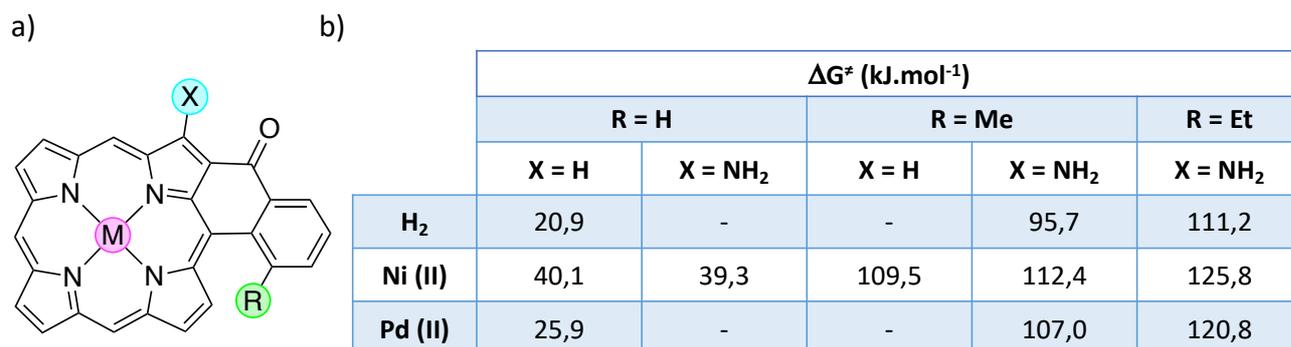


Figure 51. a) Fragment étudié et b) valeurs des barrières énergétiques de racémisation calculées.

V.1 Etude de l'état d'équilibre

Selon les substrats, des écarts énergétiques de l'ordre de 5-15 kJ.mol⁻¹ peuvent être observés avec les valeurs expérimentales. Ces faibles différences sont probablement dues à la nature des fragments considérés ou aux approximations faites lors des calculs.

V.1.1 Influence du groupement azoté, X = NH₂

D'après les calculs menés, la présence de liaison hydrogène avec le carbonyle voisin semble n'avoir qu'un impact très faible sur les barrières énergétiques d'inversion (≈ 3 kJ.mol⁻¹ dans le cas R = Me).

V.1.2 Influence du métal

Les résultats obtenus semblent en accord avec les résultats expérimentaux et montrent une augmentation de la valeur des barrières énergétique dans l'ordre :

$$\Delta G^\ddagger(\text{H}_2) < \Delta G^\ddagger(\text{Pd (II)}) < \Delta G^\ddagger(\text{Ni (II)})$$

Un des avantages majeurs de l'approche computationnelle est de pouvoir s'affranchir des effets de protonation liés au solvant. Dans le cas du fragment avec M = H₂, R = Et, la barrière est estimée à 111,2 kJ.mol⁻¹ alors qu'elle est de 101,2 kJ.mol⁻¹ dans le cas de **P-H₂-Et**. Bien que ces deux cas soient difficilement comparables, on peut suggérer que la différence entre ces deux valeurs soit en partie due à l'effet de protonation de **P-H₂-Et** dans les conditions de mesures.

V.1.3 Influence du substituant

Comme pour l'influence des métaux, les résultats obtenus par cette approche sont en accord avec les résultats expérimentaux. Pour un métal donné, plus le substituant est volumineux, plus la barrière énergétique d'inversion est haute.

$$\Delta G^\ddagger(\text{H}) < \Delta G^\ddagger(\text{Me}) < \Delta G^\ddagger(\text{Et})$$

Au cours de l'inversion, les hélices formées doivent passer par un ou plusieurs état(s) de transition dont la géométrie permet de justifier les valeurs des barrières énergétiques d'inversion. Ces résultats ne peuvent être atteints expérimentalement, mais leur approximation par des méthodes computationnelles peut permettre d'obtenir des informations sur le mécanisme d'inversion suivi par l'hélice.

V.2 Étude de l'état de transition

Pour les états de transitions des composés avec R = H, on distingue deux cas :

Dans les cas M = H₂ et Pd (II), les macrocycles sont capables d'adopter un état de transition plan (Figure 52.a et b) alors que dans le cas M = Ni (II), la conformation « ruffled » adoptée par le macrocycle impose une légère courbure avec le phényle cyclisé et empêche la planéité de l'ensemble (Figure 52.c).

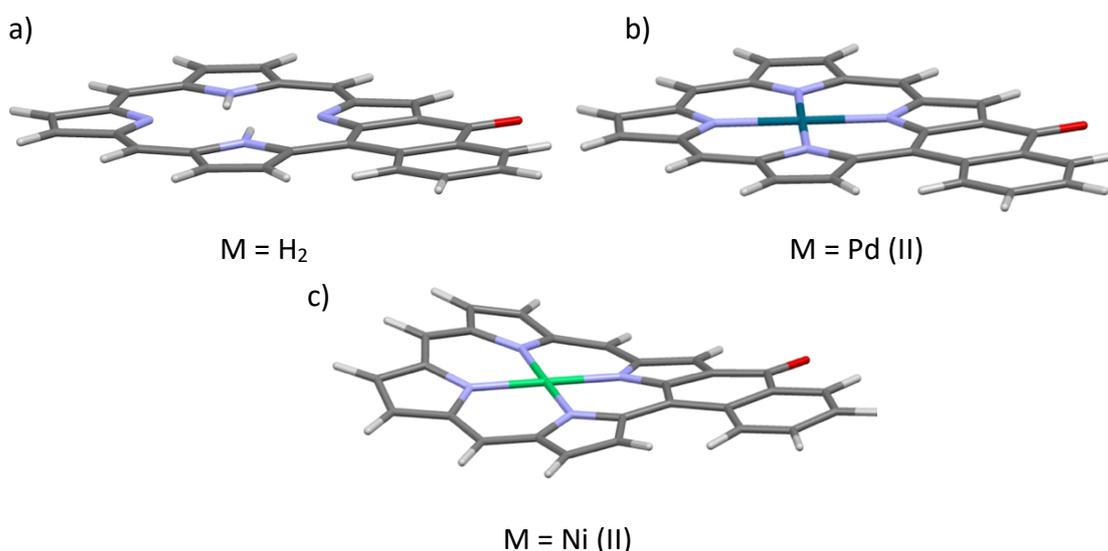


Figure 52. Représentation des états de transition des fragments R = H pour a) M = H₂ et b) M = Pd (II), c) M = Ni (II).

Ce comportement est très semblable à l'état de transition rencontré pour les [4]héliènes pour lesquels l'inversion passe par un intermédiaire plan. A l'inverse, lorsque le phényle cyclisé est

substitué (R = Me, Et), la géométrie de l'état de transition change totalement et s'apparente plus à celle des hélicènes de plus grandes tailles (Figure 53).⁹⁹ Étant donné le volume occupé par un substituant autre qu'un atome d'hydrogène, il est concevable que le passage par un intermédiaire plan soit impossible. La nécessité de déformer le macrocycle au cours de l'inversion est vraisemblablement la raison pour laquelle les différences d'énergies observées entre R = H et R = Me sont si importantes (de l'ordre de 70 kJ.mol⁻¹). D'après les structures calculées, le groupement CH₃ de la chaîne éthyle est dirigé à l'opposé de la porphyrine ce qui diminue probablement son impact sur la différence de barrière énergétique. Pour continuer cette étude il serait intéressant de préparer les porphyrines R = *i*Pr, *t*Bu afin de maximiser l'encombrement stérique local, mais il est évident que son impact se ferait sentir sur les rendements des différentes étapes de synthèse.

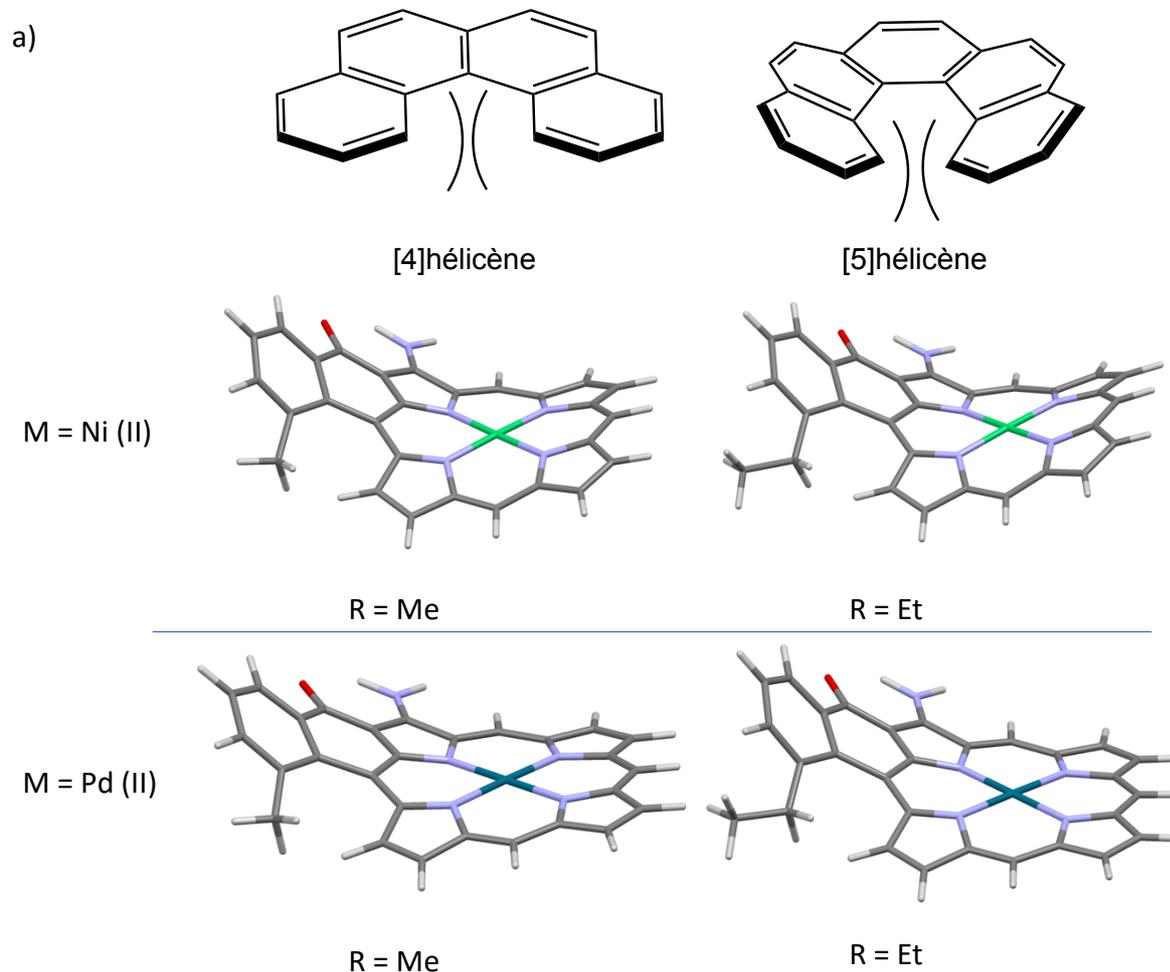


Figure 53. a) Représentation des états de transition des [n]hélicènes (n = 4, 5) et b) représentation des états de transition des fragments M = Ni (II), Pd (II) et R = Me, Et.

Pour résumer :

- La racémisation de l'hélice est un mouvement couplé à la déformation de la porphyrine. La rigidité et/ou la conformation adoptée par le macrocycle est donc directement corrélée à la vitesse d'inversion de l'hélice.

L'impact de l'ion métallique sur la racémisation est lié à plusieurs facteurs :

- Un rôle de groupement protecteur, pour empêcher la protonation de la porphyrine qui favorise sa racémisation.
- Un rôle structural, par le gain de rigidité acquis par la coordination d'un métal.
- La conformation adoptée par le macrocycle qui peut plus ou moins favoriser l'inversion du phényle cyclisé.

Pour un ion métallique donné, la vitesse de racémisation diminue à mesure que l'encombrement de R augmente $t_{1/2}(\mathbf{P-M-Et}) > t_{1/2}(\mathbf{P-M-Me}) > t_{1/2}(\mathbf{P-M-H})$. Pour un substituant R donné, les temps de demi-vie des porphyrines de nickel (II) sont supérieurs à ceux des porphyrines de palladium (II), $t_{1/2}(\mathbf{P-Ni-R}) > t_{1/2}(\mathbf{P-Pd-R})$. L'interprétation de cette tendance est difficile, mais nous attribuerions cette différence à la capacité des macrocycles à se déformer. Les Ni(II)-porphyrines **P-Ni-R** soumises à plus de tensions, leur racémisation serait alors plus difficiles que celle des porphyrines de palladium (II) analogues.

V.3 Propriétés optiques et chiroptiques

V.3.1 Spectres d'absorption (lumière non-polarisée)

Les spectres d'absorption UV/vis des différentes porphyrines sont typiques des porphyrines cyclisées développées par le laboratoire (Figure 54). On remarque autour de 460 nm, une bande de Soret avec des valeurs de ϵ comprises entre 100000 et 120000 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans le cas des porphyrines bases libres **P-H₂-R** et porphyrines de nickel (II) **P-Ni-R**, et autour de 470 nm pour les porphyrines de palladium (II) **P-Pd-R**. Les bandes Q sont au nombre de deux (M = Ni (II), Pd (II)) ou quatre (M = H₂) selon la symétrie du macrocycle. Après la cyclisation, le système aromatique de la porphyrine est étendu grâce à la participation du groupement *meso* cyclisé, le spectre subit donc un déplacement bathochrome à toutes longueurs d'ondes par rapport à celui de l'espèce non-cyclisée. Les bandes

d'absorption de ces composés sont élargies car la perte de symétrie induite par la cyclisation provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies des porphyrines.

D'après les spectres obtenus, la nature du groupement R ne semble pas avoir d'impact notable sur les longueurs d'ondes des différentes bandes d'absorption.

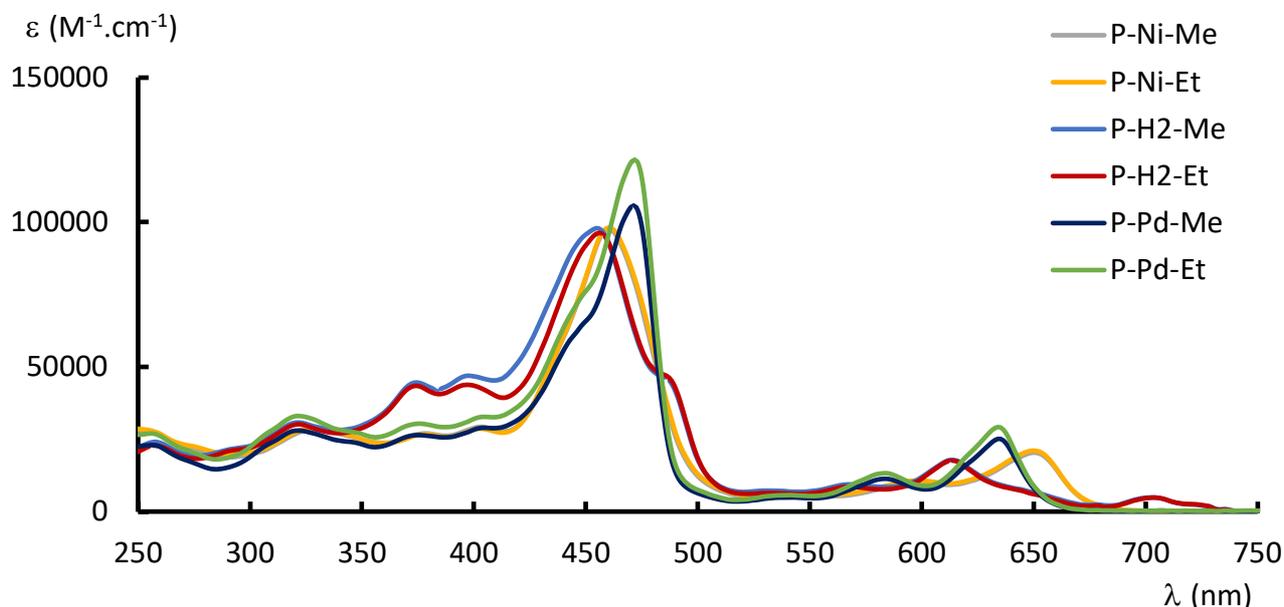


Figure 54. Spectres d'absorption UV/vis dans le dichlorométhane des différentes porphyrines étudiées **P-Ni-R**, **P-H₂-R** et **P-Pd-R**.

V.3.2 Spectres de dichroïsme circulaire (absorption de lumière polarisée circulairement)

Il a été vu dans la partie IV que les atropisomères isolés avaient des durées de vie relativement courtes en solution. Pour cette raison, les espèces ont été isolées avec des excès énantiomériques (ee) variables (Tableau 6).

Composés	Excès énantiomériques (ee)	
	Enantiomère 1	Enantiomère 2
P-Ni-Me	92 %	95 %
P-Ni-Et	> 99,5 %	> 99,5 %
P-H ₂ -Me	89 %	-
P-H ₂ -Et	86,5 %	74,5 %
P-Pd-Me	92 %	88 %
P-Pd-Et	> 98 %	> 97,9 %

Tableau 6. Récapitulatif des excès énantiomériques obtenus pour la séparation de chacun des atropisomères.

Les configurations des hélices pour chacune des fractions n'ont pas été déterminées étant données les vitesses de racémisation des espèces en solution. L'acquisition des spectres CD a été menée avec des solutions dont les excès énantiomériques correspondent à ceux donnés dans le Tableau 6. Comme attendu, les deux énantiomères d'une même espèce montrent des spectres CD de signes opposés (en faisant abstraction des différences d'excès énantiomériques dues à la racémisation de l'échantillon) (Figure 55, 56, 57). L'analyse des spectres CD qui suit nécessite de différencier les énantiomères d'une même espèce. On notera **P-M-R-1** et **P-M-R-2**, les énantiomères correspondants respectivement aux fractions isolées 1 et 2.

◇ **Cas des porphyrines de nickel (II) P-Ni-Me et P-Ni-Et**

Les valeurs de $\Delta\varepsilon$ semblent avoir une dépendance très faible à la nature du substituant R (Figure 55). Les espèces **P-Ni-Me-1** et **P-Ni-Et-1** montrent successivement une bande d'intensité très faible à 257 nm ($\Delta\varepsilon = + 8.7 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), une bande d'intensité intermédiaire à 287 nm ($\Delta\varepsilon = - 47 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Après une inversion des signes, deux bandes d'intensités égales sont observées à 344 nm et 375 nm ($\Delta\varepsilon = + 75 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Après un épaulement intermédiaire à 405 nm ($\Delta\varepsilon = - 16 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), les bandes de Soret apparaissent comme les bandes de plus haute intensité à 458 nm ($\Delta\varepsilon = - 165 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Enfin, les bandes Q apparaissent comme deux bandes de signes opposés. La première bande à 535 nm possède une intensité très faible ($\Delta\varepsilon = - 7.8 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) alors que la deuxième bande à 656 nm possède une intensité modérée ($\Delta\varepsilon = + 45 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les deux énantiomères associés **P-Ni-Me-2** et **P-Ni-Et-2** montrent des bandes de signes opposés et d'intensités égales (en faisant abstraction des différences d'excès énantiomériques).

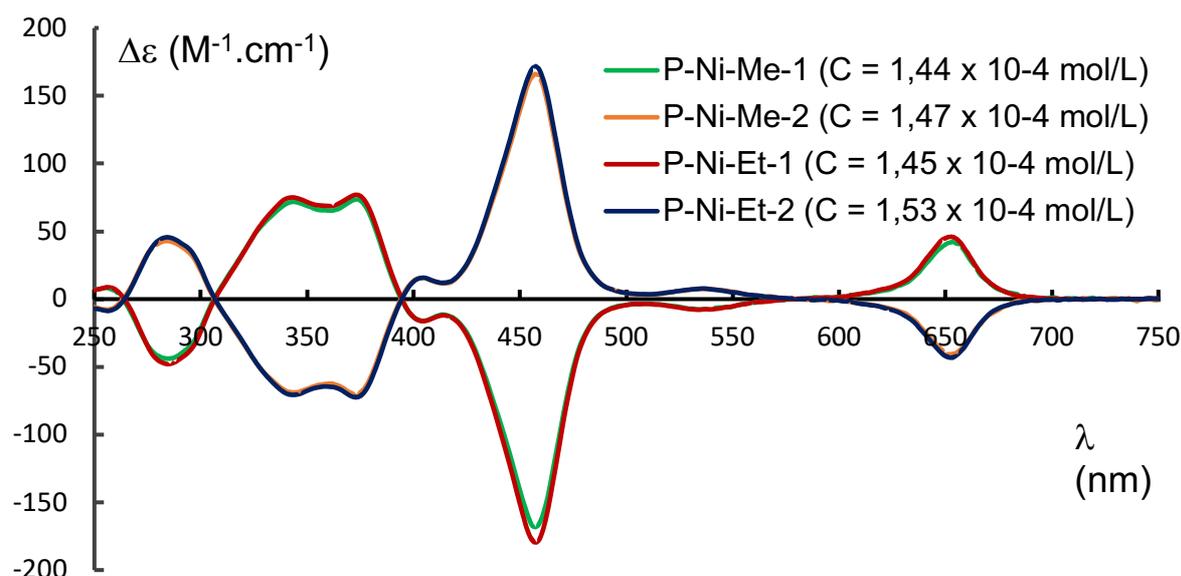


Figure 55. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines de nickel (II) **P-Ni-R-1** et **P-Ni-R-2** (R = Me, Et) dans le dichlorométhane.

◇ **Cas des porphyrines bases libres P-H₂-Me et P-H₂-Et**

Les valeurs de $\Delta\varepsilon$ semblent très peu dépendantes de la nature du substituant R (Figure 56). Dans le cas des premiers énantiomères isolés **P-H₂-R-1** (R = Me, Et), on notera pour chaque espèce, une bande d'absorption négative d'intensité très faible à 278 nm ($\Delta\varepsilon = -8,5 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), suivie de deux bandes d'intensités intermédiaires à 326 nm et 374 nm (respectivement $\Delta\varepsilon = +38 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $+52 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le passage à la bande de Soret se traduit par une inversion des signes avec un épaulement à 400 nm ($\Delta\varepsilon = -11 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une bande très intense à 451 nm ($\Delta\varepsilon = -110 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Enfin, la dernière bande notable correspondant aux bandes Q s'observe avec une intensité faible ($\Delta\varepsilon = +15 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à 618 nm. Les énantiomères associés **P-H₂-Me-2** et **P-H₂-Et-2** montrent des bandes de signes opposés et d'intensités égales (en faisant abstraction des différences d'excès énantiomériques).

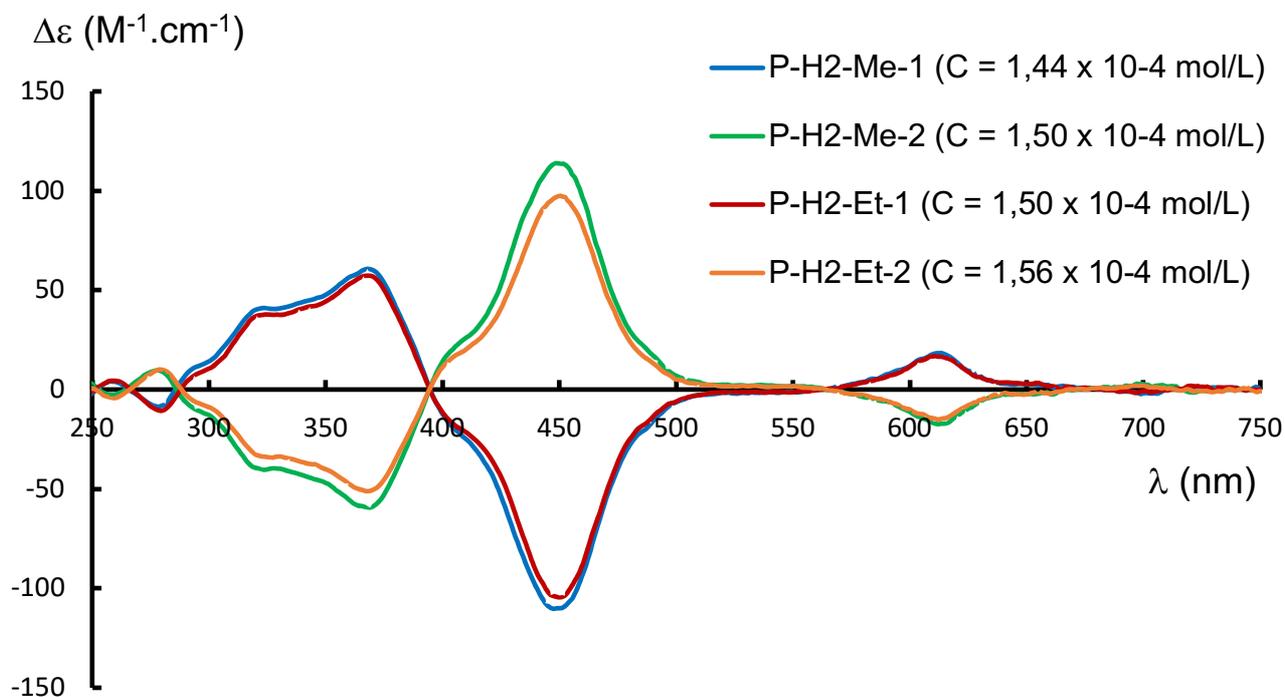


Figure 56. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines bases libres **P-H₂-R** (R = Me, Et) dans le dichlorométhane.

◇ Cas des porphyrines de palladium (II) P-Pd-Me et P-Pd-Et

Bien que les spectres des composés méthylés et éthylés montrent des valeurs de $\Delta\epsilon$ sensiblement différentes (Figure 57), elles sont vraisemblablement dues aux différences d'excès énantiomériques entre les composés méthylés et éthylés (Tableau 2). Les valeurs commentées seront donc celles des composés **P-Pd-Et** dont les excès énantiomériques se rapprochent le plus d'espèces énantiopures. Le spectre obtenu pour **P-Pd-Et-1** montre successivement une bande d'intensité intermédiaire à 281 nm ($\Delta\epsilon = -50 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), trois bandes d'intensités très proches à 336 nm, 350 nm et 370 nm ($\Delta\epsilon = +66 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta\epsilon = +62 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta\epsilon = +57 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement). Après deux épaulements intermédiaires à 405 nm ($\Delta\epsilon = -4,1 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 448 nm ($\Delta\epsilon = -78 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), la bande de Soret apparaît comme la bande de plus haute intensité à 463 nm ($\Delta\epsilon = -123 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Une bande de très faible intensité est présente à 497 nm ($\Delta\epsilon = -10 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Enfin, les bandes Q apparaissent comme une bande large à 640 nm ($\Delta\epsilon = +36 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'énantiomère associé **P-Pd-Et-2** montre des bandes de signes opposés et d'intensités égales (en faisant abstraction des différences d'excès énantiomériques).

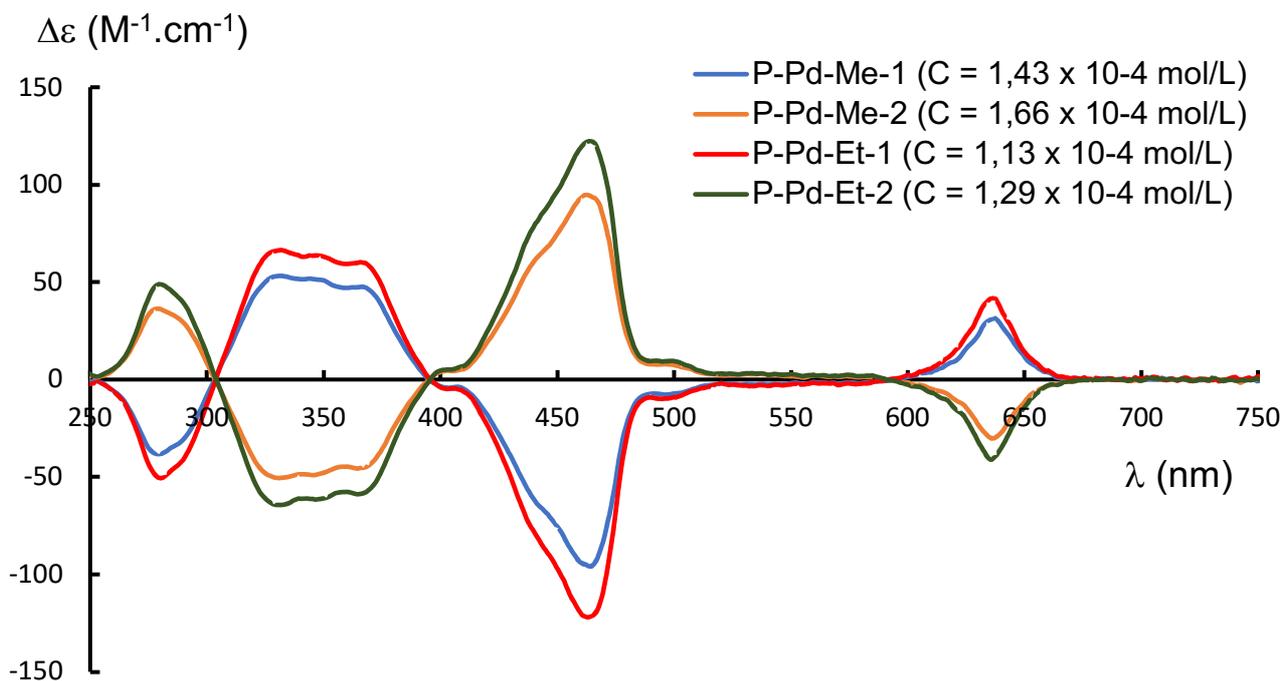


Figure 57. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines de palladium (II) **P-Pd-R** (R = Me, Et) dans le dichlorométhane.

V.3.3 Mesure des activités de luminescence circulairement polarisée

Grâce à leur chiralité, les porphyrines bases libres **P-H₂-R** et les porphyrines de palladium (II) **P-Pd-R**, connues pour être émissives seraient susceptibles d'émettre une lumière circulairement polarisée (Figure 58). Ces mesures étaient prévues en collaboration avec le Dr. Cyriaque Genet (ISIS, Université de Strasbourg) mais ont été retardées par la situation sanitaire (1^{er} confinement, trois mois de cessation d'activités). Lors de la réouverture du laboratoire, des mesures de dichroïsme circulaire ont mis en évidence la racémisation quasi-totale des énantiomères. Étant donné le faible temps de vie de ces espèces en solution, les énantiomères n'ont pas été séparés à nouveau et d'autres systèmes ont été étudiés.

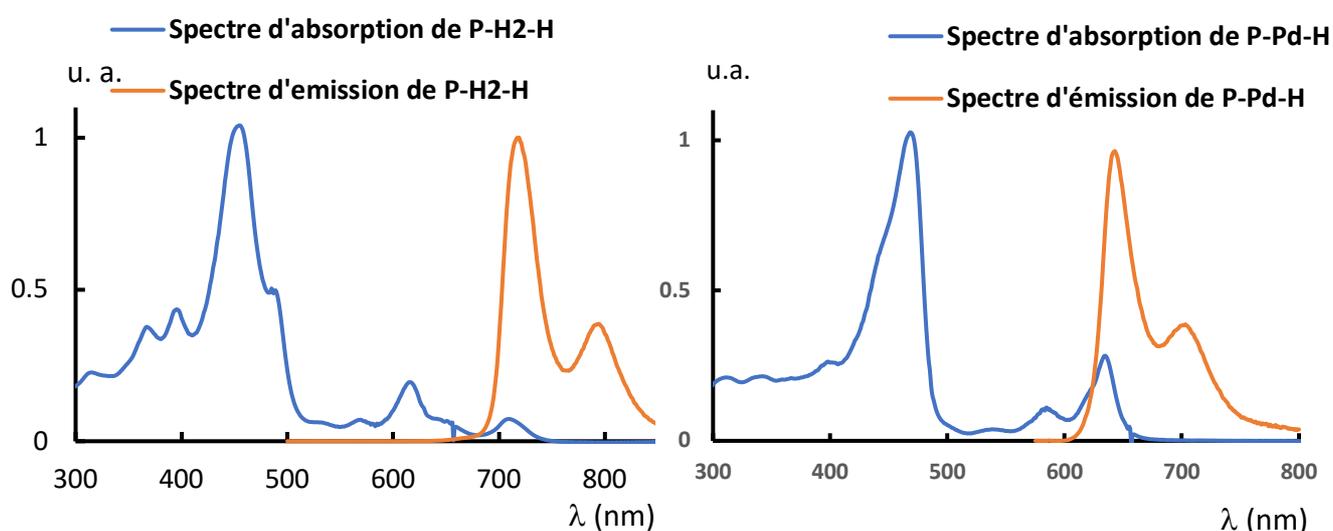


Figure 58. Spectres d'absorption et d'émission des porphyrines **P-H₂-H** et **P-Pd-H** dans le dichlorométhane.

V.4 Mesures électrochimiques

Nous pouvons supposer que l'angle dièdre formé entre le plan de la porphyrine et le phényle cyclisé dépend du volume du substituant R. En se basant sur cette hypothèse, le degré de déformation pourrait affecter les processus redox subis par le macrocycle. Afin de d'étudier cette hypothèse, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur la série **P-Ni-R** (Figure 59).

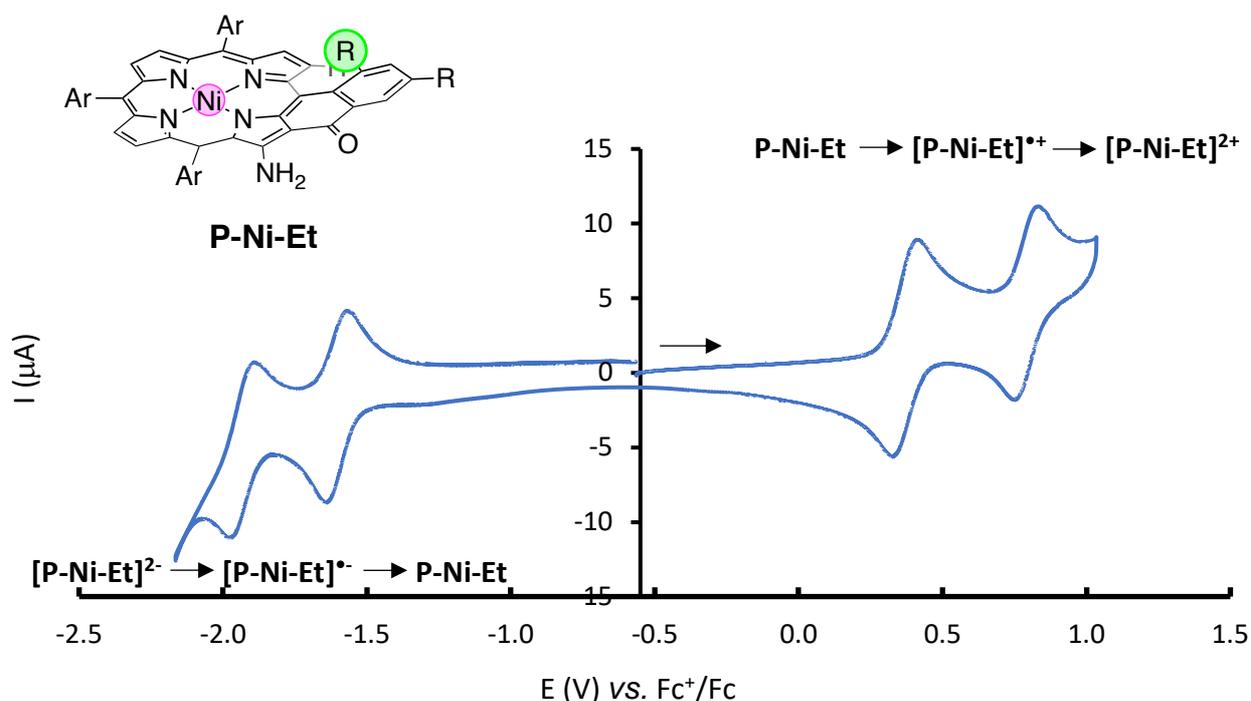


Figure 59. Exemple de cyclovoltammogramme obtenu pour **P-Ni-Et** (CH_2Cl_2 , 1 M NBu_4PF_6).

Les différents potentiels électrochimiques des porphyrines **P-Ni-R** ont été mesurés et sont regroupés ci-dessous (Tableau 7). A titre indicatif, les gaps optiques (écarts énergétiques HOMO-LUMO) calculés à partir des spectres électroniques selon l'expression $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}}$ sont également indiqués. Par définition, le théorème de l'énergie cinétique d'un électron soumis à un unique champ électrique permet d'établir : $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = -q\Delta V$ avec q (eV/V) la charge électrique considérée et ΔV (V) la différence de potentiel appliquée en volts. Dans le cas d'une transition à un électron, $q = 1 \text{ eV/V}$, il vient alors que les valeurs numériques de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ et de ΔV sont égales.

Composé	$E_{\text{Red}2}$	$E_{\text{Red}1}$	$E_{\text{Ox}1}$	$E_{\text{Ox}2}$	Gap électrochimique	Gap optique
P-Ni-H	n.d.	-1,52 V (1 e ⁻)	+0,42 V (1 e ⁻)	+0,83 V (1 e ⁻)	1,94 V	1,91 eV (650 nm)
P-Ni-Me	n.d.	-1,58 V (1 e ⁻)	+0,38 V (1 e ⁻)	+0,80 V (1 e ⁻)	1,96 V	1,91 eV (650 nm)
P-Ni-Et	-1,94 (1 e ⁻)	-1,61 V (1 e ⁻)	+0,37 V (1 e ⁻)	+0,79 V (1 e ⁻)	1,98 V	1,91 eV (650 nm)

Tableau 7. Potentiels mesurés par rapport au couple Fc/Fc^+ (CH_2Cl_2 , 1 M NBu_4PF_6), le nombre d'électrons échangés est indiqué entre parenthèses.

Expérimentalement, les potentiels mesurés par électrochimie montrent un effet négligeable de la nature du substituant R sur les propriétés électroniques des différentes porphyrines, ce qui est corroboré par les résultats obtenus par l'étude des spectres électroniques.

VI Changements structuraux envisagés

Dans la partie précédente, le recouvrement entre le pyrrole et le phényle cyclisé a été favorisé par l'ajout d'un groupement encombrant R. Une stratégie alternative vise à augmenter le nombre d'atomes contenus dans le cycle portant la fonction cétone (Figure 60).

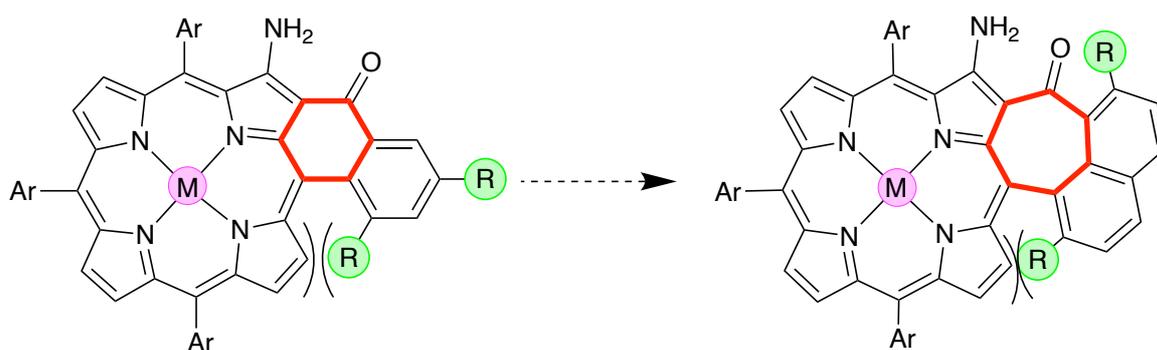


Figure 60. Nouvelle structure de porphyrines cibles.

VI.1 Augmentation du nombre d'atomes dans le cycle contenant la cétone

Ces composés initialement décrits par M. J. Scott¹⁰⁰ sont préparés à base d'acénaphtoquinone **70-H** et possèdent un cycle à sept atomes qui devrait favoriser le recouvrement entre le phényle cyclisé et le pyrrole voisin. Plus tard, le groupe de C. Hu décrit la synthèse de ce type de porphyrines en une étape ce qui facilite grandement l'accès à ce type de composés.¹⁰¹ L'approche envisagée est identique à celle utilisée précédemment avec l'introduction d'un groupement encombrant R sur le phényle cyclisé et l'étude de l'impact de l'ion métallique. Le suivi de la cinétique d'inversion aurait été suivie grâce à l'utilisation de groupements 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényle comme sondes RMN ¹H. Expérimentalement, l'encombrement stérique autour du 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylbenzaldéhyde **A** a rendu cette synthèse impossible. Pour parvenir aux molécules ciblées, ces groupements aryles ont été remplacés par des groupements 3,5-di-*tert*-butylphényle **71** (Figure 61). Bien que non-substitués aux positions *o*, *o'* la rotation d'au moins un de ces substituants pourrait-être bloquée par le groupement azoté de l'énamino-cétone. Ce faisant, cet unique substituant pourrait accomplir son rôle de sonde RMN ¹H.

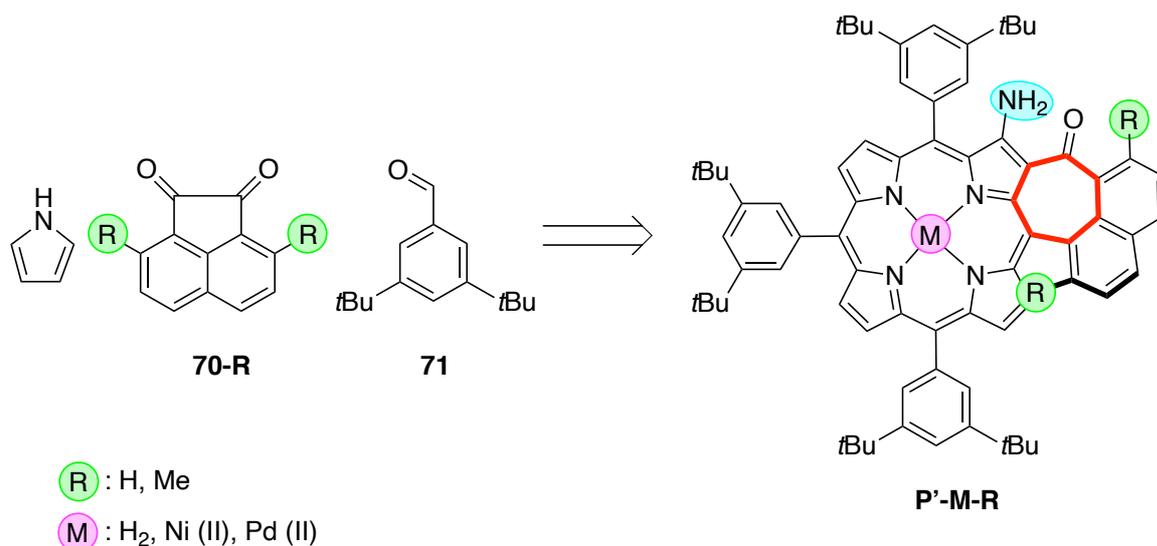


Figure 61. Nouvelle synthèse de porphyrines envisagée avec un cycle à sept atomes.

Après avoir adapté les conditions réactionnelles, une nouvelle série de porphyrines **P'-M-H** a été obtenue. Pour introduire un groupement encombrant méthyle, la synthèse du 3,8-diméthylacénaphthoquinone **70-Me** a été réalisée en suivant la méthode décrite par J. S. Siegel.¹⁵ Malheureusement, une fois engagé dans la synthèse de la porphyrine, le produit attendu n'a pas été détecté. L'encombrement stérique autour de la fonction réactive doit jouer un rôle crucial dans la réaction, et l'addition de deux groupements méthyles supplémentaires semble empêcher la formation du macrocycle désiré. La réaction étant jugée comme très spécifique aux substrats et les concessions faites sur la fiabilité des sondes RMN ¹H ont apporté beaucoup d'incertitudes qui ont menés à l'arrêt de ce projet.

Au cours de ce travail, les structures d'une porphyrine base libre et d'une porphyrine de nickel ont été obtenues par diffraction des rayons X. Contrairement aux porphyrines cyclisées à six atomes pour lesquelles le phényle et le pyrrole cyclisé sont coplanaires, l'introduction d'un cycle à sept atomes introduit une courbure qui affecte la conformation du macrocycle. La porphyrine base libre (Figure 62.a) adopte alors une conformation « ruffled » très similaire à celle des porphyrines de nickel (Figure 62.b). En conséquence, les valeurs des angles dièdres formés entre le phényle cyclisé et son pyrrole voisin sont très proches avec 68,87° et 69,21° pour les porphyrines bases libres et de nickel (II) respectivement. Il aurait été particulièrement intéressant d'obtenir les structures d'autres métallo-porphyrines afin de déterminer si la nature de M influe sur le degré de déformation de l'hélice. De plus, on peut s'interroger sur la relation entre les valeurs d'angle de torsion et les barrières d'inversion associées. Malheureusement, les difficultés rencontrées pour accéder aux structures désirées nous ont incité à explorer d'autres stratégies.

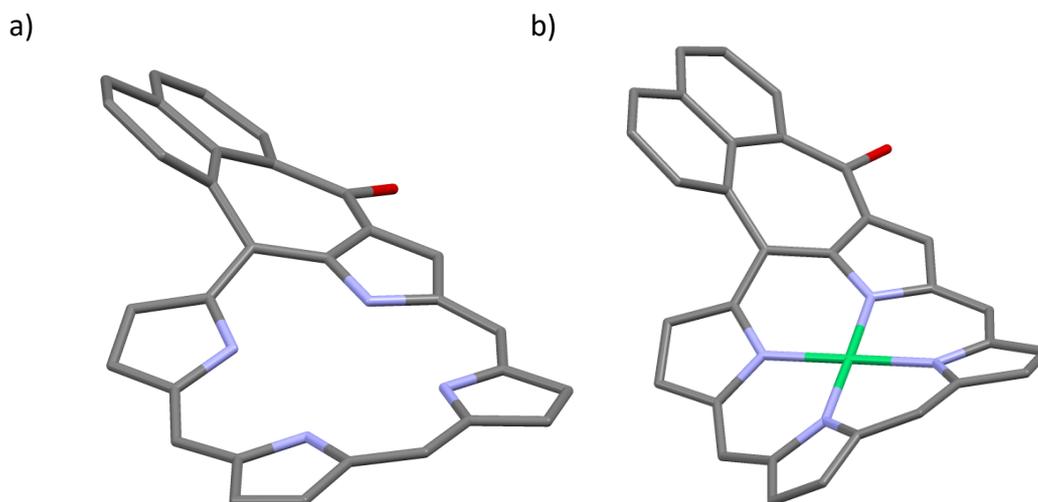


Figure 62. Structures obtenues par diffraction des rayons X de porphyrines a) base libre, b) de Nickel possédant un cycle à sept atomes. Les atomes d'hydrogène, les substituants *meso* a) 4-éthylphényle et b) 3,5-di-*tert*butylphényle ont été omis pour plus de clarté.

VI.2 Introduction d'un lien coordinant pour bloquer la racémisation

Une idée alternative consiste à bloquer la position du phényle cyclisé grâce à un point d'ancrage (Figure 63).

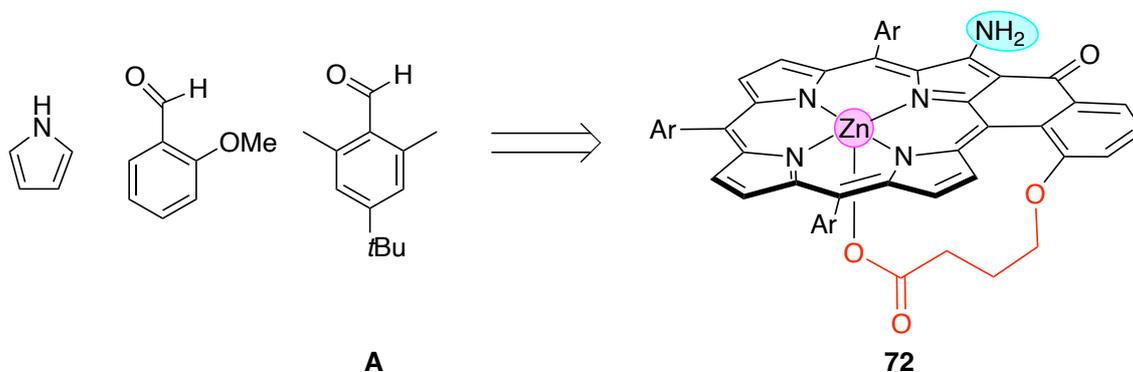


Figure 63. Synthèse d'une porphyrine portant un lien coordinant **72**.

Ce type de porphyrine a été synthétisé, mais l'acidité de la fonction acide carboxylique, ainsi que la labilité de la liaison Zn – carboxylate a rendu l'interprétation des résultats RMN ^1H très difficile. Là encore, ce projet a été arrêté au profit de nouvelles structures qui feront l'objet des chapitres II et III.

VII Conclusion

Plusieurs séries de porphyrines hélicoïdales ont été préparées (**P-Ni-R**, **P-H₂-R** et **P-Pd-R**) et l'étude de leurs vitesses d'inversion a été menée par une étude RMN ¹H à température variable. Les porphyrines dont les conformations étaient les plus inertes ont été envoyées à nos collaborateurs (Dr. N. Vanthuyne, iSm2, Université d'Aix-Marseille) où les énantiomères ont été séparés par HPLC sur phase stationnaire chirale. Les spectres de dichroïsme circulaire ont été acquis pour chacun des énantiomères séparés, les vitesses de racémisation et les valeurs des barrières énergétiques ont été déterminées.

A travers cette étude, nous avons mis en relief les principaux facteurs exerçant une influence sur la vitesse de racémisation des hélices :

- L'encombrement stérique du substituant R porté par le phényle cyclisé
- L'ion métallique coordonné à la porphyrine qui agit à la fois comme un groupement protecteur et qui impose une conformation donnée au macrocycle.

Nous avons montré que la capacité des porphyrines à se déformer est directement corrélée à la vitesse de racémisation. L'introduction d'éléments visant à rigidifier le macrocycle (coordination d'un ion métallique, présence d'un substituant encombrant R) défavorise donc la racémisation de l'hélice.

Dans ce chapitre, malgré le fait que les barrières énergétiques de racémisation aient été augmentées drastiquement par des modifications structurales, les temps de demi-vie mesurés restent trop modestes pour exploiter la chiralité de ces porphyrines. Pour cette raison, nous avons décidé de changer la source de distorsion de la molécule au profit d'entités dont les configurations peuvent-être considérées comme stables dans des conditions standards. Ce choix s'est porté sur la formation de composés porphyrines-hélicènes dans l'espoir d'obtenir espèces chirales incluant un chromophore porphyrinique

CHAPITRE II : EXTENSION DU SYSTEME AROMATIQUE

D'UNE PORPHYRINE PAR LA FUSION D'UN

HELICENE - LIAISONS COVALENTES

I	Contexte	77
II	Extension du système aromatique des porphyrines	77
II.1	Réaction de Scholl et prérequis structuraux.....	78
II.2	Structure des porphyrines cibles	80
III	Synthèse du fragment hélicénique.....	81
III.1	Synthèse du 2-bromo[6]helicène	81
III.2	Introduction de substituants méthoxy	83
III.3	Introduction de substituants méthyles	88
III.4	Impact de la conjugaison sur les propriétés des porphyrines	91
III.5	Elongation de l'hélice	91
III.6	Conclusion	93

I Contexte

Après avoir fait face au problème de racémisation dans la partie précédente, nous avons décidé de changer la source de déformation du macrocycle dans l'espoir d'obtenir des porphyrines hélicoïdales dont la conformation serait stable dans le temps. Parmi les unités hélicoïdales déjà existantes, notre choix s'est tourné vers les [n]hélécènes pour leur facilité d'accès synthétique, la variété de fonctionnalisations possibles ainsi que leur grande stabilité chimique. Les travaux présentés dans les prochains chapitres viseront donc à étendre le système aromatique d'une porphyrine à travers un système hélicoïdal en la conjuguant à un motif hélicénique.

II Extension du système aromatique des porphyrines

Pour les raisons stériques évoquées dans l'introduction (IV.4.2), un hélécène directement relié à une porphyrine par une liaison simple serait orthogonal au macrocycle ce qui rendrait faible le couplage électronique entre les deux unités. Afin d'améliorer ces interactions, l'extension du système aromatique est possible selon deux stratégies : l'introduction d'un espaceur alcyne ou la fusion des deux entités.^{102a,b} En s'inspirant de la chimie des surfaces de nanographènes, nous avons opté pour la deuxième stratégie, qui nécessite la formation d'au moins deux liaisons entre la porphyrine et l'hélécène. Les recherches visant à étendre le système conjugué d'une porphyrine sont nombreuses et les approches adoptées sont variées (certaines ayant été vues en introduction IV.5).¹⁰² En considérant les positions disponibles d'une porphyrine, trois types de fusion sont possibles : β - β ,^{68,69} β -*meso*^{80,81,103} et β -*meso*- β .^{104,105}

Parmi les exemples de porphyrines au système aromatique étendu, celles ayant été obtenues par une réaction de cyclodéhydrogénation oxydative (réaction de Scholl) semblent les plus représentés grâce à la facilité de mise en œuvre de cette réaction. En effet, la réaction de Scholl permet la formation d'une liaison C-C à partir de deux liaisons C-H proches, évitant ainsi l'introduction de fonctions chimiques supplémentaires. Pour cette raison et en s'inspirant de la chimie des PAHs décrite précédemment, nous avons décidé d'utiliser la réaction de Scholl pour conjuguer une porphyrine et un hélécène.

II.1 Réaction de Scholl et prérequis structuraux

Historiquement, la réaction de Scholl a été appliquée pour la première fois aux porphyrines par M. J. Scott et a permis l'obtention d'une porphyrine fusionnée à quatre cycles (Figure 64).¹⁰⁰

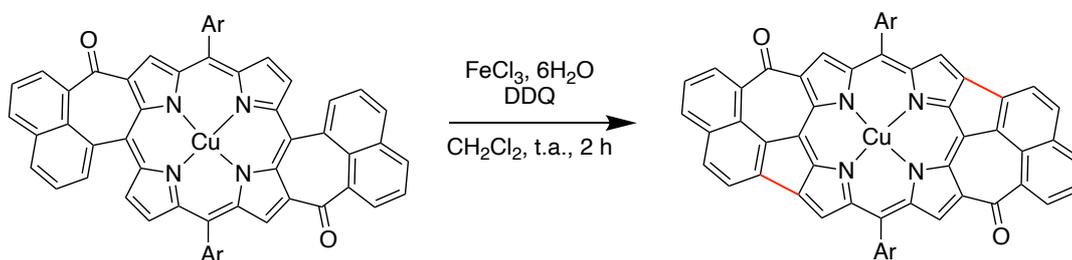


Figure 64. Premier exemple de réaction de Scholl appliquée à une porphyrine et décrit par le groupe de M. J. Scott.¹⁰⁰

Dans ce cas, la formation du cycle à cinq atomes est probablement favorisée par la préorganisation des deux liaisons C-H dans le plan du macrocycle. Par la suite, de nombreux autres exemples ont été décrits pour la formation de cycles à six atomes. A titre indicatif, certains exemples réalisés par une réaction de Scholl et décrits dans la littérature sont représentés ci-dessous et reflètent différents types de fusion possibles (Figure 65).

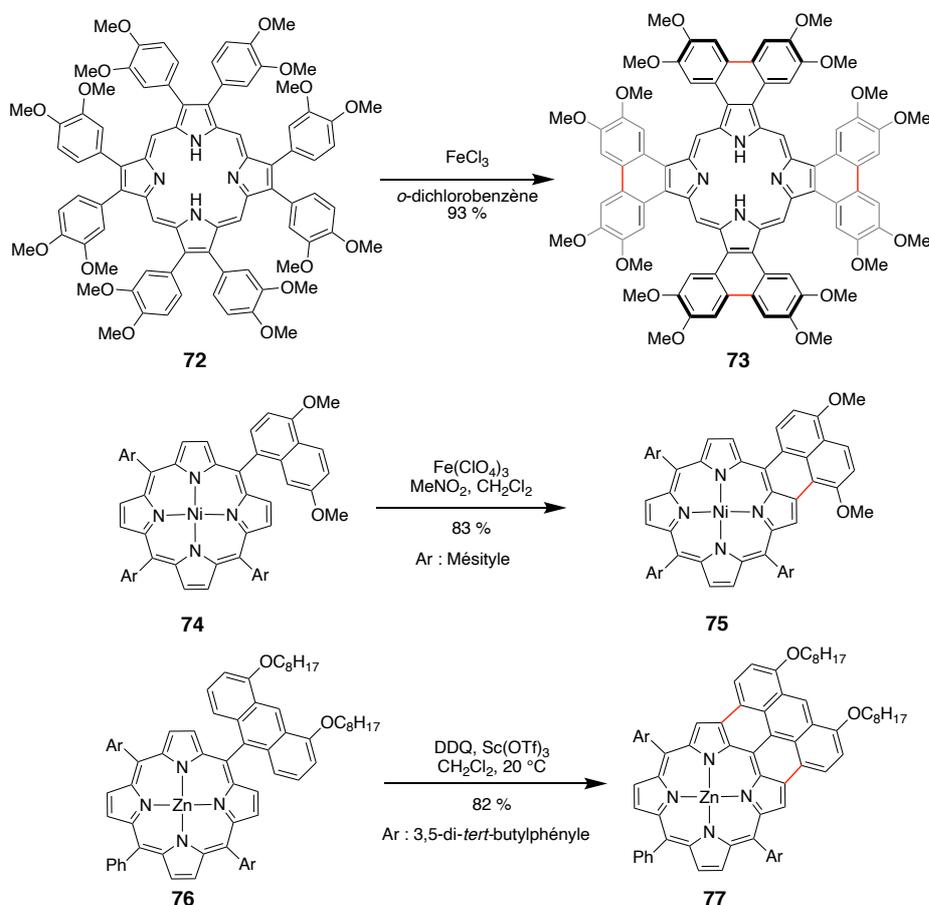


Figure 65. Exemples de porphyrines dont le système aromatique est étendu grâce à une ou plusieurs réactions de Scholl¹⁰⁶⁻¹⁰⁸

Plus récemment, le groupe de A. Osuka a décrit la synthèse de porphyrines dont l'un des substituants *meso* 3,5-di-*tert*-butylphényle est cyclisé avec le pyrrole voisin au cours d'une réaction de Scholl. Au cours de leurs travaux, les auteurs étudient également la régiosélectivité de la cyclisation en fonctions de la nature du substituant *meso* R, mais nous retiendrons essentiellement que la réaction de Scholl rend possible la formation d'un cycle à cinq atomes entre la position *ortho* d'un groupement aryle *meso* et son pyrrole voisin (Figure 66).¹⁰⁹

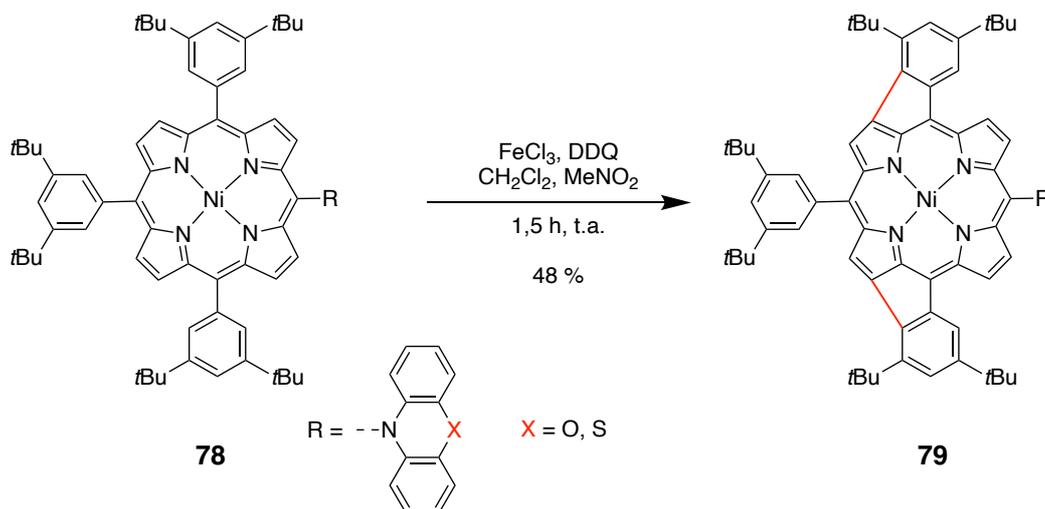


Figure 66. Synthèse d'une porphyrine doublement cyclisée par une réaction de Scholl décrite par le groupe de A. Osuka.¹⁰⁹

En 2020, et dans la continuité des travaux accomplis par A. Osuka, le groupe de N. Jux étudie dans quelle mesure la nature du substituant *meso* influence l'efficacité de la cyclisation.¹¹⁰ Au sein de ce groupe, les porphyrines sont régulièrement soumises à des conditions de réaction de Scholl et les auteurs tiennent à préciser que les seuls cas où ce type de cyclisation a été observée sont les porphyrines de nickel (II) (Figure 67).

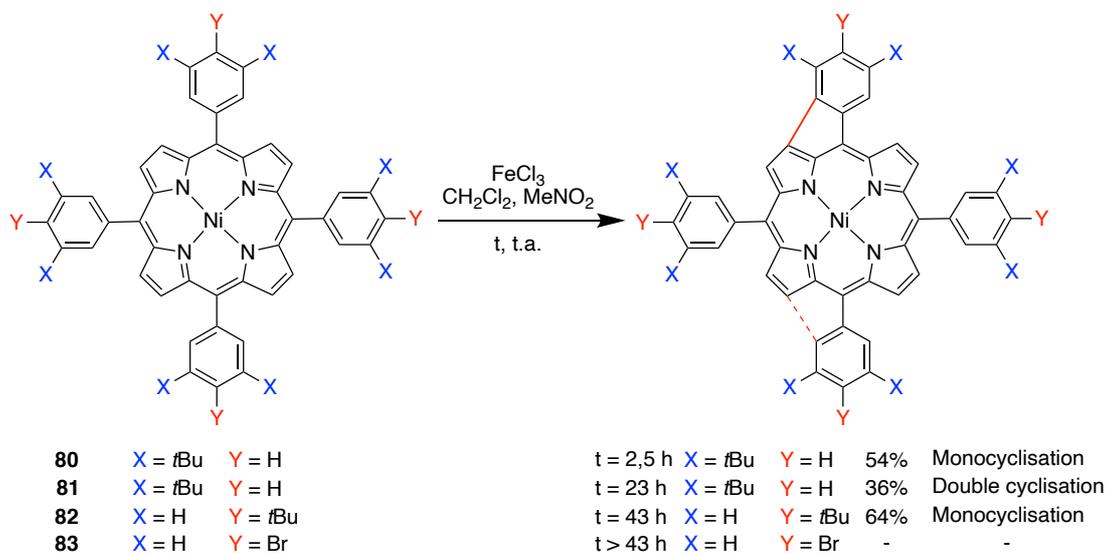


Figure 67. Synthèse de porphyrines dont les systèmes aromatiques sont étendus par une réaction de Scholl et décrit par le groupe de N. Jux¹¹⁰.

En plus de la limitation liée à la nature de l'ion métallique coordonné par la porphyrine, les résultats expérimentaux semblent montrer que la cyclisation ne se produit qu'en présence de groupements *meso* riches en densité électronique ce qui semble en accord avec le mécanisme proposé de la réaction de Scholl en conditions oxydantes (Figure 68).¹¹¹

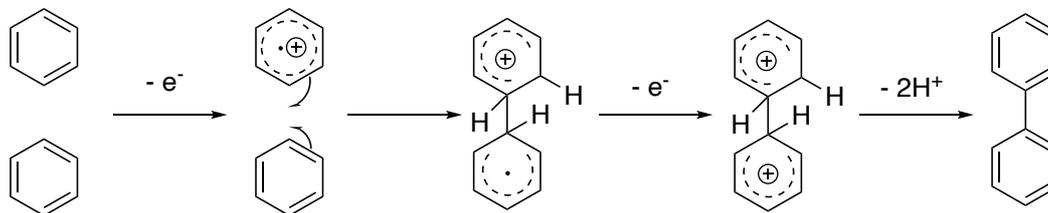


Figure 68. Mécanisme radicalaire proposé de la réaction de Scholl.¹¹¹

Enfin, une réaction de référence avec une *tetra*-méthylporphyrine a permis de confirmer qu'en l'absence de position *ortho* libre, la réaction de Scholl ne se produit pas et laisse place à des réactions secondaires comme la formation de produits de chloration, liée à l'utilisation du chlorure de fer (III) comme oxydant.

II.2 Structure des porphyrines cibles

Contrairement aux cas étudiés au chapitre précédent où les groupements aryles cyclisés avaient des tailles « raisonnables », l'incorporation d'une unité hélicénique nécessite de prendre en compte les volumes respectifs de la porphyrine et de l'hélicène. Pour cette raison, les fonctions réactives ont été placées en position 2 d'un [n]hélicène afin d'éviter les problèmes liés à l'encombrement de la position 1 (Figure 69.a et b).

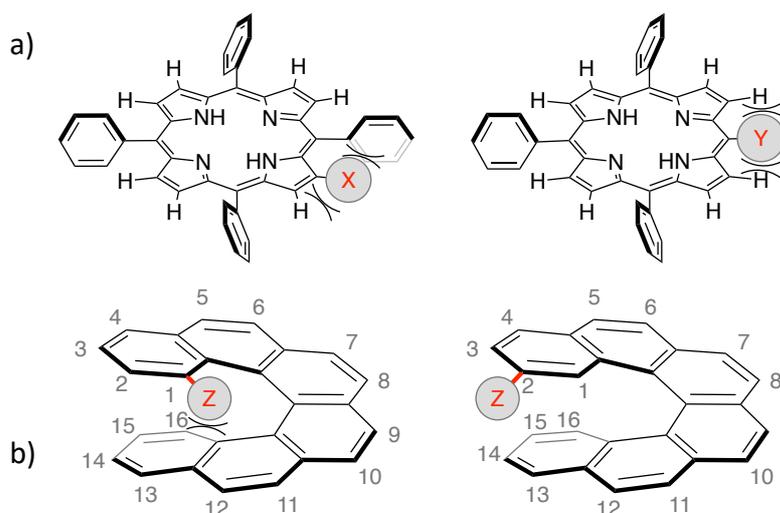


Figure 69. Représentation de l'encombrement a) sur les positions périphériques d'une porphyrine et b) aux positions 1 et 2 d'un dérivé [6]hélicène.

En se basant sur les travaux réalisés par les groupes de A. Osuka et de N. Jux, nous avons choisi de placer un fragment [n]héliçèn-2-yl en position *meso* d'une porphyrine et d'essayer de le conjuguer au macrocycle en le cyclisant avec le pyrrole voisin par une réaction de Scholl. Pour éviter des réactions de cyclisation secondaires, des groupements 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényle ont été utilisés comme substituants *meso* pour désactiver les positions *ortho* non-pertinentes (Figure 70).

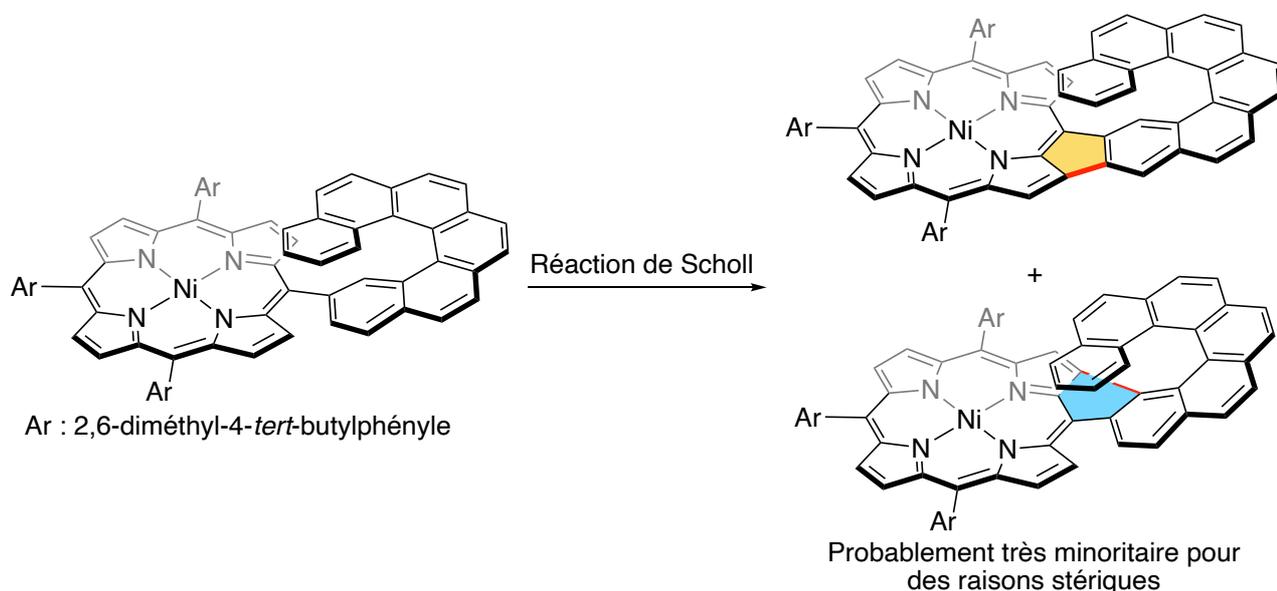


Figure 70. Étape clé de la synthèse envisagée d'une porphyrine hélicoïdale.

III Synthèse du fragment hélicénique

III.1 Synthèse du 2-bromo[6]héliçène

Ce travail a été adapté des travaux du groupe de J. Sýkora qui a décrit une voie de synthèse permettant l'accès à de grandes quantités de 2-bromo[6]héliçène.¹¹² L'avantage majeur de cet intermédiaire est la versatilité de la liaison C-Br à partir de laquelle les auteurs ont formé 17 dérivés de [6]héliçène portant des fonctions chimiques différentes. La méthodologie de synthèse suivie est classique de la chimie des héliçènes et consiste à l'agrandissement de l'hélice par les formations successives de dérivés stilbéniques et à leurs photocyclisations (Figure 71). Le 2-bromo-[6]héliçène **91** présenté ici sera également engagé dans la synthèse d'autres héliçènes présentés au chapitre suivant.

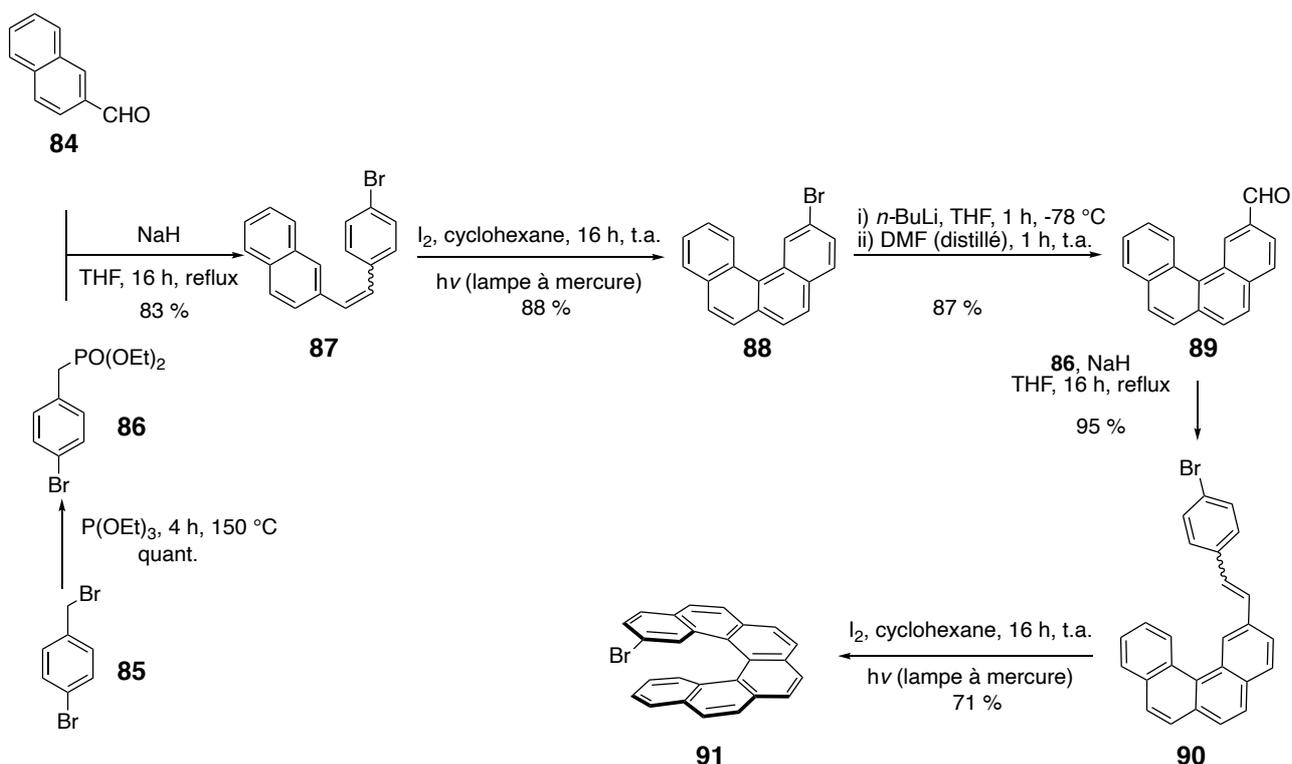
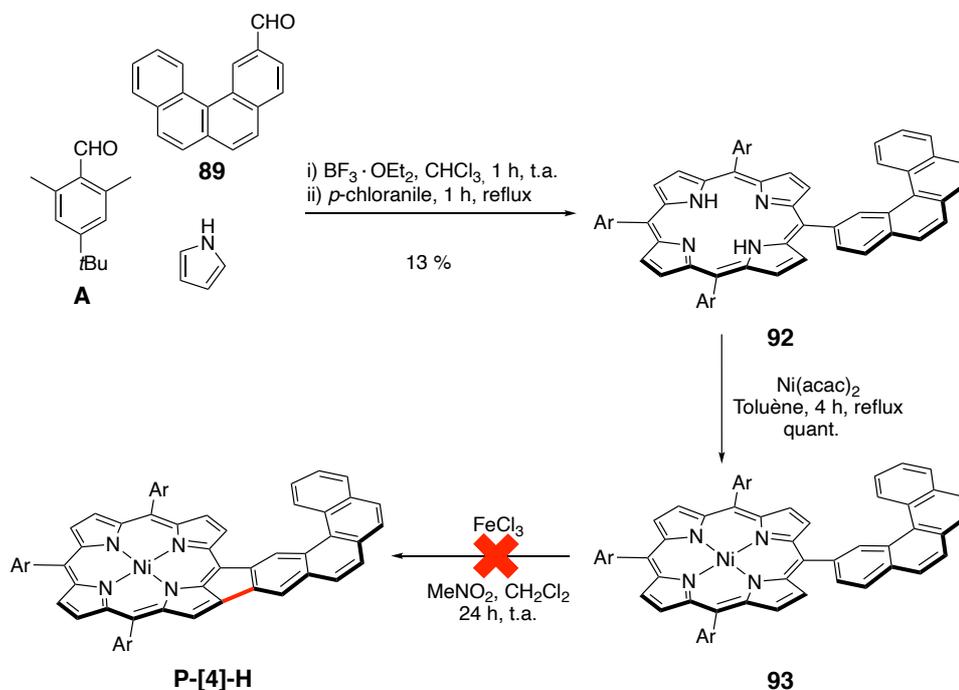


Figure 72. Synthèse de 2-bromo-[6]hélécène adaptée des travaux de J. Sýkora¹¹²

En guise de test préliminaire, le 2-formyl-[4]hélécène **89** a été engagé dans une synthèse statistique de porphyrine de type A₃B. Une fois isolée, la porphyrine **92** a été métallée par action d'un complexe de nickel et la métallo-porphyrine résultante **93**, engagée dans une réaction de Scholl (Figure 72).



Ar : 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényl

Figure 71. Synthèse du porphyrine-[4]hélécène **92** et première tentative de cyclisation.

Malheureusement, aucune cyclisation n'a été observée, et seule la présence de quelques produits de chloration a été suspectée (Figure 72). L'hypothèse principale concernant l'échec de la cyclisation serait le manque de densité électronique portée par le groupement aryle *meso*. Afin d'écarter ce problème, la synthèse d'un second héliçène a été entreprise.

III.2 Introduction de substituants méthoxy

Afin d'enrichir nos substituants *meso* en densité électronique, nous avons décidé de placer des substituants méthoxy comme groupements donneurs d'électrons. Dans un premier temps, une porphyrine **95** a été synthétisée à partir de 2,5-diméthoxybenzaldéhyde de façon à mettre au point de conditions réactionnelles pour la cyclisation. Le nombre et les positions des substituants ont été judicieusement choisis puisqu'ils sont transposables à un héliçène, en ne laissant qu'un seul site de cyclisation possible à la fois lors de la photocyclisation du stilbène et au cours de la réaction de Scholl (Figure 73.a). L'introduction de substituants sur ces positions est donc censée réduire le nombre d'espèces qui se forment au cours des synthèses, améliorant ainsi les rendements de réaction et simplifiant les étapes de purification. La porphyrine **95** étant accessible dans des quantités plus importantes, différentes tentatives d'optimisation des conditions réactionnelles ont été menées (nature de l'oxydant, temps de réaction, solvant, température).

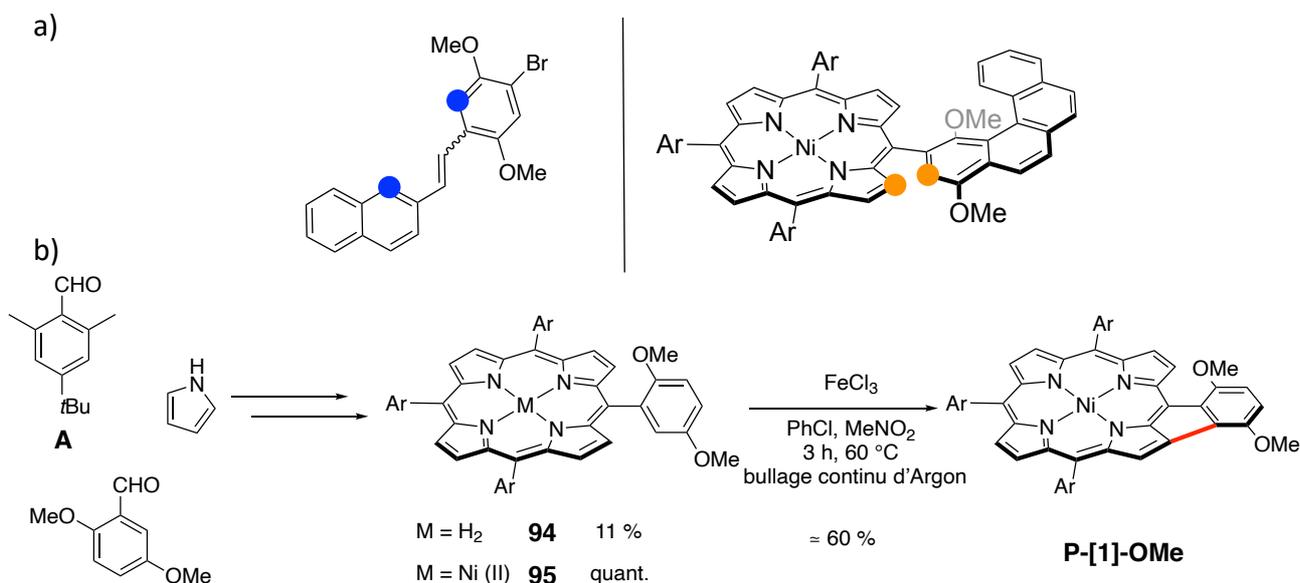


Figure 73. a) Avantages structuraux apportés par le nouvel héliçène cible et b) cyclisation d'un substituant aryle *meso* avec son pyrrole voisin par une réaction de Scholl.

Les oxydants les plus couramment utilisés dans la littérature ont été utilisés (FeCl_3 , DDQ, DDQ/ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, DDQ/ TsOH , chlorure de pyridinium à reflux, PIFA) mais le produit cyclisé **96** n'a été obtenu qu'en présence de chlorure de fer (III). De plus, cette réaction s'est révélée très peu fiable avec des rendements très variables allant de 0 % à 70 %. A l'issue du travail d'optimisation, le produit de cyclisation **P-[1]-OMe** a été obtenu avec des rendements réguliers de l'ordre de 60 % (Figure 73.b).

III.2.1 Propriétés spectroscopiques de **P-[1]-OMe**

Expérimentalement, le produit de cyclisation **P-[1]-OMe** est facilement détecté. L'extension du système aromatique du macrocycle provoque un déplacement bathochrome des bandes d'absorption de 412 nm à 470 nm se traduisant par un changement de couleur du rouge au vert (Figure 74). Outre ce changement de couleur, on remarque que la nature du spectre est totalement altérée avec un élargissement des bandes d'absorption dû à la perte de symétrie de la molécule.

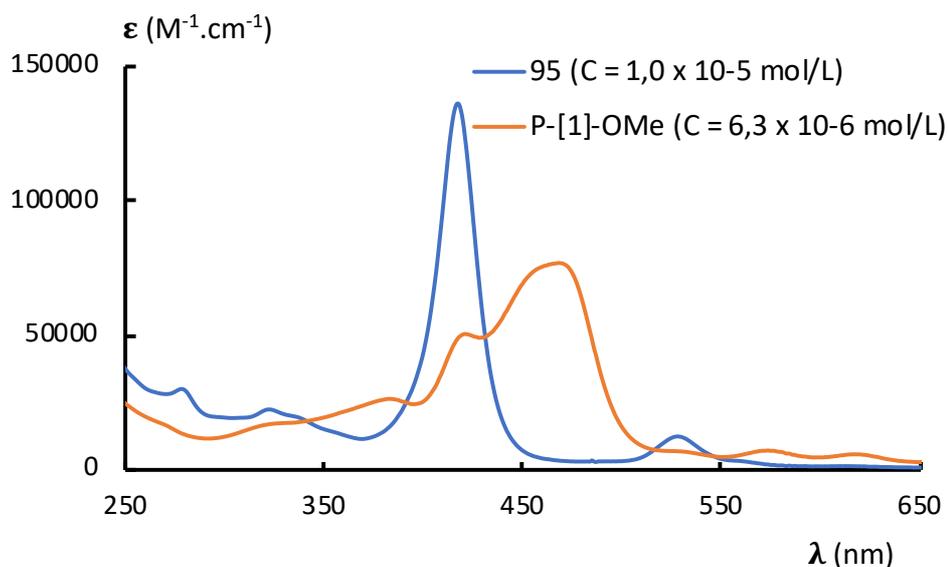


Figure 74. Spectres électroniques des espèces **95** et **P-[1]-OMe** dans le dichlorométhane.

III.2.2 Etude RMN ^1H de la réaction de cyclisation

En RMN ^1H , la perte de symétrie associée à la cyclisation provoque une augmentation notable du nombre de signaux, ainsi que l'apparition (et la disparition) de signaux caractéristiques (Figure 75).

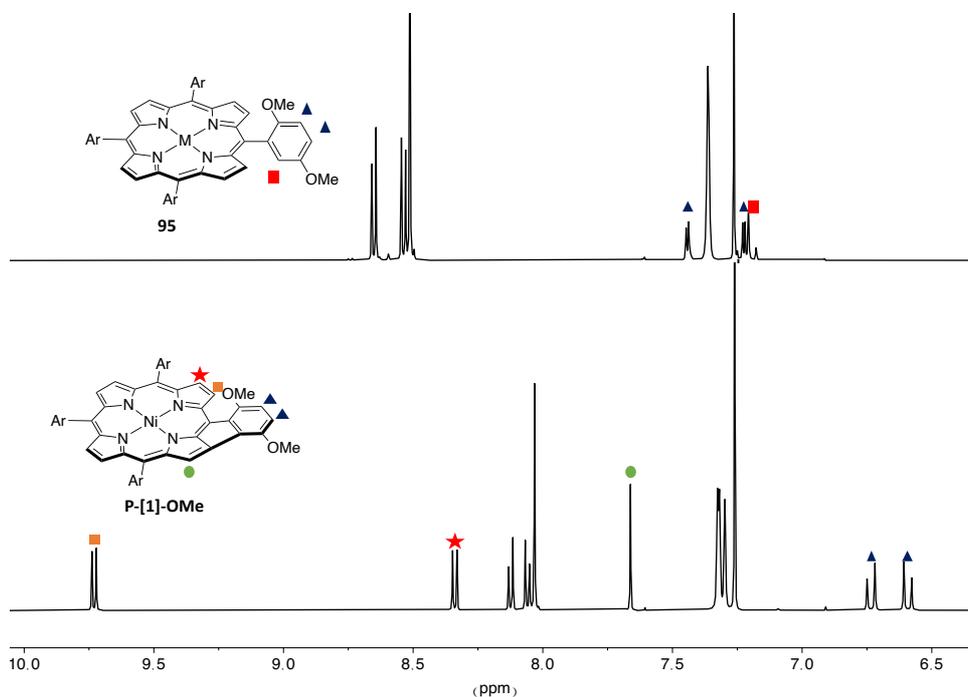


Figure 75. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ^1H de **95** et **P-[1]-OMe** (CDCl_3 , 500 MHz).

Après qu'un ensemble de conditions réactionnelles ait été déterminé pour la cyclisation, la synthèse de l'hélicène analogue a été menée en s'inspirant des conditions décrites par J. Sýkora (Figure 76).¹¹²

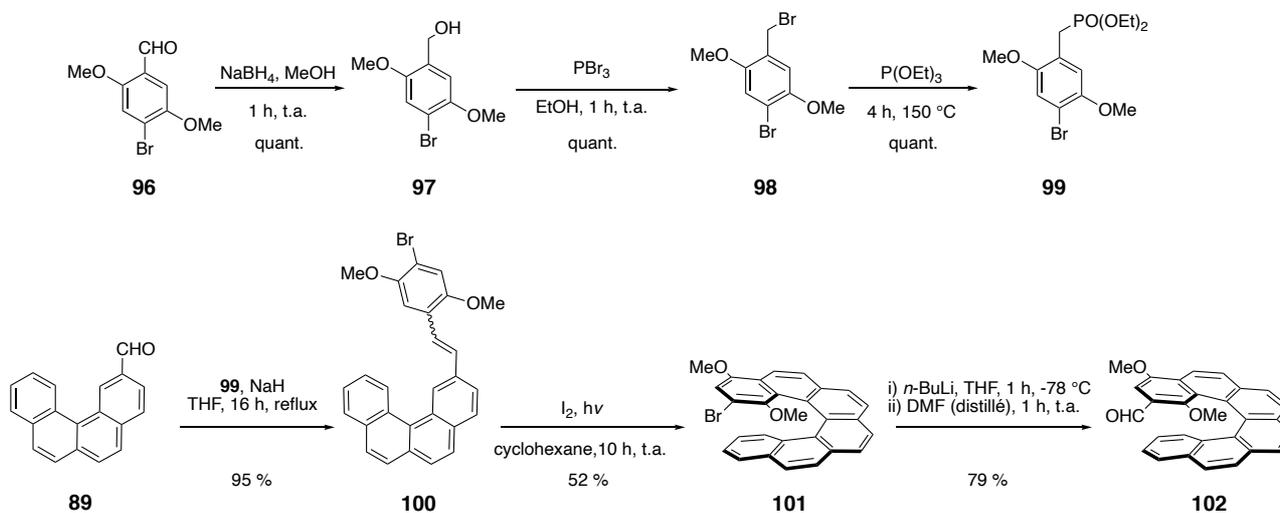


Figure 76. Synthèse du 1,4-diméthoxy-2-bromo-[6]hélicène **101**

Cette synthèse a été réalisée par la formation du dérivé stilbénique **100** à partir du 2-formyl[4]héliène **89** et du dérivé phosphonate **99**, lui-même préparé en trois étapes à partir de l'aldéhyde commercial **96**. Ce stilbène est cyclisé sous irradiation UV pour former **101**. Malgré l'encombrement apporté par les substituants méthoxy, la réaction de photocyclisation a permis d'obtenir l'héliène désiré **101** avec un rendement très correct de 52 % (contre 71 % pour l'héliène non-substitué **91**). Enfin, l'introduction de l'aldéhyde s'est faite dans de très bons rendements et a permis d'obtenir le composé cible **102** (Figure 76).

Au cours de cette synthèse, une structure de **101** a été obtenue par diffraction des rayons X (Figure 77). Au cœur de la maille élémentaire, deux molécules, **101 (1)** et **101 (2)** ont été identifiées et les valeurs des différents angles de torsion ont été regroupées dans le tableau ci-dessous pour de prochaines comparaisons.

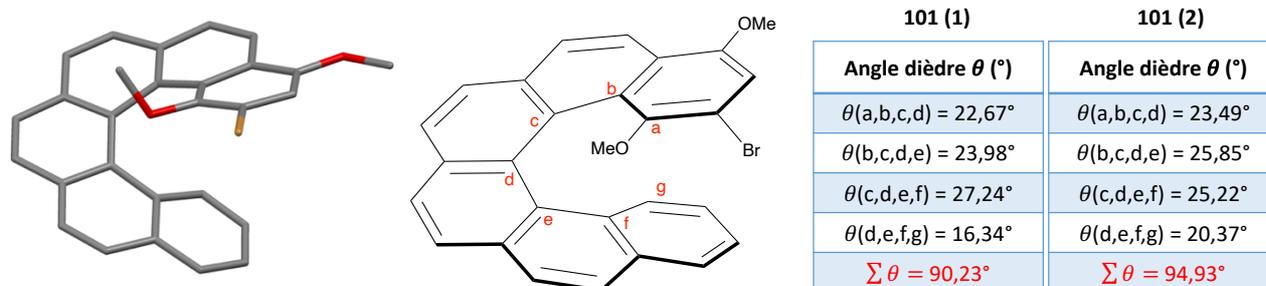


Figure 77. Structure de **101** obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Une fois obtenu, **102** a été engagé dans la synthèse de la porphyrine **103** dans les mêmes conditions que celles utilisées jusqu'à présent. La porphyrine **103** a été obtenue avec 9 % de rendement ce qui est un résultat relativement satisfaisant étant donné l'encombrement stérique de l'héliène **102** (Figure 78).

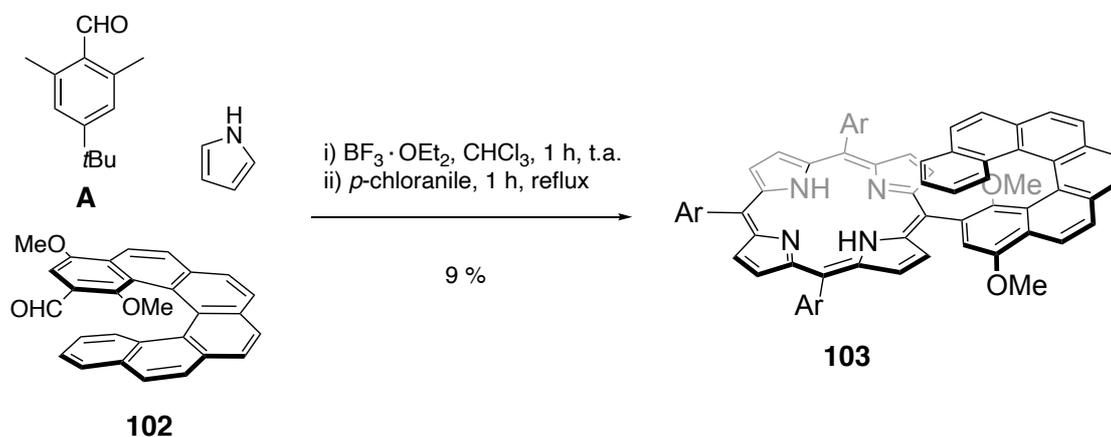


Figure 78. Synthèse statistique du porphyrine-héliène **103**.

Conceptuellement, le spectre RMN ^1H de **103** est très intéressant puisque la chiralité de l'hélicène, couplée au phénomène d'atropisomérisation provoquent la désymétrisation de la molécule, différenciant à la fois les faces et les côtés des macrocycles (Figure 79). Parmi les différents signaux ^1H , un signal de proton β -pyrrolique présente un déplacement chimique inhabituel de 7,25 ppm contre $> 8,0$ ppm habituellement. Ce proton est porté par le pyrrole voisin de l'hélicène et ce phénomène pourrait être interprété par le positionnement de liaison C-H dans le cône de blindage du phényle terminal de l'hélicène (Figure 79).

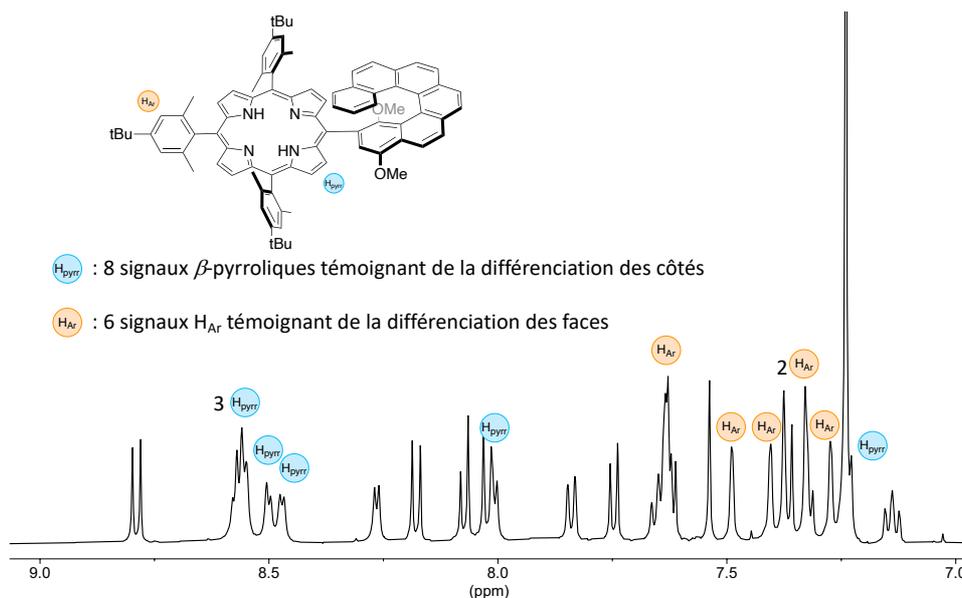


Figure 79. Zone aromatique du spectre RMN ^1H de **103** (CDCl_3 , 500 MHz).

Une structure de **103** obtenue par diffraction des rayons X a été obtenue et contrairement à nos attentes, l'angle de torsion de l'hélicène ne semble pas subir de variations majeures une fois lié à la porphyrine (Figure 80). D'après la structure obtenue, on remarque la présence d'interactions de type CH- π entre le cycle terminal de l'hélicène et le pyrrole voisin, ce qui corrobore l'hypothèse faite précédemment sur la position du proton β -pyrrolique.

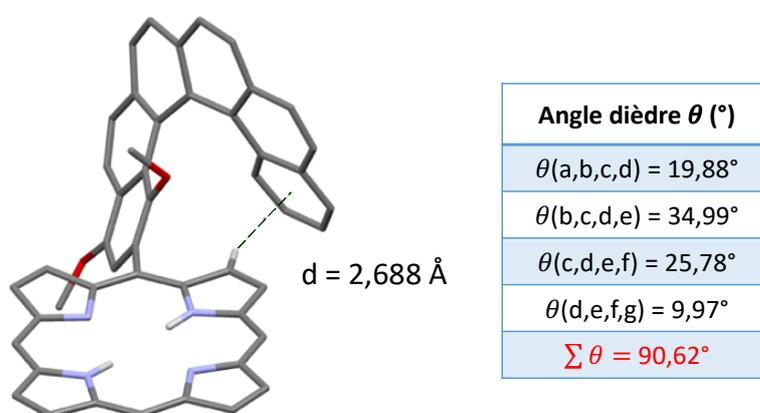


Figure 80. Structure de **103** obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène non-pertinents et les substituants *meso* ont été omis pour plus de clarté.

La porphyrine **103** est ensuite métallée pour former la métallo-porphyrine **104** et engagée dans une réaction de Scholl. Malheureusement, après plusieurs tentatives et des modifications de conditions expérimentales, le précurseur **104** est consommé et ne mène qu'à la formation de multiples sous-produits parmi lesquels **P-[6]-OMe** n'a pas été détecté (Figure 81).

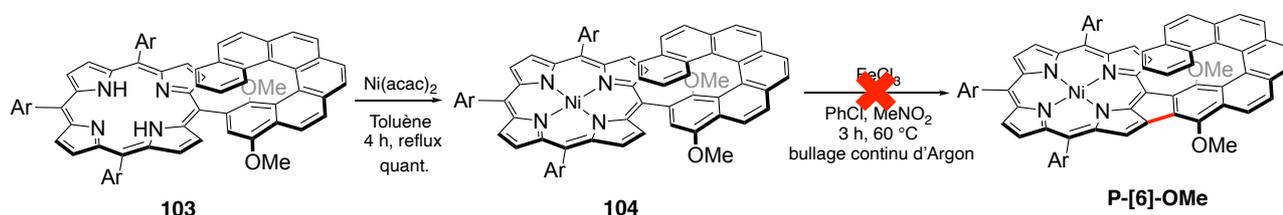


Figure 81. Tentative de synthèse de la porphyrine **P-[6]-OMe** par une réaction de Scholl.

III.3 Introduction de substituants méthyles

Étant donné les problèmes de fiabilité de cette réaction, nous avons suggéré que la présence des substituants méthoxy pouvaient perturber la cyclisation puisqu'aucun des cas de formation de cycles à cinq atomes ne comportaient d'hétéroatomes sur le phényle cyclisé (Figure 66 et 67). A partir de cette hypothèse, nous avons décidé de modifier la structure du composé cible, en remplaçant les groupements méthoxy par des groupements méthyles. Dans un premier temps, notre intérêt s'est porté sur la synthèse du 1,4-diméthyl-2-bromo-[4]héliène **111** plus accessible que son analogue [6]héliène afin de diminuer le nombre d'étapes de synthèse. L'approche suivie est similaire à celle utilisée précédemment, et le phosphonate **109** a été préparé en quatre étapes à partir du 2,5-dibromo-*p*-xylène **105** (Figure 82).

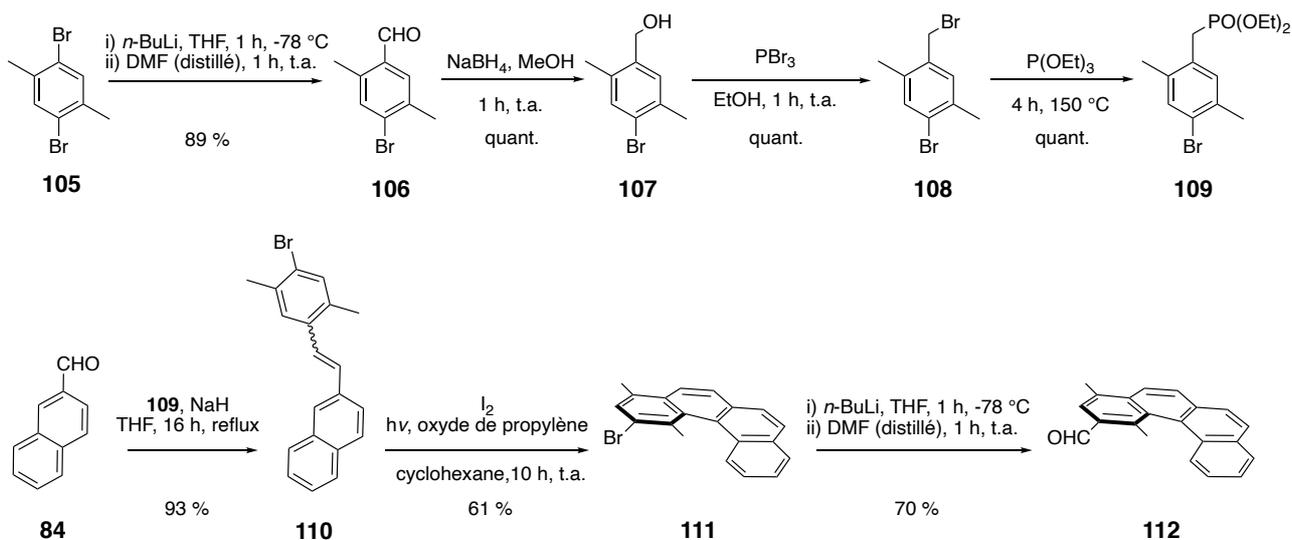


Figure 82. Synthèse du 1,4-diméthyl-2-formyl-[4]héliène **112**.

Une fois obtenu, l'aldéhyde **112** a été engagé dans la synthèse de la porphyrine correspondante **113**, qui est ensuite métallée dans les mêmes conditions que les cas précédents pour obtenir la métallo-porphyrine **114** (Figure 83).

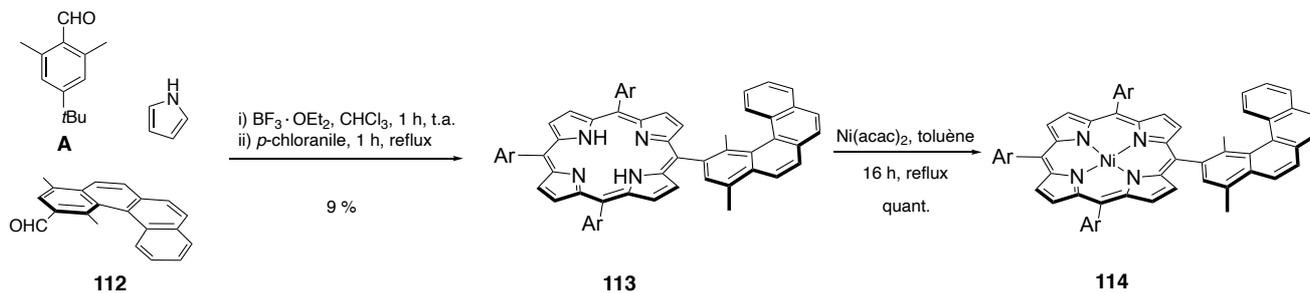


Figure 83. Synthèse de la porphyrine **114**.

Enfin, une fois placée dans les mêmes conditions que précédemment, la porphyrine **114** a permis d'obtenir la première porphyrine conjuguée à un [4]héliçène **P-[4]-Me** par réaction de Scholl avec un rendement de 43% (Figure 84).

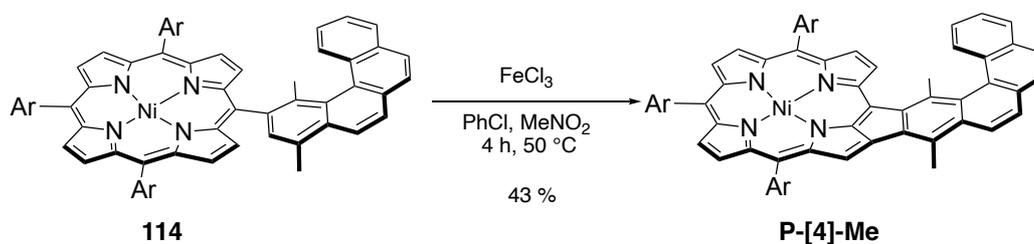


Figure 84. Extension du système aromatique de **114** par la conjugaison à un [4]héliçène grâce à une réaction de Scholl.

Pour les mêmes raisons que pour la porphyrine **P-[1]-OMe**, les faces et les côtés des porphyrines **114** et **P-[4]-Me** sont différenciés en RMN ^1H . Afin d'évaluer la valeur de la barrière d'inversion de l'hélice de la porphyrine **P-[4]-Me**, une étude par RMN ^1H à température variable a été menée en se servant des groupements 2,6-diméthyl-4-*tert*butylphényle comme sondes RMN ^1H (Figure 85). D'après les spectres obtenus, les faces de la porphyrine sont différenciées (six signaux H_{Ar}) même à haute température, témoignant de la racémisation lente de l'hélice dans ces conditions.

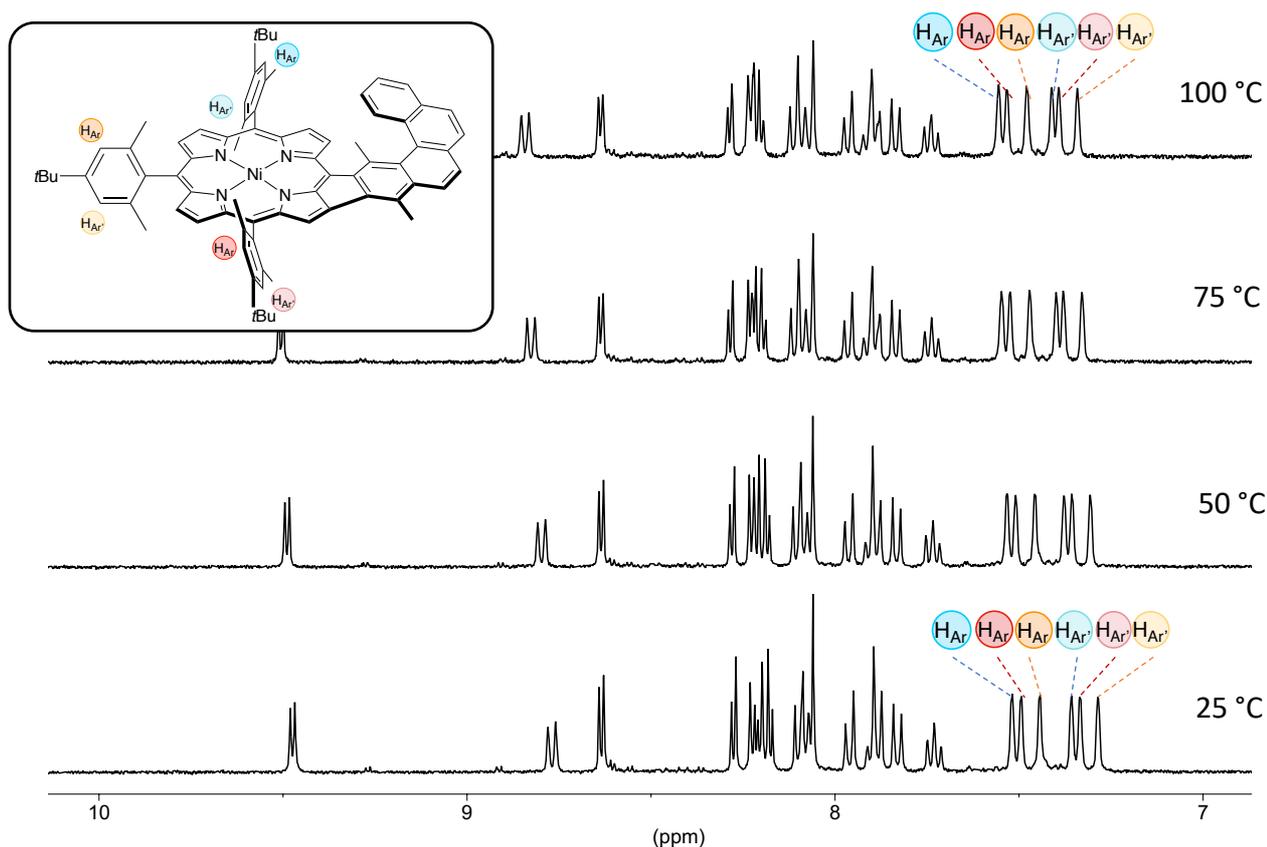


Figure 85. Zone aromatique du spectre RMN ^1H de **P-[4]-Me** à différentes températures ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz).

Aucun élargissement des signaux n'est observé à 100 °C, ce qui laisse supposer une température de coalescence $T_c \gg 100$ °C. Ce résultat était attendu puisque notre système peut être assimilé à un 1-méthyl-[4]héliène dont la barrière d'inversion associée est de 88,6 kJ.mol $^{-1}$ (voir introduction).²⁴ A titre indicatif, en faisant l'hypothèse d'une coalescence à 150 °C, la barrière d'inversion associée serait $\Delta G^\ddagger = 85,7$ kJ.mol $^{-1}$, on peut donc supposer que la barrière de racémisation est au moins égale à celle de l'héliène seul. N'étant pas en mesure d'obtenir plus d'informations sur la valeur de cette barrière énergétique, ce composé a été envoyé à nos collaborateurs (Dr. N. Vanthuyne, Université d'Aix-Marseille) pour la séparation de ses énantiomères par chromatographie sur phase stationnaire chirale et pour l'étude de leur vitesse de racémisation.

III.4 Impact de la conjugaison sur les propriétés des porphyrines

III.4.1 Propriétés spectroscopiques

Tout comme les spectres d'absorption électronique de **95** et **P-[1]-OMe**, la cyclisation de **114** se traduit par un élargissement et un déplacement bathochrome des bandes d'absorption (Figure 86). Il est particulièrement intéressant de noter que les bandes de Soret des composés **95** et **114** sont observées à la même longueur d'onde, le système conjugué du macrocycle est donc isolé du système aromatique de l'hélicène.

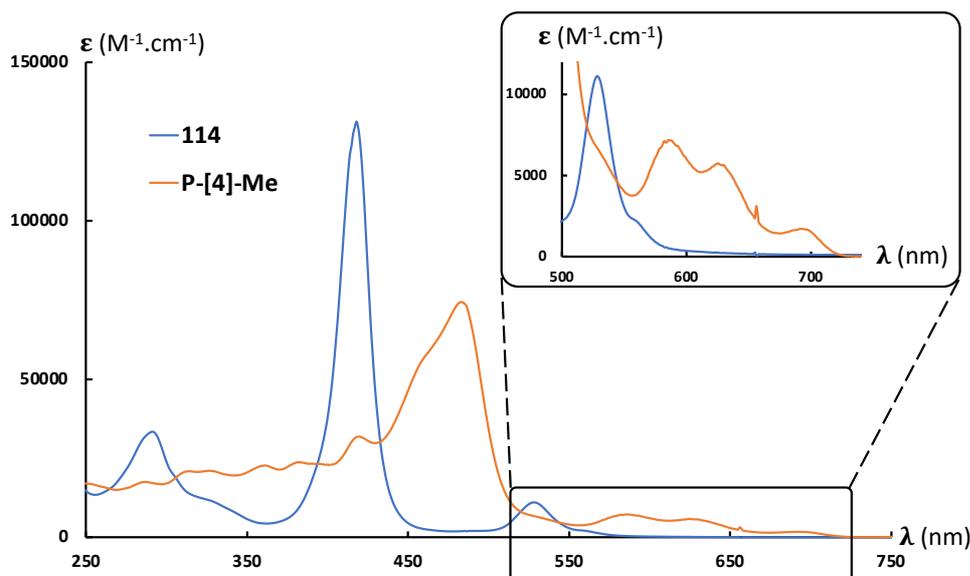


Figure 86. Spectres électroniques des composés **114** et **P-[4]-Me** dans le dichlorométhane.

III.5 Elongation de l'hélice

La synthèse du composé cible ayant été un succès, la synthèse du 1,4-diméthyl-2-bromo [6]hélicène **116** a été réalisée en suivant le même enchaînement synthétique que précédemment. Afin d'éviter les pertes de matières associées à la réaction de synthèse statistique de porphyrine, une voie de synthèse alternative basée sur un couplage de Suzuki-Miyaura a été utilisée pour accéder à la porphyrine désirée. Arbitrairement, la fonction ester boronique a été placée sur l'hélicène **117**, obtenu en adaptant les conditions décrites par le groupe de J. Sýkora (Figure 87).¹¹²

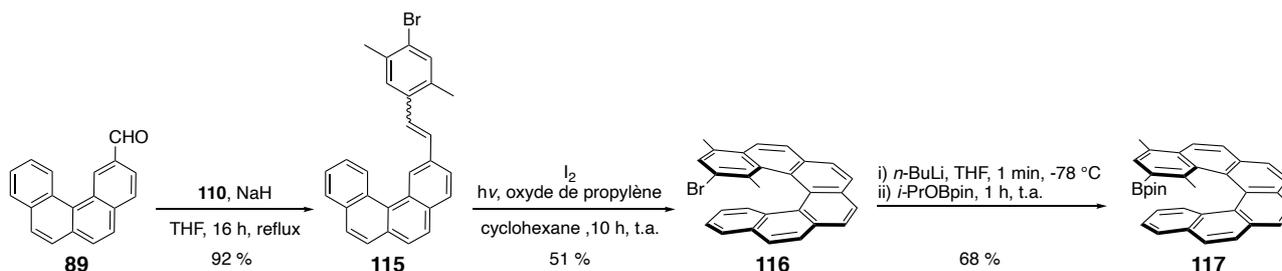


Figure 87. Synthèse du précurseur hélicénique **117**.

Parallèlement à cette synthèse, le précurseur halogéné pour la réaction de couplage a été préparé en suivant les conditions décrites par le groupe de H. Lee.¹¹³ Cette synthèse consiste à la formation préalable de 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylphényl-dipyrrométhane **118**¹¹⁴, de dipyrrométhane **119**¹¹⁵ et de leur condensation en présence de 2,6-diméthyl-4-*tert*-butylbenzaldéhyde **A** (2 eq.) pour former le macrocycle désiré **120** avec un rendement inférieur à 1 %. Là encore, la présence des substituants méthyles aux positions 2,6 ont pour rôles de désactiver les positions non-pertinentes lors de la réaction de Scholl. Une fois formée, la porphyrine est iodée en présence de diiode I₂ et de PIFA puis métallée avec un complexe de Nickel (II) pour former respectivement **121** et **122** (Figure 88).

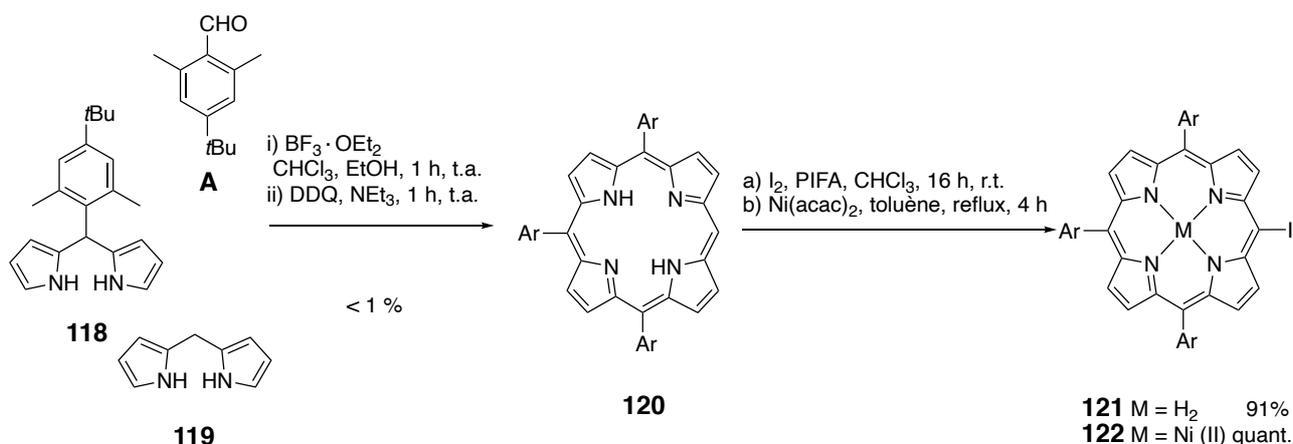


Figure 88. Synthèse d'une porphyrine halogénée **122** comme précurseur de couplage de Suzuki-Miyaura.

Une fois les deux précurseurs à disposition, le couplage de Suzuki-Miyaura a permis d'accéder à la porphyrine désirée **123** avec 25 % de rendement (Figure 89). Même si cette valeur semble faible pour un couplage pallado-catalysé, il est nécessaire de tenir compte de l'encombrement des deux entités. De plus, ce résultat reste bien supérieur à celui attendu lors d'une synthèse statistique de porphyrine à partir de l'aldéhyde analogue. Bien que cette synthèse nécessite des étapes supplémentaires, elle permet d'économiser les quantités de matière des produits à haute valeur ajoutée comme **117**.

Une fois obtenu, **123** a été engagé dans des conditions de réaction de Scholl mais le produit désiré **P-[6]-Me** n'a pas été obtenu. Expérimentalement, les réactions de formation de **P-[6]-OMe** et **P-[6]-Me** sont très semblables avec la consommation du réactif et la formation d'une multitude de sous-produits en quantités minimes, l'élongation du [n]héliène de n = 4 à n = 6 semble donc critique pour des raisons qui restent à déterminer.

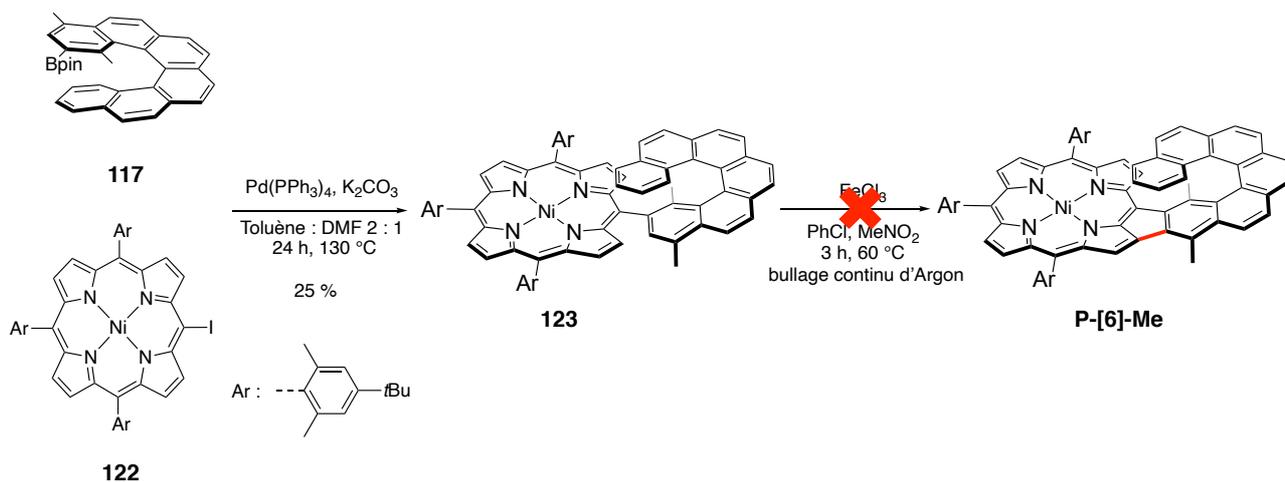


Figure 89. Synthèse de la porphyrine **P-[6]-Me** par une réaction de couplage pallado-catalysée et tentative de cyclisation par une réaction de Scholl.

III.6 Conclusion

Après une succession d'étapes de synthèse, une porphyrine fusionnée à un [4]héliçène a été préparée. Une étude RMN ^1H à température variable permet de supposer une barrière énergétique d'inversion supposée au moins égale à celle du fragment 1-méthyl-[4]héliçène ce qui pourrait permettre la séparation de ses énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale. Une fois les énantiomères séparés, les spectres CD devraient être acquis et les vitesses de racémisation seront étudiées grâce à la mesure des temps de demi-vie des énantiomères en solution. Une fois ces résultats obtenus, il devrait être possible de conclure sur l'impact de la fusion des deux entités sur les propriétés physico-chimiques de la porphyrine ainsi que sur la vitesse de racémisation de l'héliçène.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE PORPHYRINES- HELICENES - FORMATION DE COMPLEXES DE COORDINATION

I	Contexte	95
II	Extension des porphyrines par la formation de complexes de coordination	96
II.1	Assemblages multiporphyriniques à base de métaux de transition.....	96
III	Complexes de coordination à base d'hélicènes	98
III.1	Augmentation de l'intensité de la réponse CPL	99
III.2	Commutateurs moléculaires	100
III.3	Catalyse asymétrique	101
IV	Structure des composés cibles	102
V	Test préliminaire, cas de la 2-phénylpyridine [1]H	103
V.1	Synthèse des complexes [n]H-Pd(acac)	104
V.2	Synthèse du complexe P(Ni)-Pd-[1]H	104
VI	Extension du système aromatique du dérivé 2-phénylpyridine [n]H	107
VI.1	Synthèse du ligand.....	107
VI.2	Synthèse des complexes [n]H-Pd(acac)	108
VI.3	Synthèse des complexes P(M)-Pd-[n]H	109
VI.4	Variation de la nature du connecteur M'	113
VI.5	Etude des spectres électroniques des composés P(M)-M'-[n]H	115
VI.6	Comparaison des activités redox des composés P(M)-M'-[n]H	117
VII	Séparation des énantiomères de P(M)-M'-[6]H	119
VIII	Conclusion	119

I Contexte

Devant les difficultés rencontrées lors de la formation de conjugués porphyrines-hélicènes par la réaction de Scholl (chapitre II), une approche alternative a été envisagée.

Il a été mentionné au chapitre I que l'un des thèmes de recherche du laboratoire est la synthèse d'assemblages multiporphyriniques à base de métaux de transitions. L'introduction d'un ou plusieurs sites de coordination en périphérie des macrocycles permet la formation d'assemblages de tailles variables en présence d'ions métalliques. Au cours de ces travaux, il a été prouvé que les orbitales d des métaux formant des complexes à géométrie carré plan (Ni (II), Pd (II), Pt (II)) agissent comme un relais et permettent une communication électronique entre les différents macrocycles (Figure 90).⁸²⁻⁸⁶

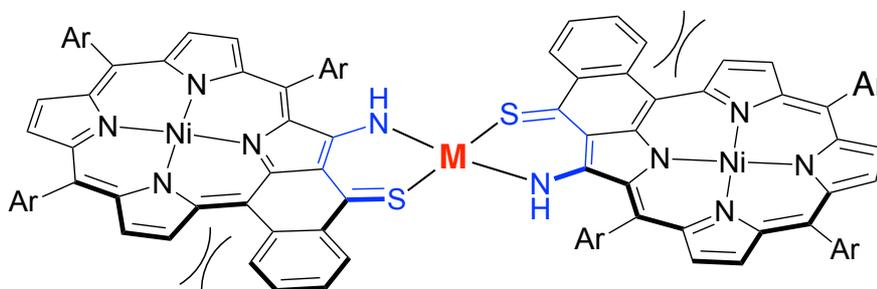


Figure 90. Exemple de dimère de porphyrines décrit par le laboratoire.

Dans le cadre de ce travail, cette approche est apparue comme particulièrement intéressante puisque les porphyrines **P-M-R** (porphyrines **P** possédant un ion métallique central **M** et un groupement **R** en *ortho* du phényle cyclisé (R = H, Me, Et)) préparées au chapitre I disposent déjà d'un site de coordination externe. En s'inspirant de ces travaux, nous avons donc envisagé de préparer des complexes porphyrines-hélicènes dont la délocalisation électronique serait assurée par un ion métallique. Cette méthode semble particulièrement prometteuse puisque la faculté de la fonction énamino-cétone à coordonner un ion métallique a déjà été explorée⁸²⁻⁸⁶ et que de nombreux exemples de complexes de coordination à base d'hélicènes ont déjà été décrits dans la littérature. Dans les parties suivantes, différents exemples marquants de complexes de coordination à base de porphyrines et d'hélicènes seront présentés.

II Extension des porphyrines par la formation de complexes de coordination

Dans la littérature, de nombreux exemples de porphyrines dont la conjugaison est étendue par la fusion à des groupements aromatiques sont décrits. En particulier, la synthèse de composés multiporphyriniques a attiré l'attention d'une partie de la communauté scientifique pour leurs propriétés de transfert de charges/électrons. Dans le cas de ces composés, les différents macrocycles peuvent être liés de façon covalente ou par liaisons de coordination. Dans cette partie ne seront introduites que des porphyrines appartenant à cette dernière catégorie. Nous allons identifier les éléments structuraux requis pour permettre une communication électronique efficace entre les macrocycles.

II.1 Assemblages multiporphyriniques à base de métaux de transition

II.1.1 Systèmes faiblement conjugués

Parmi les premiers assemblages multiporphyriniques décrits dans la littérature, on peut citer les composés **124** et **125** décrits par J.-M. Lehn et C. M. Drain qui forment des architectures élégantes grâce à la coordination au palladium (II) (Figure 91).¹¹⁶ Dans le cas présenté, les substituants *meso*, orthogonaux aux macrocycles, ne permettent pas l'extension de la conjugaison et la communication électronique entre les différents macrocycles est faible (déplacement bathochrome des bandes de Soret de 6-8 nm entre le monomère et les dimères/tétramères).

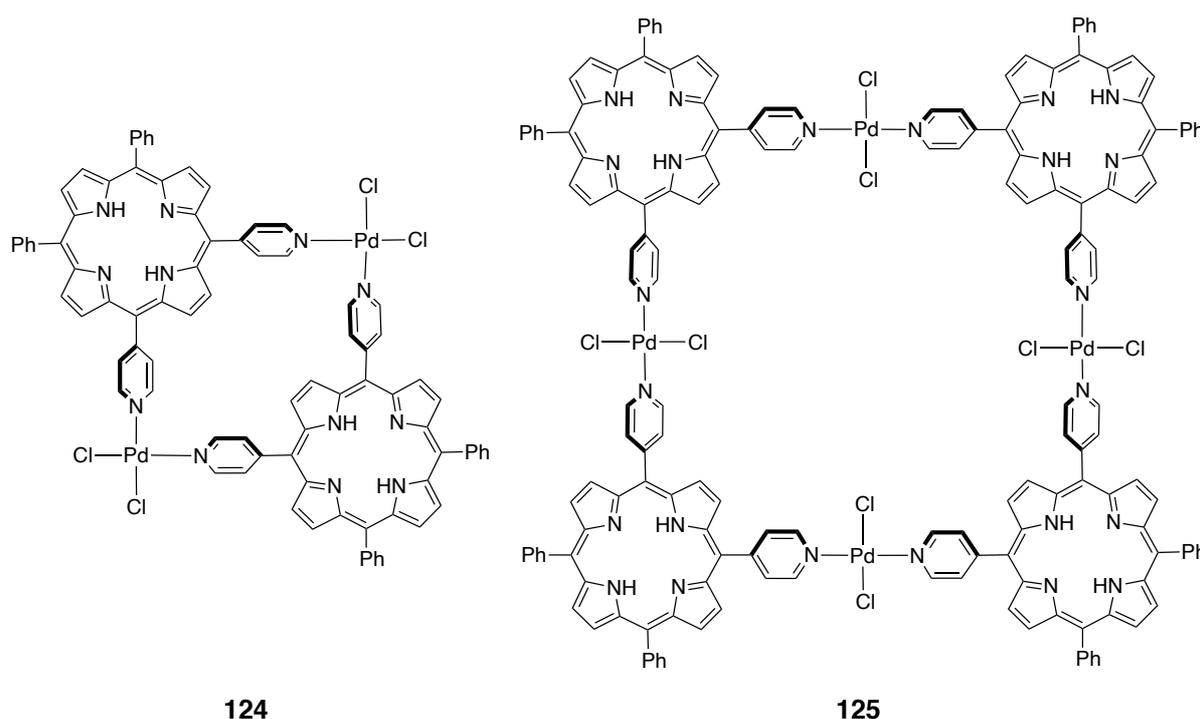


Figure 91. Architectures en carré décrites par J.-M Lehn et C. M. Drain.¹¹⁶

Un second exemple décrit par S. Richeter révèle que la seule coplanarité des macrocycles n'est pas suffisante à l'extension de la conjugaison (Figure 92).¹¹⁷ Dans le cas du dimère **126**, les porphyrines sont orthogonales aux orbitales d (de symétrie π) de l'ion métallique et par conséquent, le couplage entre les différents macrocycles est également faible.

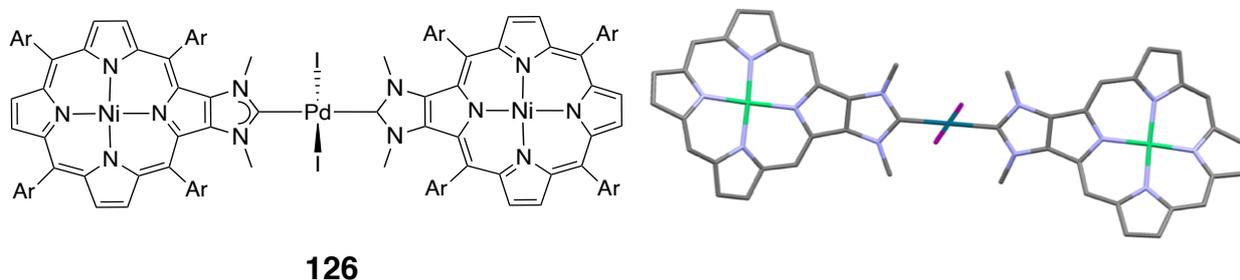


Figure 92. Dimère de porphyrine **126** décrit par S. Richeter et structure associée obtenue par diffraction des rayons X.¹¹⁷ Les groupements *meso* et les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour plus de clarté.

II.1.2 Systèmes à aromaticité étendue

En 2012, le groupe de Y. Matano réalise la synthèse de dimères de porphyrines et parvient à quantifier l'intensité du couplage entre les porphyrines.¹¹⁸ Ici, la carbométallation des positions β -pyrroliques permet la formation de phosphamétallacycles qui imposent la coplanarité de toutes les unités (porphyrines et orbitales $d\pi$ de l'ion métallique) (Figure 93). Expérimentalement, l'analyse de voltampérométrie cyclique du dimère de platine ($M = \text{Pt (II)}$) révèle deux vagues d'oxydation monoélectroniques distinctes, correspondant aux formations des radicaux cations sur chacun des macrocycles. Cette différenciation témoigne de la communication entre les deux unités puisque le potentiel redox du second macrocycle est impacté par l'oxydation du premier. A l'inverse, dans un système où les deux macrocycles seraient indépendants, l'analyse de voltampérométrie cyclique ne *montrerait* qu'une vague d'oxydation à deux électrons. En complément, des calculs DFT ont mis en évidence la présence d'interactions électroniques entre les orbitales d de l'ion connecteur et les orbitales π des porphyrines.

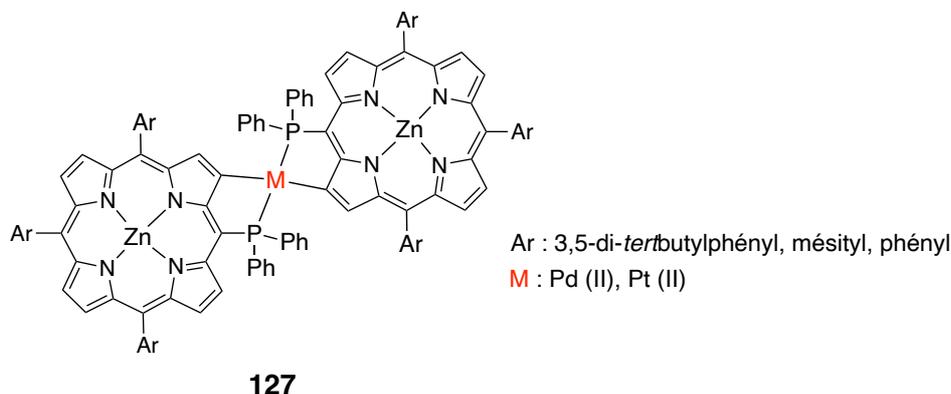


Figure 93. Dimère de porphyrines préparés le groupe de Y. Matano.¹¹⁸

Les assemblages développés au laboratoire sont similaires à ceux décrits par Y. Matano. L'utilisation de porphyrines comme ligands chélatants et d'un ion métallique à géométrie plan-carré permet une communication électronique efficace grâce à la coplanarité des différents nuages électroniques (orbitales p pour les macrocycles et d pour l'ion métallique) (Figure 94). Afin d'obtenir des informations complémentaires quant à l'extension du système conjugué, des calculs DFT menés par le Pr P. Harvey (Sherbrooke, Canada) ont permis de montrer qu'à l'état fondamental, la densité électronique des macrocycles était partagée par l'intermédiaire des orbitales d_{xz} du connecteur métallique.¹¹⁹

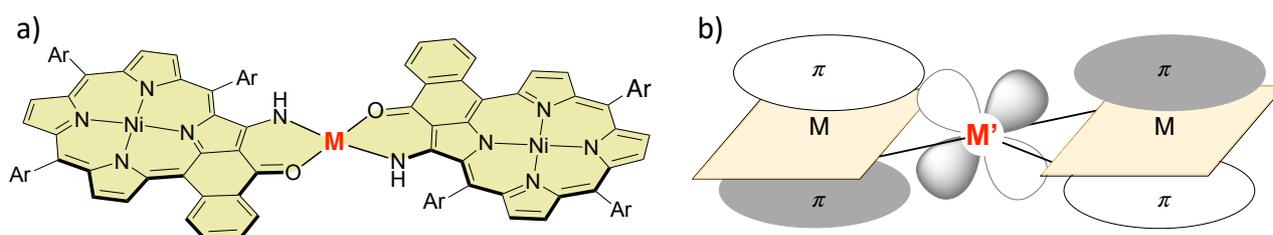


Figure 94. a) Structure d'un dimère classique développé par le laboratoire et b) représentation schématique du recouvrement orbitalaire entre les différentes entités.

III Complexes de coordination à base d'hélicènes

Les hélicènes sont des petites molécules chirales aux propriétés (chir)optiques remarquables. Parmi les stratégies possibles pour modifier leurs propriétés physico-chimiques, la coordination d'un ou plusieurs ion(s) métallique(s) au sein d'un hélicène représente une stratégie très efficace, permettant d'accéder à des éléments structuraux parfois difficiles d'accès par la chimie covalente seule. Parmi ces éléments, on peut citer : la modification des propriétés électroniques (optiques/redox), l'accès à une grande variété structurale (nombreuses géométries de coordination possibles, chiralité centrée sur le métal, chimie supramoléculaire), la facilité d'accès synthétique ainsi que la possibilité de faire émerger de nouvelles propriétés propres aux complexes de coordination (transfert de charge entre le ligand et l'ion métallique). Dans cette partie, nous présenterons une liste non-exhaustive de complexes de coordination à base d'hélicènes dont la coordination permet de modifier les propriétés physico-chimiques.

III.1 Augmentation de l'intensité de la réponse CPL

Malgré la forte activité des hélicènes organiques en dichroïsme circulaire, leur luminescence n'est en général que très peu polarisée ($g_{lum} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$). Dans le cas des complexes de coordination, la luminescence à partir d'états excités faisant intervenir l'ion métallique peut permettre une émission dont la polarisation est bien plus intense (MLCT, ...). Parmi les exemples significatifs de tels complexes, on peut citer le platinahélicène **24**, incorporé dans un dispositif OLED (Organic Light-Emitting Diode) par le groupe de M. Fuchter,⁴⁵ ou les premiers complexes de Rhénium (I) CPL-actifs décrits par le groupe de J. Crassous (Figure 95).¹²⁰ Dans le cadre de dispositifs émetteurs de lumière circulairement polarisée, l'ion métallique joue également un rôle crucial en favorisant le croisement intersystème (ISC : Intersystem crossing), permettant la désactivation radiative à partir d'un état triplet (aussi appelé phosphorescence).

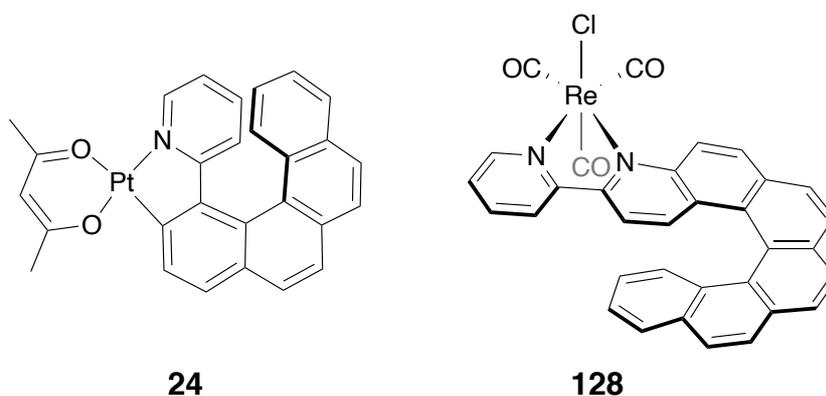


Figure 95. Exemples de complexes de coordination à base d'hélicènes CPL-actifs.

III.2 Commutateurs moléculaires

III.2.1 Modulation des propriétés redox

La capacité de certains ions métalliques à pouvoir s'accommoder de différents degrés d'oxydation stables est un outil structural très puissant pour modifier les propriétés d'un complexe. Le complexe **129** en est un exemple avec la présence d'un équilibre réversible entre les degrés d'oxydation +II et +III du fer (Figure 96). Dans l'exemple décrit, l'oxydation de l'espèce **129** mène successivement aux espèces **129⁺** (Fe^{II}-Fe^{III}) et **129²⁺** (Fe^{III}-Fe^{III}). Au cours de leurs travaux, les auteurs montrent que les changements de degrés d'oxydation affectent fortement l'intensité du pouvoir rotatoire spécifique avec $[\alpha]_D^{23} = + 5132 \text{ deg.dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$ pour **129** contre $[\alpha]_D^{23} = + 497 \text{ deg.dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$ pour **129²⁺**.¹²¹ Cette variation de propriété chiroptique, couplée à la réversibilité du processus redox mis en jeu permet donc d'ouvrir la voie à des commutateurs chiroptiques basés sur les variations de degrés d'oxydation des ions métalliques. Expérimentalement, l'oxydation des deux noyaux de fer se fait à des potentiels distincts E_{ox1} et E_{ox2} , avec $\Delta E = E_{\text{ox2}} - E_{\text{ox1}} = 91 \text{ mV}$. Cette différence témoigne du fait que l'oxydation d'un noyau de fer est affectée par le degré d'oxydation de son voisin. Cependant, contrairement aux exemples d'assemblages multiporphyriniques cités précédemment, cette différence est attribuée aux répulsions électrostatiques entre les ions métalliques plutôt qu'à une réelle communication électronique à travers le squelette hélicoïdal du ligand.

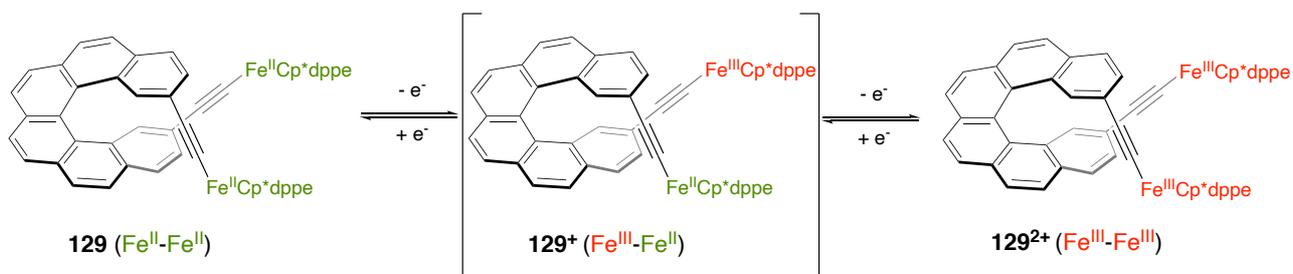


Figure 96. Équilibre redox entre le complexe **129** et sa forme oxydée **129²⁺**.

III.2.2 Contrôle conformationnel

Plus récemment, ce même groupe a tiré parti du changement de géométrie d'une molécule lors de sa coordination.¹²² En effet le bis-hélicène-bipyridine **130** est capable d'adopter une conformation cisoïde lors de sa coordination à un ion métallique et une conformation transoïde en milieu acide afin de minimiser les répulsions électrostatiques entre les pyridiniums (Figure 97). Les différentes géométries adoptées par cette « charnière moléculaire » modifient fortement ses propriétés optiques avec des longueurs d'onde d'émission autour de 450 nm pour **130-Zn** contre

650 nm pour **130-2H²⁺**. Là encore, la réversibilité des équilibres entre les différentes formes et leurs différences de propriétés chiroptiques font du composé **130** un commutateur chiroptique qui pourrait être utilisé dans des systèmes de détection d'ions, des machines moléculaires ou dans des systèmes de codage de la lumière.

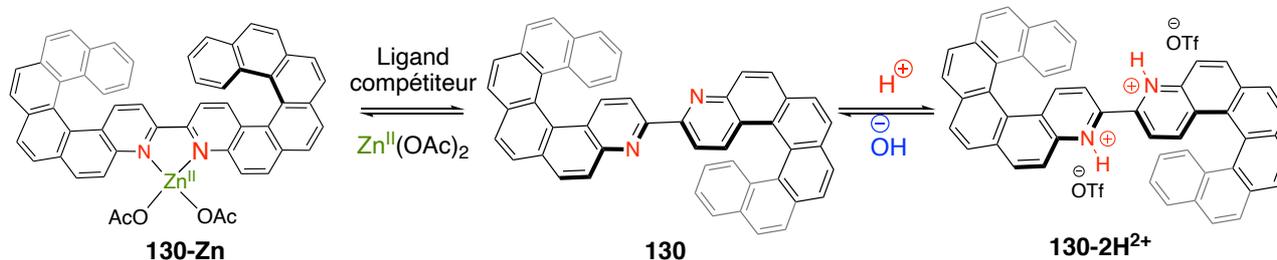


Figure 97. Représentation des changements conformationnels de **130** selon différents stimuli.

III.3 Catalyse asymétrique

L'utilisation d'hélicènes comme ligands chiraux ouvre également les portes du domaine de la catalyse asymétrique. En 2018, I. Stary et ses collaborateurs décrivent un exemple de catalyseur organométallique à base d'hélicène, utilisé pour la synthèse d'oléfines chirales.¹²³ Les résultats obtenus sont très encourageants puisque l'utilisation de ce catalyseur avec un substrat de référence a permis d'obtenir des résultats supérieurs à ceux obtenus pour certains catalyseurs de Grubbs (Figure 98).¹²⁴

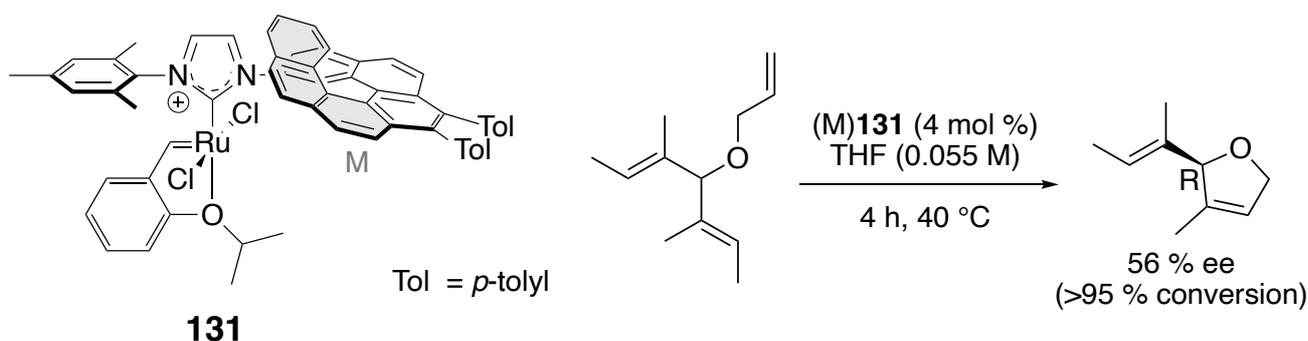


Figure 98. Structure de **131** et réaction de référence.

Pour résumer, la richesse structurale apportée par la chimie de coordination est un outil particulièrement puissant pour augmenter la diversité des structures hélicéniques et pour en modifier les propriétés. Les rôles des ions métalliques peuvent être multiples, allant du simple centre autour duquel des ligands s'assemblent, jusqu'à faire émerger de nouvelles propriétés jusqu'alors difficile d'accès avec des molécules organiques simples.

IV Structure des composés cibles

Dans le cadre de notre projet visant à étendre la conjugaison d'une porphyrine à travers un motif hélicoïdal, il est nécessaire que les orbitales de symétrie π de la porphyrine, du connecteur métallique et de l'hélicène soient orientées dans la même direction. Pour éviter tout phénomène de rotation non-désiré, la coplanarité de ces entités a été imposée par des ligands chélatants bidentates.

Pour correspondre aux critères imposés, le choix du motif de coordination s'est porté sur des dérivés de phénylpyridines pour la stabilité et l'inertie de la liaison métal-carbone formée après la cyclométallation. Le précurseur 2-bromo-[6]hélicène **91** ayant déjà été préparé au cours du chapitre précédent, la partie hélicénique a été placée sur le fragment « phényle » pour des raisons de facilité synthétique (Figure 99).

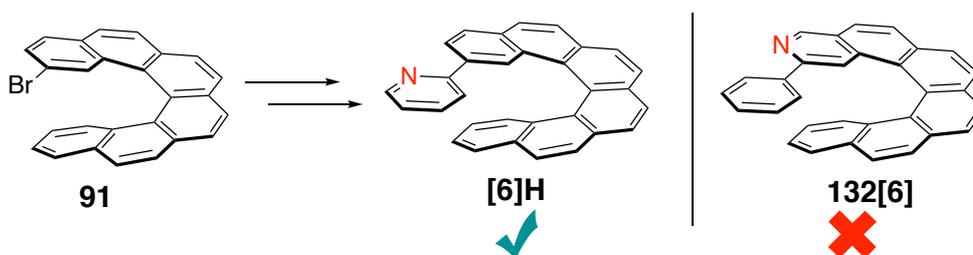


Figure 99. Choix de la structure du ligand hélicénique.

En s'inspirant des travaux menés au laboratoire et par le groupe de J. Crassous,^{125,126} les ions Pd (II) et Pt (II) ont été utilisés pour leur géométrie de coordination ainsi que pour la stabilité des liaisons de coordination qu'ils forment. Les porphyrines utilisées comme ligand seront celles décrites au chapitre I. L'hélicité centrée sur le macrocycle n'ayant plus d'intérêt ici, nous nous sommes limités à l'utilisation de la série **P-M-H** ($M = H_2, Ni(II), Pd(II)$), accessible dans des quantités plus importantes. Dans la suite de ce chapitre, les hybrides cibles seront nommés selon la nomenclature **P(M)-M'-[n]H** pour désigner un hybride constitué d'une porphyrine **P** possédant un ion métallique central **M**, reliée par un connecteur **M'** à un « 2-([n]hélicène-2-yl)pyridine » **[n]H**, ainsi, toutes les variations structurales seront comprises dans le nom du composé. A ce stade du projet, aucune information ne nous permet de prédire avec certitude la formation du complexe *N,N-cis* (bas) ou *N,N-trans* (haut) (Figure 100).

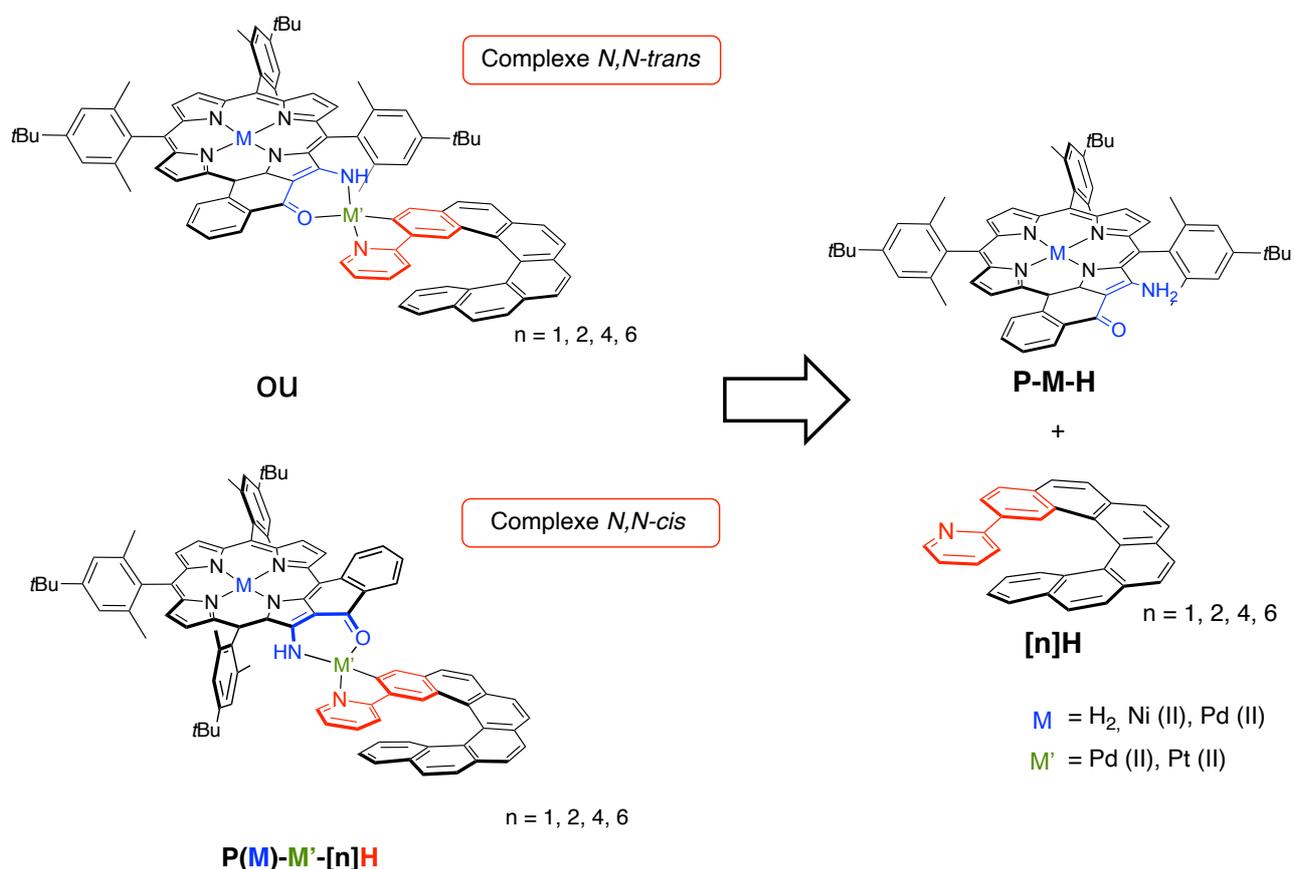


Figure 100. Structures des complexes porphyrines-hélicènes cibles et précurseurs requis.

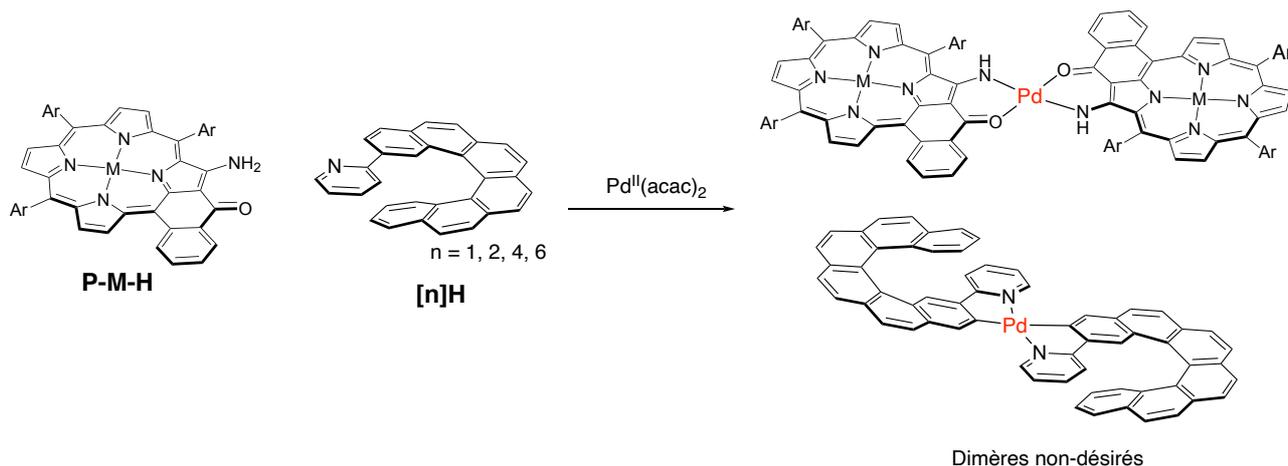
La structure générale des composés **P(M)-M'-[n]H** devrait permettre d'étudier l'efficacité de la communication électronique selon la nature de l'ion métallique **M**, de l'ion métallique connecteur **M'** et du nombre de cycles benzéniques contenus dans le fragment hélicénique **n**. De plus, dans le cas de la série **P(M)-M'-[6]H**, la stabilité de la conformation des [6]hélicènes devrait permettre la séparation des énantiomères et l'étude de leurs propriétés chiroptiques. L'utilisation du terme **[n]H** pour désigner un 2-([n]hélicèn-2-yl)pyridine est amené à être un abus de langage pour $n = 1, 2$ et 4 mais permettra d'éviter des redondances en désignant le nombre de cycles benzéniques présents et fusionnés en *ortho*.

V Test préliminaire, cas de la 2-phénylpyridine [1]H

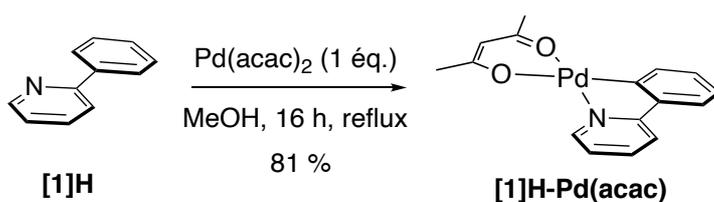
Dans un premier temps, la faisabilité du projet a été étudiée par la coordination d'une simple 2-phénylpyridine **[1]H**.

V.1 Synthèse des complexes [n]H-Pd(acac)

Afin d'éviter la formation de dimères de porphyrines ou d'hélicènes non-désirés (Figure 101), il est nécessaire de former un complexe intermédiaire ne possédant qu'une seule de ces entités et possédant un ligand suffisamment labile pour pouvoir être substitué dans un second temps. Le choix du complexe précurseur s'est porté sur la synthèse de complexes de type **[n]H-Pd(acac)** pour la plus grande disponibilité de **[n]H** par rapport aux porphyrines **P-M-R** et pour la labilité du ligand acétylacétonate (acac) (Figure 101).



Expérimentalement, la synthèse de **[1]H-Pd(acac)** a été réalisée en portant à reflux la 2-phénylpyridine **[1]H** dans du méthanol en présence de Pd(acac)₂. A l'issue de la réaction, des cristaux du produit désiré se sont formés et leur filtration a permis d'obtenir sans difficulté le complexe **[1]H-Pd(acac)** pur (Figure 102).¹²⁷



V.2 Synthèse du complexe P(Ni)-Pd-[1]H

Une fois obtenu, le complexe **[1]H-Pd(acac)** a été engagé dans la réaction de formation de **P(Ni)-Pd-[1]H** dans des conditions identiques à celles développées par le laboratoire pour la coordination des énamino-cétones, ce qui a permis d'obtenir quantitativement le produit désiré **P(Ni)-Pd-[1]H** (Figure 103).

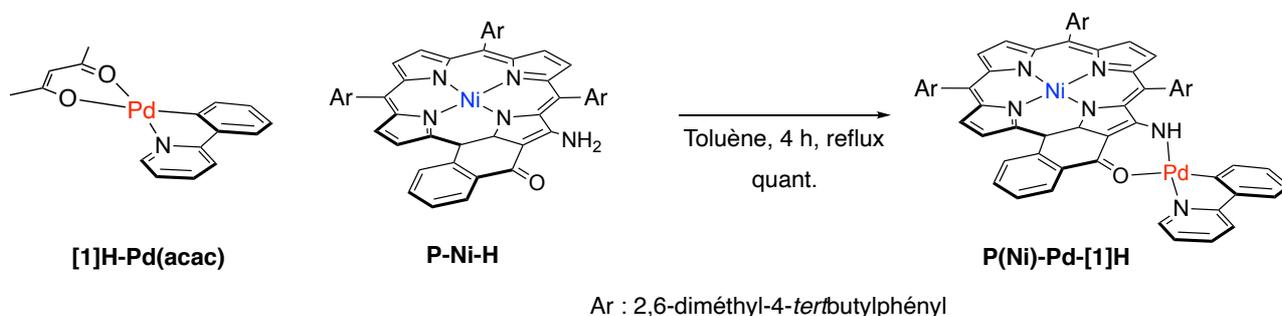


Figure 103. Synthèse du premier complexe **P(Ni)-Pd-[1]H** à partir de **[1]H** et **P-Ni-H**.

V.2.1 Caractérisation RMN du complexe **P(Ni)-Pd-[1]H**

La superposition des spectres des composés **[1]H-Pd(acac)**, **P(Ni)-Pd-[1]H** et de **P-Ni-H** ne montre que des variations de déplacements chimiques mineures à l'exception de deux signaux, bleu et orange qui sont respectivement déblindés de 0,8 ppm et blindés de 1,24 ppm (Figure 104).

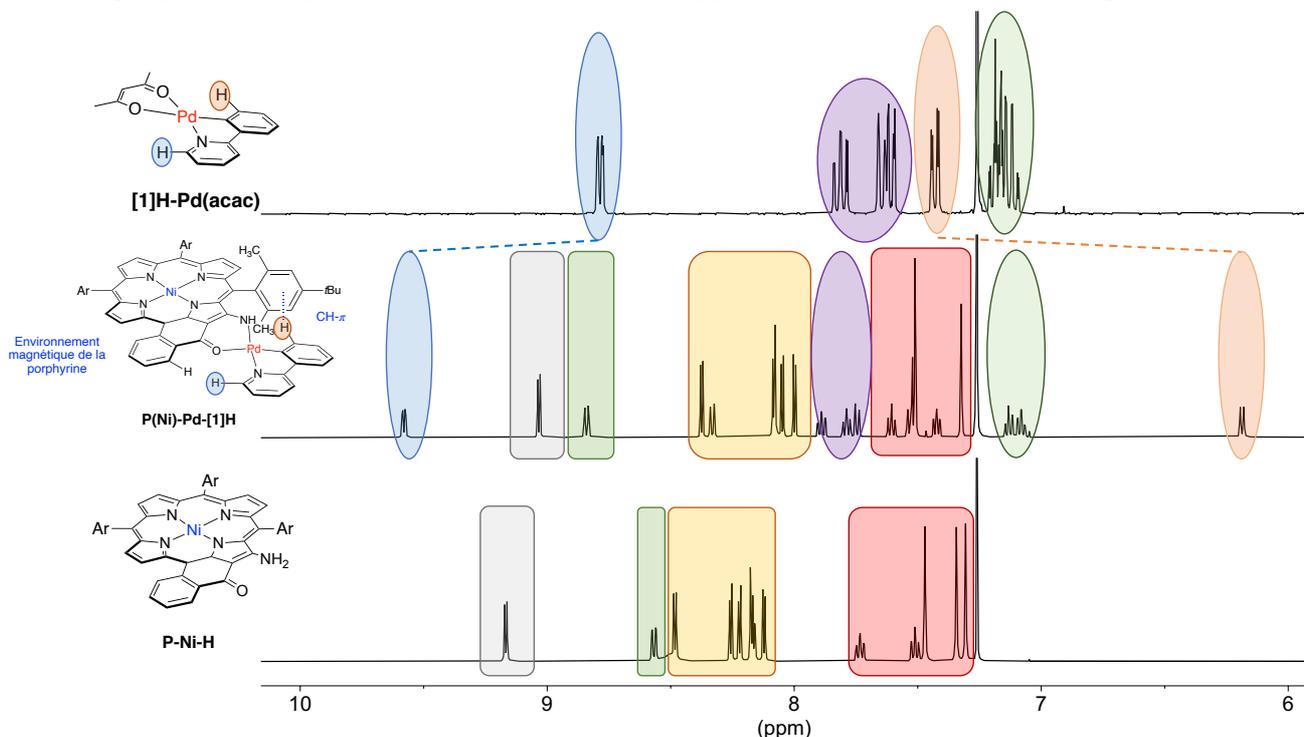


Figure 104. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ^1H des composés **[1]H-Pd(acac)** (haut), **P(Ni)-Pd-[1]H** (milieu), **P-Ni-H** (bas) (CDCl_3 , 500 MHz).

Ces déplacements notables peuvent être expliqués par le changement d'environnement du ligand. En effet, au sein de **P(Ni)-Pd-[1]H**, le proton (orange) porté par le phényle prend place dans le cône de blindage du groupement aryle *meso* le plus proche et l'apport de densité électronique qui en résulte entraîne le blindage de son signal en RMN ^1H . A l'inverse, lors de la coordination de la porphyrine sur l'ion palladium (II), le proton de la pyridine (bleu) se positionne à l'extérieur de ce cône ce qui entraîne son déblindage.

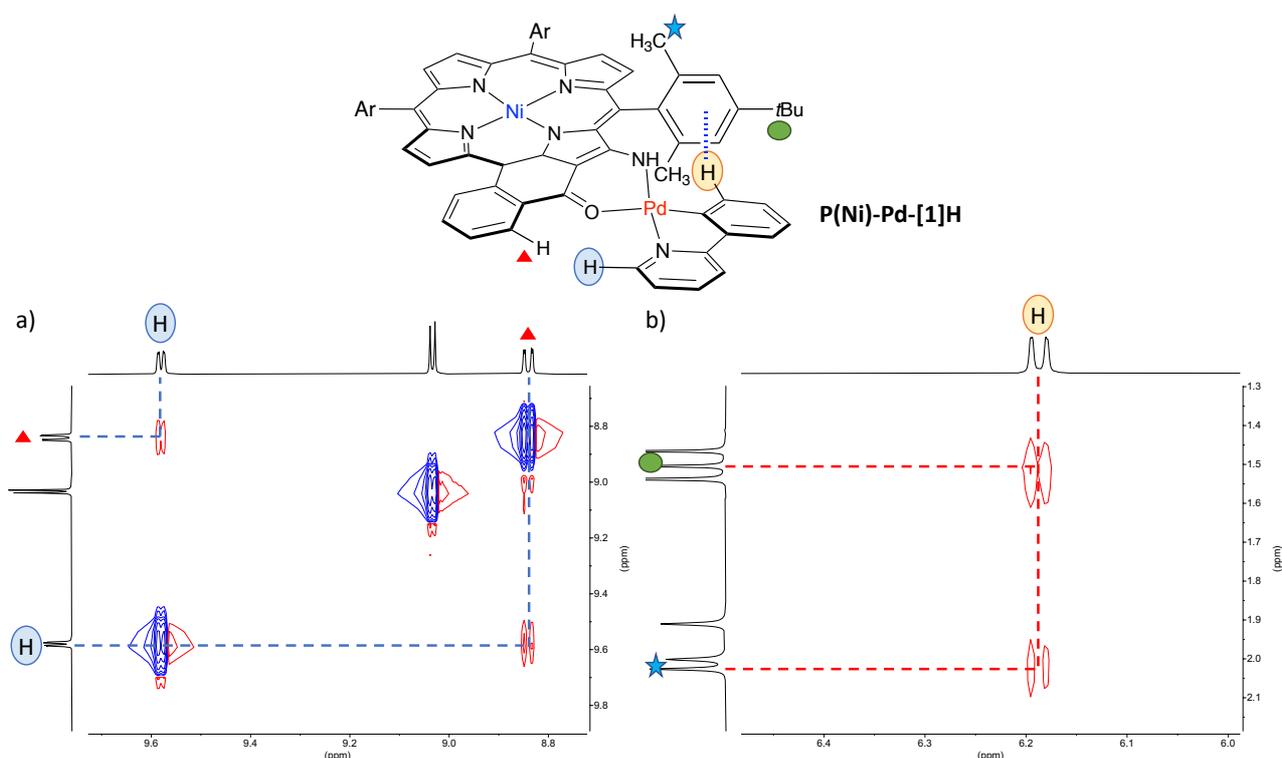


Figure 105. Zoom du spectre ROESY ^1H - ^1H de **P(Ni)-Pd-[1]H** sur les corrélations spatiales de a) le proton de la pyridine (bleu) et b) le proton du phényle (orange) (CDCl_3 , 500 MHz).

L'analyse RMN ROESY ^1H - ^1H témoigne également de la coordination en mettant en évidence des corrélations spatiales entre : le proton de la pyridine (bleu) et le proton du phényle cyclisé opposé (triangle rouge) (Figure 105.a) et entre le proton du fragment phényle (orange) et les groupements méthyles et *tert*butyles du substituant *meso* voisin (Figure 105.b).

Les modifications de déplacement chimiques relevées en RMN ^1H , couplées aux corrélations spatiales observées en ROESY ^1H - ^1H permettent de révéler sans ambiguïté la formation de l'isomère *N,N-trans*. Ce résultat est intéressant puisque le fragment phényle, destiné à porter l'hélicène est orienté vers le phényle *meso* voisin, ce qui correspond au site le plus encombré et pourrait être problématique pour la formation de composés plus encombrés **P(M)-Pd-[n]H** désirés ($n \geq 2$).

V.2.2 Suivi de la coordination par comparaison des spectres électroniques

La coordination de la porphyrine sur le fragment **Pd-[n]H** entraîne une modification importante du spectre électronique de la porphyrine. Afin de déterminer si cette modification est due à la coordination à l'ion palladium (II), ou à un effet du ligand phénylpyridine opposé, nous avons utilisé le spectre électronique du composé **P(Ni)-Pd(PPh₃)Cl** préparé par le Dr. H. Dekkiche lors de sa thèse de doctorat (Figure 106).

D'après les spectres de **P-Ni-H** et **P(Ni)-Pd(PPh₃)Cl** présentés, la coordination au palladium entraîne un déplacement bathochrome des bandes d'absorption (de 459 nm à 482 nm pour la bande de Soret, soit 23 nm). La comparaison des spectres de **P(Ni)-Pd(PPh₃)Cl** et **P(Ni)-Pd-[1]H** révèle également un faible déplacement de 482 nm à 485 nm de la bande de Soret. Cette faible variation des bandes d'absorption révèle donc que les deux entités ne sont pas fortement couplées. Le système aromatique de **[1]H** étant relativement petit, nous nous attendons à des déplacements plus importants dans le cas de systèmes plus étendus (n = 2, 4, 6).

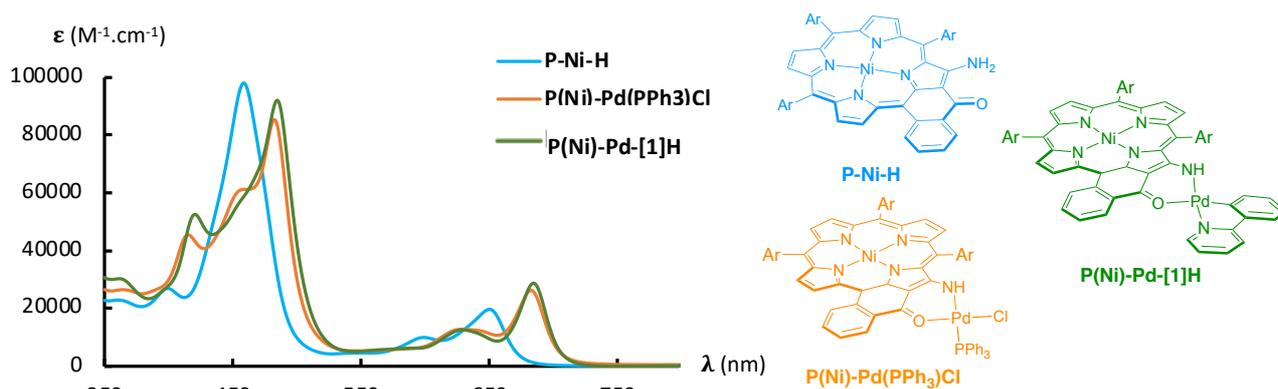


Figure 106. Superposition des spectres électroniques normalisés des espèces **P-Ni-H**, **P(Ni)-Pd(PPh₃)Cl** et **P(Ni)-Pd-[1]H** dans le dichlorométhane.

VI Extension du système aromatique du dérivé 2-phénylpyridine [n]H

VI.1 Synthèse du ligand

Dans son travail, le groupe de J. Sýkora¹¹² a décrit la conversion du 2-bromo[6]héliène **91** en son ester boronique correspondant **[6]134**, c'est donc tout naturellement que l'introduction d'une pyridine a été menée par un couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura. Cette méthodologie a été également adoptée pour obtenir **[4]H** à partir du 2-bromo-[4]héliène **88**, et **[2]H** à partir du précurseur commercial **[2]134**. Expérimentalement, la séquence réactionnelle présentée a été réalisée avec des rendements de l'ordre de 75 % par étape (Figure 107).¹²⁸

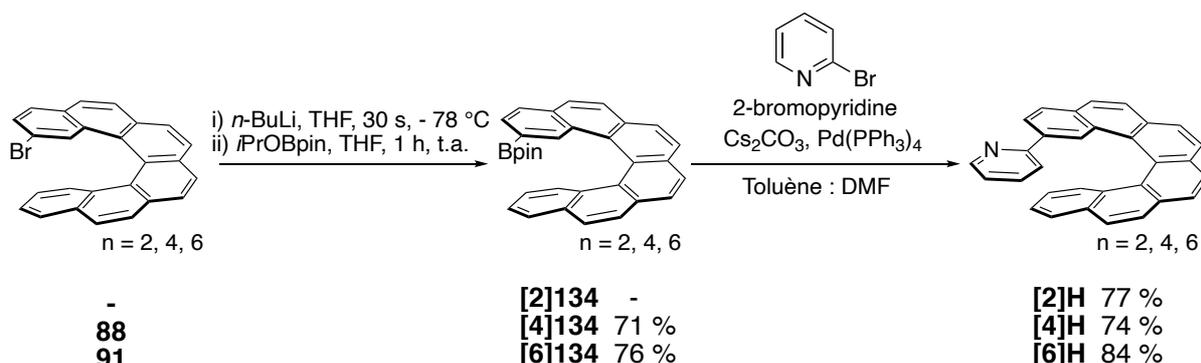


Figure 107. Synthèse des dérivés 2-([n]héliène-2-yl)-2-pyridine **[n]H**.

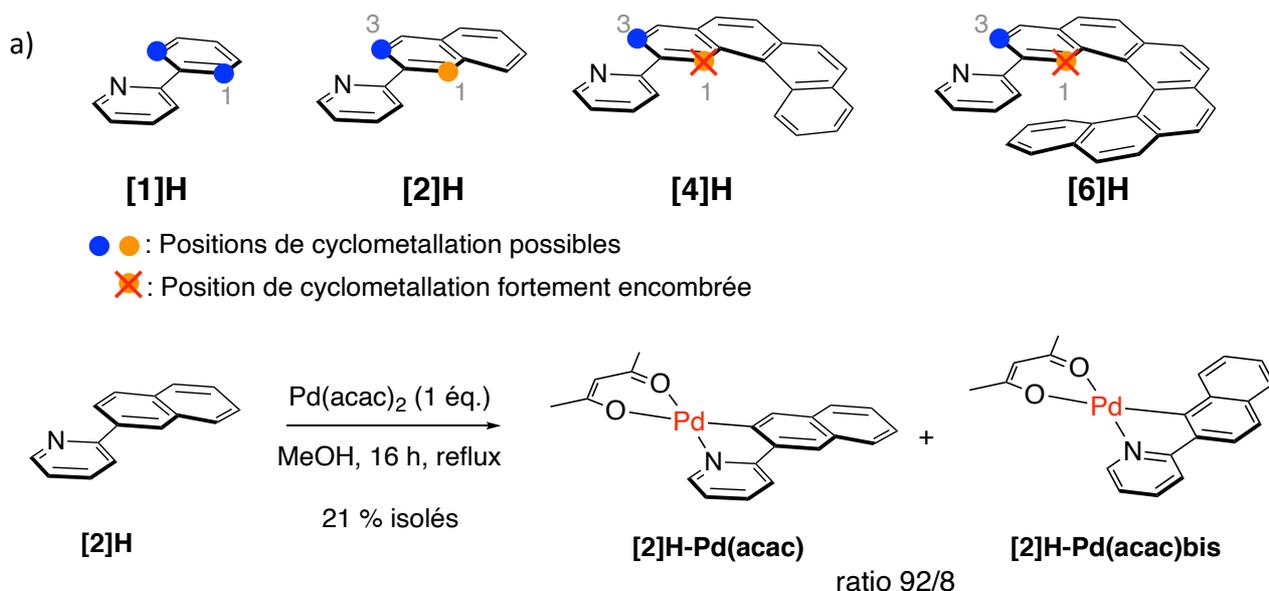


Figure 109. a) Repr\u00e9sentations des diff\u00e9rents sites de cyclom\u00e9tallation et b) r\u00e9gios\u00e9lectivit\u00e9 de la r\u00e9action de coordination de **[2]H**.

VI.3 Synth\u00e8se des complexes P(M)-Pd-[n]H

Une fois obtenus, les diff\u00e9rents complexes **[n]H-Pd(acac)** ont \u00e9t\u00e9 engag\u00e9s dans la r\u00e9action de formation de **P(M)-Pd-[n]H**. Les conditions exp\u00e9rimentales utilis\u00e9es pour la substitution du ligand ac\u00e9tylac\u00e9tonate sont les m\u00eames que celles utilis\u00e9es pr\u00e9c\u00e9demment et ont permis d'obtenir quantitativement les complexes **P(M)-Pd-[n]H** (Figure 110). Contrairement aux pr\u00e9curseurs **[n]H-Pd(acac)**, ces nouveaux complexes porphyrine-h\u00e9lic\u00e8nes sont parfaitement stables dans des conditions usuelles de chromatographie sur colonne ce qui a permis de les purifier sans difficult\u00e9.

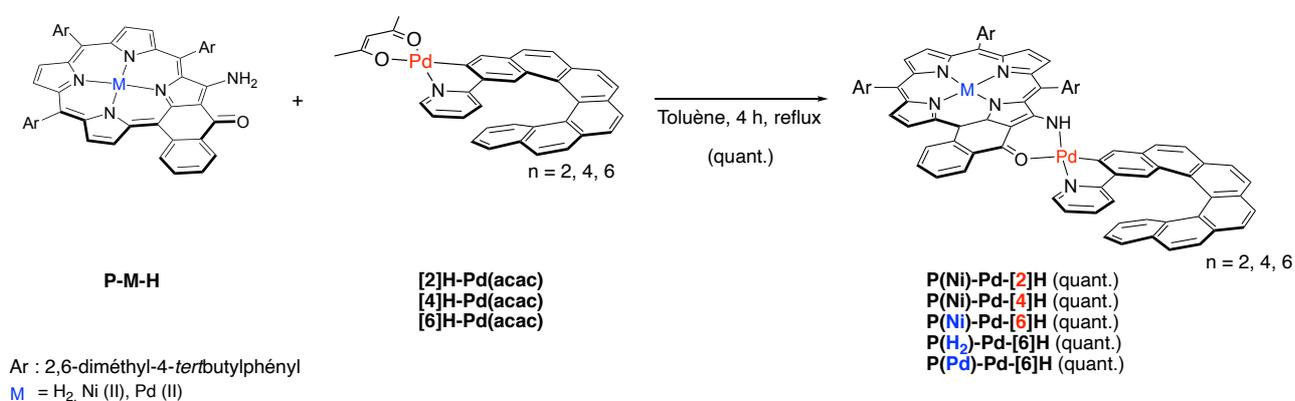


Figure 110. Synth\u00e8se des complexes porphyrine-h\u00e9lic\u00e8ne **P(M)-Pd-[n]H**.

VI.3.1 Caractérisation des complexes porphyrine-hélicène par RMN ^1H

Dans la partie précédente (V.2.1), nous avons démontré que la coordination de la 2-phénylpyridine permettait d'obtenir un motif de coordination *N,N-trans*. Dans le cas de la coordination de ligands plus volumineux comme les hélicènes, la minimisation des interactions stériques pourrait inverser cette sélectivité.

Dans cette partie, nous allons démontrer que la coordination suit la même régiosélectivité que précédemment. Pour illustrer nos propos, nous traiterons le cas de **P(Ni)-Pd-[6]H**, les mêmes comportements étant observables dans le cas composés analogues **P(M)-Pd-[n]H**. La présence des protons de l'hélicène diminuant la lisibilité du spectre RMN ^1H , nous ne nous focaliserons donc que sur certains signaux (Figure 111).

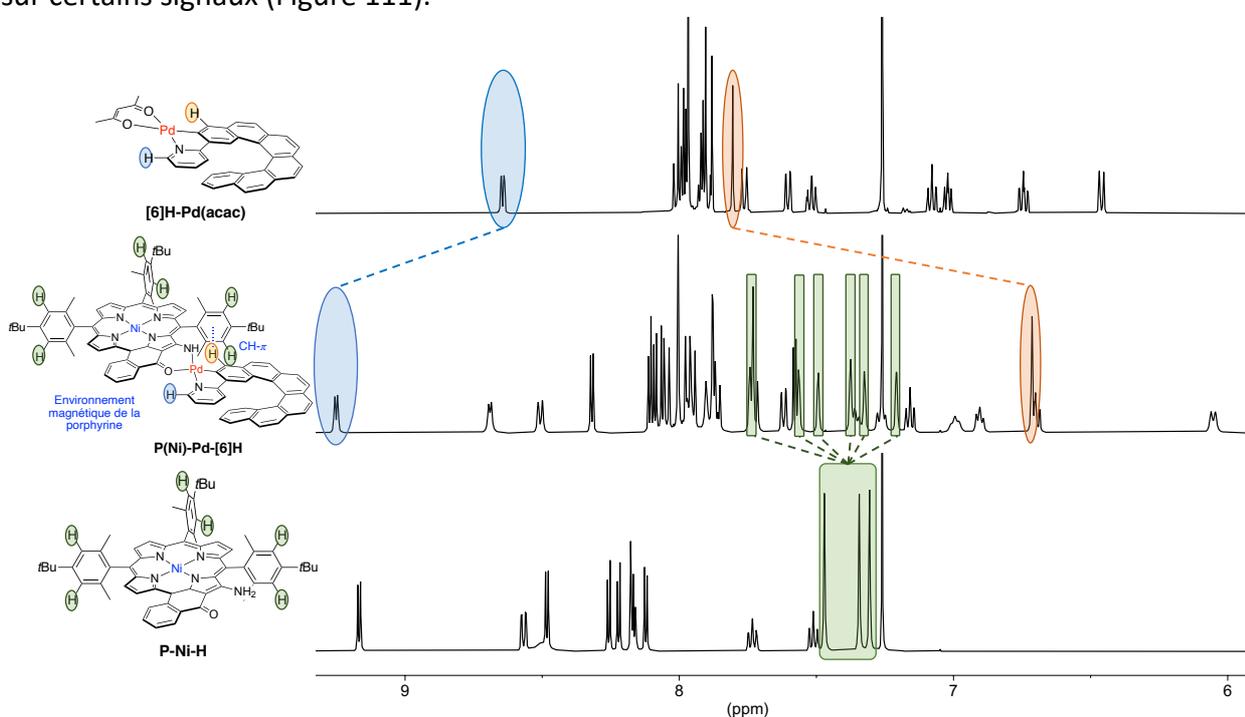


Figure 111. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ^1H des composés **[6]H** (haut), **P(Ni)-Pd-[6]H** (milieu) et **P-Ni-H** (bas) (CDCl_3 , 500 MHz).

Tout comme pour le cas du ligand 2-phénylpyridine **[1]H**, la coordination de **P-Ni-H** provoque le déplacement de certains signaux ^1H du ligand opposé. En particulier, les protons représentés en bleu et orange subissent des déplacements respectifs de +0,6 ppm et -1,08 ppm. Ces déplacements chimiques sont justifiables par le nouvel environnement chimique de ces protons, qui se placent respectivement hors du cône de blindage de la porphyrine (proton bleu) et dans le cône de blindage du groupement aryle *meso* (proton orange). Contrairement au ligand **[1]H** qui est plan, la chiralité de l'hélicène permet de différencier les faces de la porphyrine. En conséquence, les protons portés par les substituants *meso* sont rendus non-équivalents et le nombre de signaux est passé de trois à six (zones vertes).

L'analyse RMN ^1H - ^1H ROESY témoigne également du rapprochement des deux ligands avec d'une part une corrélation spatiale entre le proton de la pyridine (bleu) et le proton du phényle cyclisé opposé (triangle rouge) (Figure 112.a) et d'autre part, entre le proton de l'hélicène (orange) et les substituants du groupement aryle *meso* voisin (rond vert et étoile cyan) (Figure 112.b). Enfin, une corrélation spatiale superposée à celle du proton orange indique une proximité spatiale entre le proton en position 15 de l'hélicène (cercle rouge) et le groupement *tert*butyle du substituant *meso* voisin (Figure 112.b).

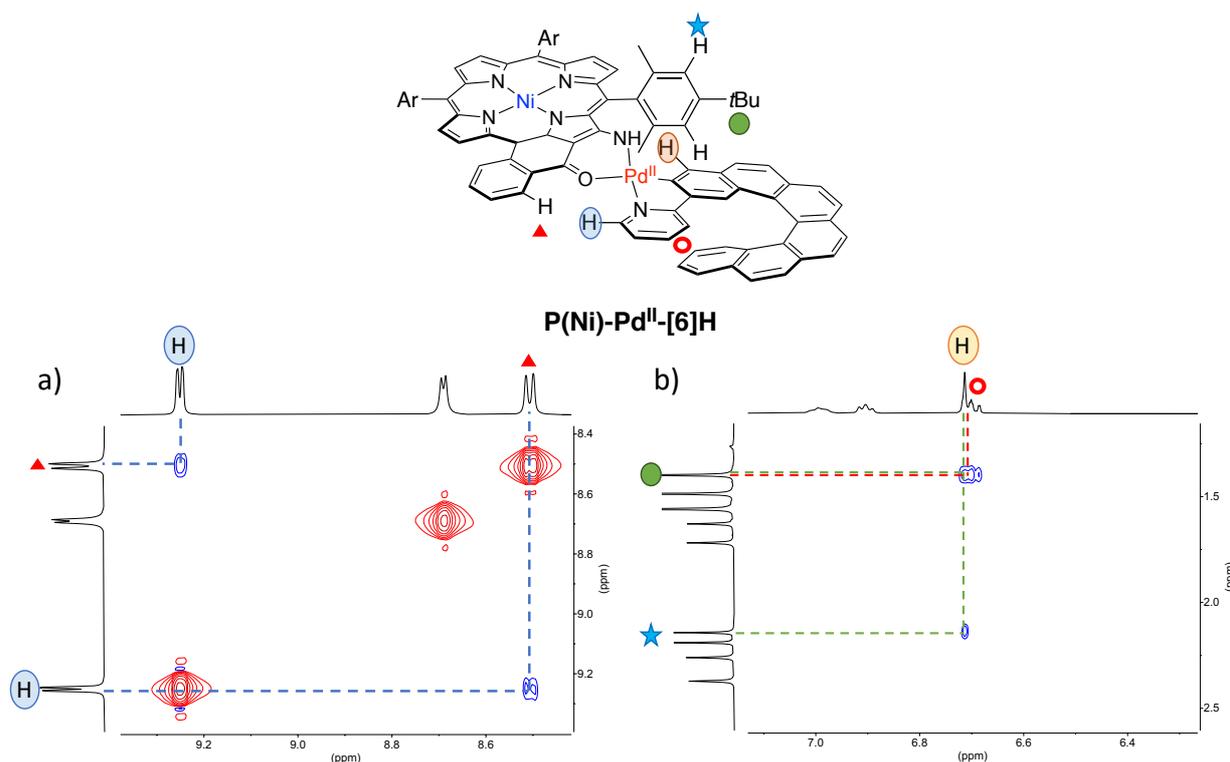


Figure 112. Zoom du spectre ROESY ^1H - ^1H de **P(Ni)-Pd^{II}-[6]H** sur les corrélations spatiales de a) le proton de la pyridine (bleu) et b) le proton du phényle (orange) (CDCl_3 , 500 MHz).

VI.3.2 Étude de la structure de **P(Ni)-Pd-[6]H** obtenue par diffraction des rayons X.

Au cours de ce travail, la diffusion lente de méthanol dans une solution de dichlorométhane contenant la porphyrine a permis d'obtenir des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X. Dans les conditions utilisées, le composé **P(Ni)-Pd-[6]H** a cristallisé dans un groupe centrosymétrique P-1 et sa structure est représentée ci-après (Figure 113).

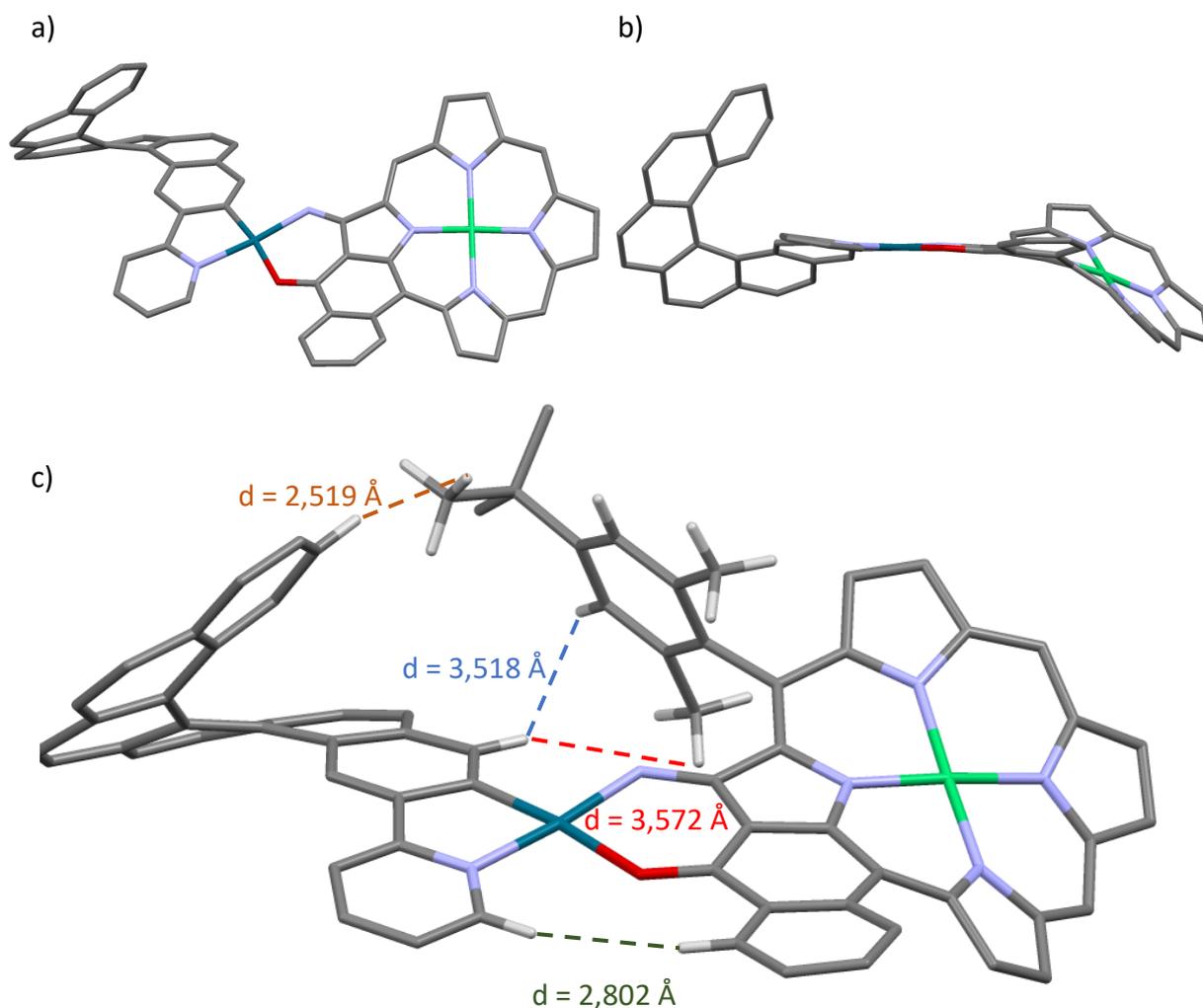


Figure 113. a) et b) Structure de **P(Ni)-Pd-[6]H** obtenue par diffraction des rayons X, vue selon deux angles différents et c) Les atomes d'hydrogène et les substituants aryles *meso* ne sont représentés que si leur présence est pertinente.

La structure obtenue montre un composé fortement déformé avec l'hélicité du [6]héliçène et la conformation « ruffled » de la porphyrine de nickel (II) (Figure 113.a). La jonction entre les deux entités est assurée par l'atome de palladium (II) qui adopte une géométrie carré plan (Figure 113.b). Les distances entre les atomes d'hydrogènes pour lesquels on observe des corrélations spatiales en RMN ROESY ^1H - ^1H sont représentées sur la figure 113.c. L'obtention de cette structure permet de mettre en évidence la corrélation entre le proton (cercle rouge) de l'héliçène et le groupement *tert*butyle du groupement *meso* voisin, espacés d'environ 2,5 Å (Figure 113.c).

Au sein de la maille élémentaire, les molécules s'organisent par paires, autour d'un centre de symétrie. La superposition des motifs plans (N-O)Pd(C^N) semble être l'interaction qui dirige la formation de la paire avec une distance entre les plans de l'ordre de 3,4 – 3,5 Å, caractéristique des empilements π (Figure 114). Par ailleurs, cet agencement permet les interactions π (en T) entre le

macrocycle d'une molécule et l'hélicène de la seconde avec des distances comprises entre 3,5 et 4,0 Å (Figure 114).

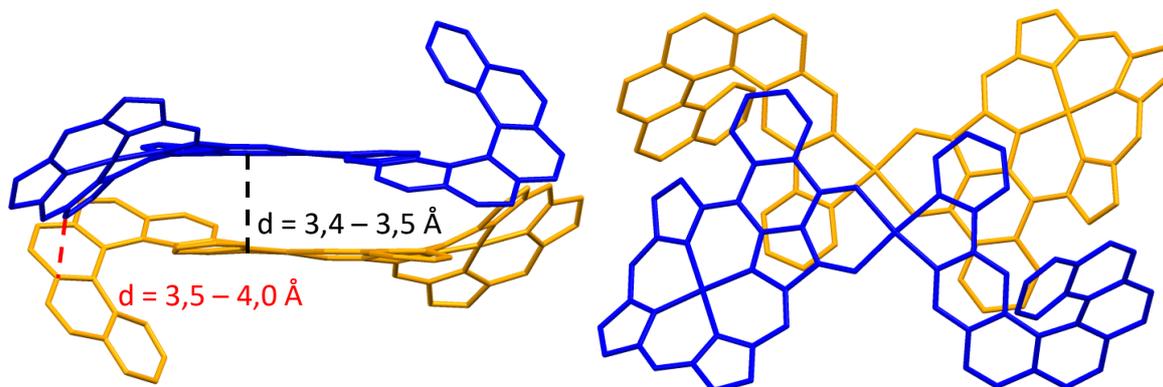


Figure 114. Structure d'une paire de porphyrines **P(Ni)-Pd-[6]H**, vue selon deux angles de vues orthogonaux, les atomes d'hydrogène et les substituants aryles ont été omis pour plus de clarté.

VI.4 Variation de la nature du connecteur M'

Au cours de travaux antérieurs, il a été établi que la communication électronique entre les porphyrines d'un dimère s'intensifiait avec le passage d'un ion connecteur M' de la série 4d à 5d (en remplaçant le palladium (II) par le platine (II)). Pour cette raison, nous avons envisagé de former l'espèce **P(Ni)-Pt-[6]H** pour étudier les différences avec son homologue **P(Ni)-Pd-[6]H**. Pour les mêmes raisons que précédemment, la synthèse de ce nouvel hybride passera par la formation intermédiaire du complexe **[6]H-Pt(acac)**.

La formation de complexes de type **(2-phénylpyridine)Pt(acac)** a été très étudiée. Les conditions usuelles de formation font intervenir un complexe dinucléaire de platine (II) ponté par des ions chlorure. Une fois formé, ce dimère réagit avec ligand acétylacétonate pour former le complexe désiré **(2-phénylpyridine)Pt(acac)** (Figure 115).^{129,130}

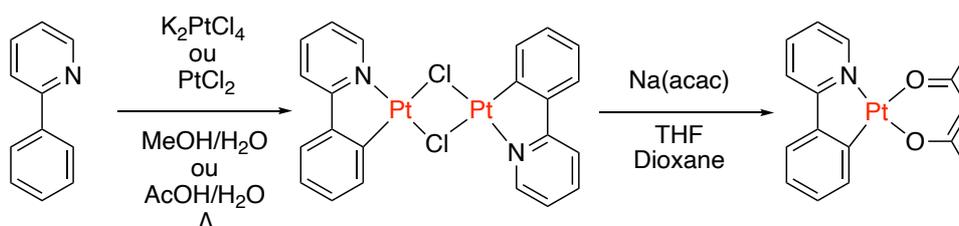


Figure 115. Formation de complexes de type **(2-phénylpyridine)Pt(acac)**.

Dans le cas de la coordination d'un ligand chiral comme le [6]héliène (sous sa forme racémique), le passage par un dimère intermédiaire entraîne la formation de paires de diastéréoisomères (respectivement PP/MM et PM/MP). Ce dimère de palladium étant amené à réagir avec un ligand acétylacétonate, ces dimères intermédiaires n'ont pas été caractérisés et ont été directement engagé dans la réaction suivante (Figure 116).

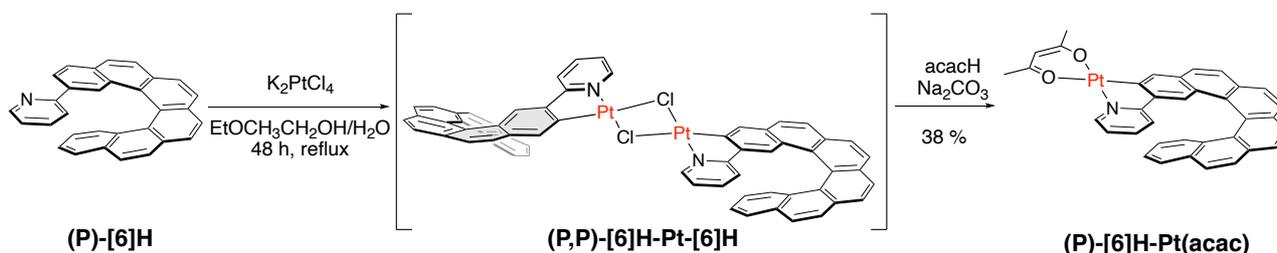


Figure 116. Synthèse d'un complexe intermédiaire (P)-[6]H-Pt(acac).

Une fois obtenu, le complexe [6]H-Pt(acac) a été engagé dans la réaction de coordination de la porphyrine. Etant donné l'inertie du platine (II), la coordination de l'énaminocétone nécessite des conditions plus drastiques que celles utilisées pour le palladium (II). Expérimentalement, la formation de notre complexe P(Ni)-Pt-[6]H s'est montrée quantitative après 24 h de chauffage à reflux dans une solution de 1,2-dichlorobenzène (Figure 117).

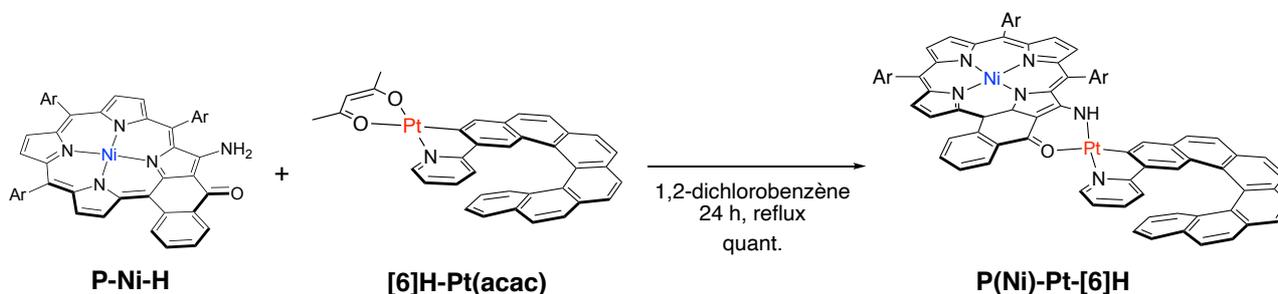


Figure 117. Réaction de formation du conjugué P(Ni)-Pt-[6]H à partir de P-Ni-H et [6]H-Pt(acac).

L'analyse RMN ^1H de ce complexe est très similaire à celle de son analogue P(Ni)-Pd-[6]H et ne sera donc pas détaillée ici. Une structure de P(Ni)-Pt-[6]H a été obtenue par diffraction des rayons X (Figure 118). A l'exception des distances mesurées, légèrement impactées par la taille de l'ion métallique, cette structure est en tout point similaire à celle obtenue pour P(Ni)-Pd-[6]H (formation de paires, organisation tête-bêche, interactions intra- et intermoléculaires).

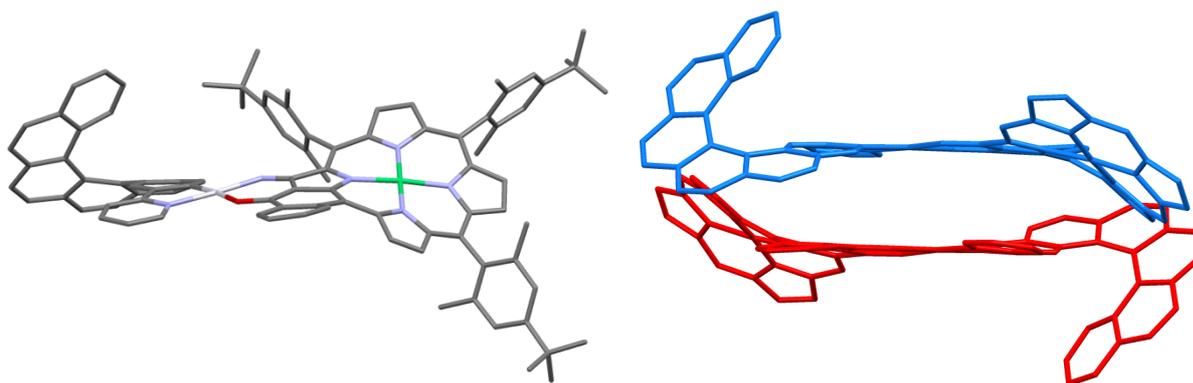


Figure 118. Structure de **P(Ni)-Pt-[6]H** obtenue par diffraction des rayons X vue a) isolée et b) sous forme de paire. Les atomes d'hydrogènes ont été omis et les groupements aryles n'ont été représentés que lorsqu'ils ne perturbaient pas la clarté de la représentation.

VI.5 Etude des spectres électroniques des composés $P(M)-M'-[n]H$

La coordination des porphyrines **P-M-H** entraîne la modification de leurs spectres électroniques. Dans cette partie nous allons étudier les impacts respectifs de l'ion métallique coordiné par la porphyrine **M**, de l'ion métallique connecteur **M'**, et du nombre de cycles aromatiques du fragment hélicénique sur les spectres électroniques des composés **P(M)-M'-[n]H**.

VI.5.1 Impact du nombre de cycles aromatiques fusionnés n

Le premier élément marquant lors de la coordination est le déplacement bathochrome subi par les bandes d'absorption de **P-Ni-H** qui passent de 459 nm à 487 nm pour la bande de Soret et de 651 nm à 686 nm pour la bande Q de plus basse énergie, soit des déplacements respectifs de 28 nm et 35 nm (Figure 119). Ces déplacements peuvent-être justifiés par la coordination à un ion métallique et par l'extension de la délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. Contrairement à nos attentes, l'augmentation du nombre de cycles aromatiques n ne provoque pas de déplacement supplémentaire des bandes d'absorption. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses se dégagent ici : soit les cycles benzéniques supplémentaires n'interviennent pas dans les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO, soit la mauvaise délocalisation au sein du squelette hélicoïdal perturbe la communication électronique.^{121,131} En faisant abstraction des incertitudes de mesures, les coefficients d'absorption molaire des bandes de Soret et des bandes Q ne semblent pas/très peu affectées par l'augmentation de n ($n = 1, 2, 4, 6$).

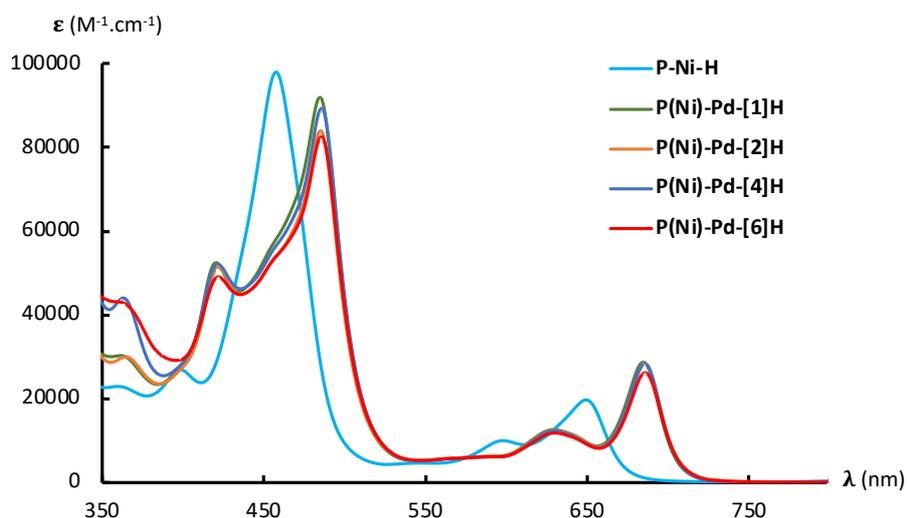


Figure 119. Superposition des spectres électroniques des composés **P(Ni)-Pd-[n]H** pour $n = 1, 2, 4, 6$ dans le dichlorométhane.

VI.5.2 Impact de la nature de l'ion métallique complexant la porphyrine M ($M = H_2, Ni(II), Pd(II)$)

A l'exception d'une légère hausse des coefficients d'absorption molaire, le spectre électronique du composé **P(Pd)-Pd-[6]H** est très similaire à celui de **P(Ni)-Pd-[6]H**. A l'inverse, le spectre de la porphyrine base libre **P(H₂)-Pd-[6]H** diffère de ceux obtenus pour les métallo-porphyrines analogues avec un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, la multiplication des bandes Q et une forte baisse des coefficients d'extinction molaire à toutes les longueurs d'ondes. Il est fort probable que le déplacement subi soit uniquement lié à l'absence de métal dans la cavité de la porphyrine. Contrairement aux métallo-porphyrines qui ne présentent qu'un seul épaulement à 458 nm, la porphyrine base libre **P(H₂)-Pd-[6]H** montre l'apparition de deux bandes d'absorption distinctes à 448 nm ($\epsilon = 32\ 000\ M^{-1}.cm^{-1}$) et 472 nm ($\epsilon = 33\ 000\ M^{-1}.cm^{-1}$) qui pourraient être responsable de la baisse d'intensité de la bande de Soret ($\epsilon = 41\ 000\ M^{-1}.cm^{-1}$ contre $\epsilon = 83\ 000\ M^{-1}.cm^{-1}$ pour **P(Ni)-Pd-[6]H**) (Figure 120).

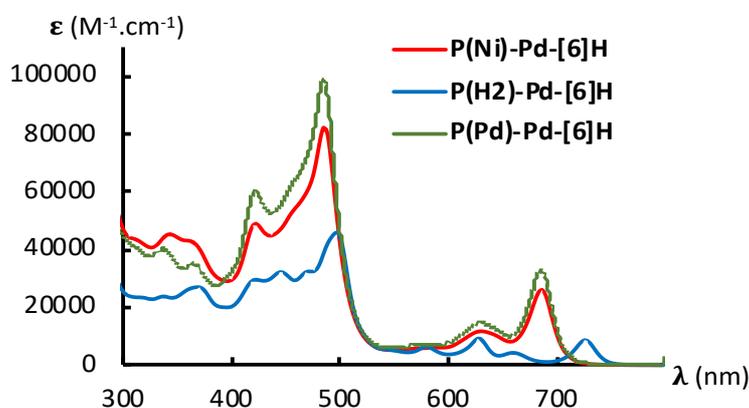


Figure 120. Superposition des spectres électroniques des composés **P(Ni)-Pd-[6]H**, **P(H₂)-Pd-[6]H**, **P(Pd)-Pd-[6]H** dans le dichlorométhane.

VI.5.3 Impact de la coordination de l'ion métallique connecteur M' ($M' = Pd(II), Pt(II)$)

La coordination de la porphyrine au platine (II) provoque un déplacement bathochrome plus intense que dans le cas du palladium (II) avec une bande de Soret à 494 nm contre 484 nm pour **P(Ni)-Pd-[6]H** (Figure 121.a et b). A titre indicatif, le Dr. H. Dekkiche a préparé le composé **P(Ni)-Pt(DMSO)Cl**, dont la bande de Soret se trouve à 481 nm, le déplacement observé pour **P(Ni)-Pt-[6]H** est donc imposé par la présence de l'hélicène et non par le changement de nature du métal. Ici, l'augmentation de la taille de l'ion métallique pourrait permettre d'étendre la communication électronique à travers une plus grande partie de l'hélicène, expliquant ainsi le déplacement bathochrome observé.

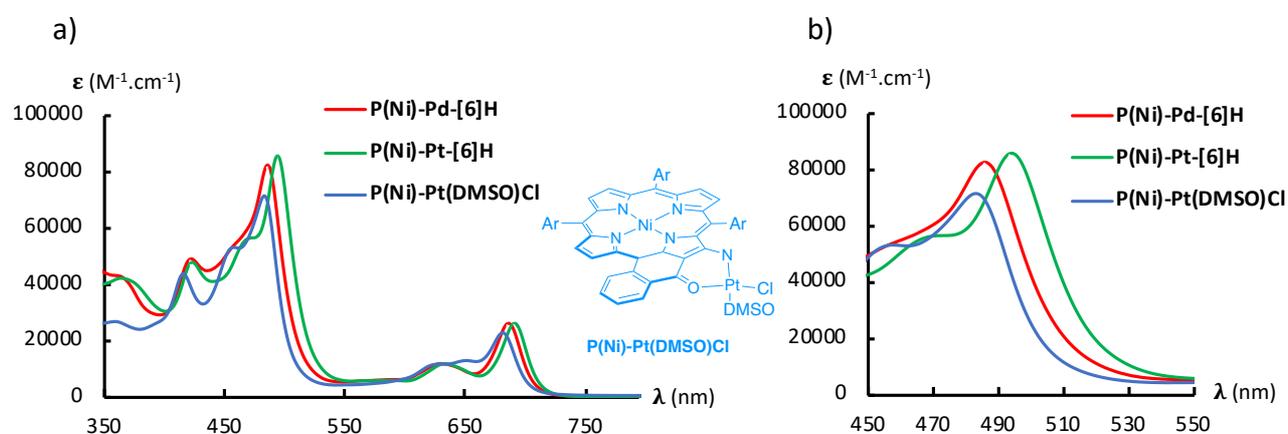
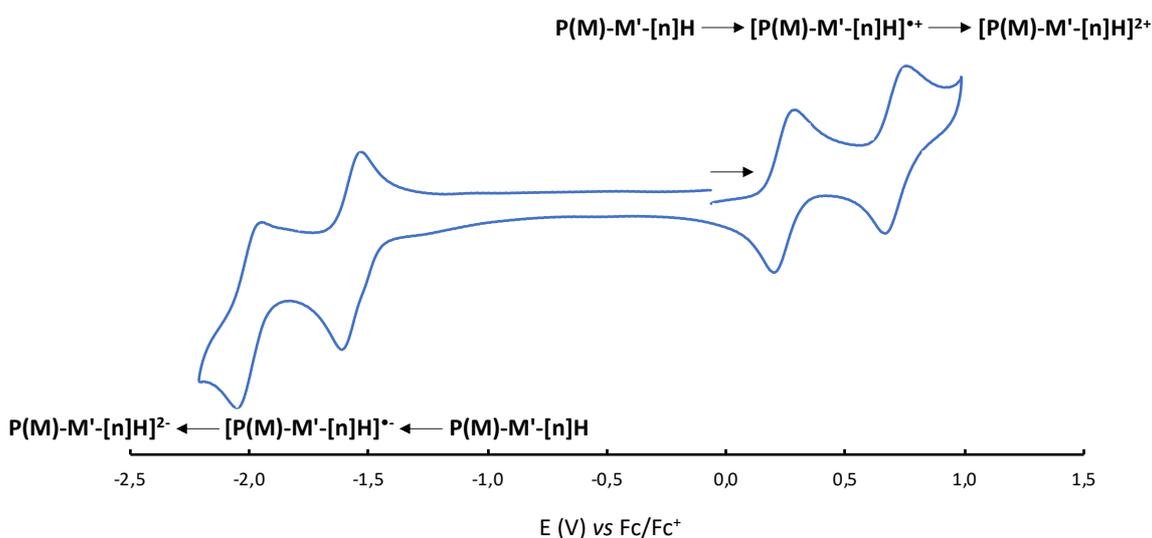


Figure 121. a) Superposition des spectres électroniques des composés **P(Ni)-Pd-[6]H** et **P(Ni)-Pt-[6]H** dans le dichlorométhane et b) zoom sur leurs bandes de Soret.

VI.6 Comparaison des activités redox des composés $P(M)-M'-[n]H$

Parallèlement aux études des spectres électroniques, l'étude des propriétés électroniques de ces composés ont été menées par voltampérométrie cyclique et les potentiels redox mesurés sont indiqués ci-après (Figure 122).



	E_{red2}	E_{red1}	E_{ox1}	E_{ox2}	$E_{ox1} - E_{red1}$	Gap optique
P(Ni)-Pd-[1]H	-2,01 V (1 e ⁻)	-1,59 V (1 e ⁻)	0,23 V (1 e ⁻)	0,71 V (1 e ⁻)	1,82 V	1,82 eV
P(Ni)-Pd-[2]H	-2,01 V (1 e ⁻)	-1,59 V (1 e ⁻)	0,23 V (1 e ⁻)	0,70 V (1 e ⁻)	1,82 V	1,82 eV
P(Ni)-Pd-[4]H	-2,02 V (1 e ⁻)	-1,60 V (1 e ⁻)	0,23 V (1 e ⁻)	0,70 V (1 e ⁻)	1,83 V	1,82 eV
P(Ni)-Pd-[6]H	-1,99 V (1 e ⁻)	-1,57 V (1 e ⁻)	0,25 V (1 e ⁻)	0,72 V (1 e ⁻)	1,82 V	1,82 eV
P(Pd)-Pd-[6]H	-2,01 V (1 e ⁻)	-1,57 V (1 e ⁻)	0,30 V (1 e ⁻)	0,79 V (1 e ⁻)	1,87 V	1,80 eV
P(H₂)-Pd-[6]H	-1,82 V (1 e ⁻)	-1,50 V (1 e ⁻)	0,32 V (1 e ⁻)	0,76 V (1 e ⁻)	1,82 V	1,70 eV
P(Ni)-Pt-[6]H	-1,98 V (1 e ⁻)	-1,55 V (1 e ⁻)	0,25 V (1 e ⁻)	0,72 V (1 e ⁻)	1,80 V	1,80 eV

Figure 122. Récapitulatif des potentiels redox des composés $P(M)-M'-[n]H$ mesurés par voltampérométrie cyclique (CH_2Cl_2 , 1M NBu_4PF_6).

La gamme de potentiel étudiée a permis d'observer les processus redox de la porphyrine avec deux vagues d'oxydation et deux vagues de réduction successives, chacune étant monoélectronique et réversible. L'interprétation des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique corroborent ceux obtenus par l'étude des spectres électroniques. En effet, les potentiels redox mesurés pour les différents macrocycles semblent indépendant du nombre de cycles aromatiques fusionnés n , témoignant d'une communication électronique faible ou inexistante entre la porphyrine et l'hélice. Comme attendu, les variations de M ($M = Ni(II), Pd(II), H_2$) provoquent des variations des potentiels redox car la nature du macrocycle est directement affectée. Enfin, l'utilisation de platine (II) comme ion connecteur entraîne une très légère diminution de l'écart HOMO-LUMO ($E_{ox1}-E_{red1} = 1,82$ V pour **P(Ni)-Pd-[6]H** contre $E_{ox1}-E_{red1} = 1,80$ V pour **P(Ni)-Pt-[6]H**).

VII Séparation des énantiomères de $P(M)-M'-[6]H$

Une fois les différentes études menées sur les espèces racémiques, nous avons envisagé de séparer les différents énantiomères de $P(M)-M'-[6]H$ ($M = H_2, Ni(II), Pd(II)$ et $M' = Pd(II), Pt(II)$) pour pouvoir en étudier les propriétés chiroptiques (ORD, CD pour chacune de ces espèces).

Lors de la conduite de ce projet, $P(Ni)-Pd-[6]H$ a été le premier complexe synthétisé et a été envoyé à nos collaborateurs (N. Vanthuyne, Université d'Aix-Marseille) pour la séparation de ses énantiomères par HPLC sur phase stationnaire chirale. Malheureusement, après avoir effectué les synthèses des autres composés de type $P(M)-M'-[n]H$, nos collaborateurs nous ont informé que malgré la présence du [6]héliène et les différentes conditions d'élution testées, il n'a pas été possible de séparer les énantiomères de $P(Ni)-Pd-[6]H$. Les analogues structuraux nouvellement synthétisés $P(H_2)-Pd-[6]H$, $P(Pd)-Pd-[6]H$ et $P(Ni)-Pt-[6]H$ n'ont donc pas été envoyés pour séparation.

VIII Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tiré parti de la présence des sites de coordination externes présents sur les porphyrines $P-M-H$ ainsi que des travaux antérieurs menés au laboratoire pour synthétiser de nouveaux complexes porphyrines-héliènes $P(M)-M'-[n]H$. Les structures de deux de ces hybrides ($P(Ni)-Pd-[6]H$ et $P(Ni)-Pt-[6]H$) ont été obtenues par diffraction des rayons X et ont permis d'observer des structures particulièrement déformées à la fois par la conformation « ruffled » des macrocycles et par la présence de l'héliène. L'analyse des spectres électroniques des composés $P(Ni)-Pd-[n]H$ semble révéler une communication limitée entre la porphyrine et le dérivé héliénique. En effet, l'augmentation du nombre de cycles fusionnés au sein de l'hélice n'induit pas de modifications des longueurs d'ondes d'absorption du macrocycle. Dans le cas du composé $P(Ni)-Pt-[6]H$, l'augmentation de la taille du connecteur métallique semble cependant améliorer cette communication électronique en provoquant un déplacement bathochrome plus intense des bandes d'absorptions de la porphyrine. Dans ce dernier cas, il pourrait être intéressant de préparer la série $P(M)-Pt-[n]H$ ($n = 1, 2, 4$ et 6) afin de déterminer le nombre de cycles aromatiques au travers duquel le platine (II) parvient à étendre la conjugaison électronique

CHAPITRE IV : CHIMIE DES HELICENES

I	Étude structurale des dérivés 2-bromo[6]helicènes 1,4-disubstitués	121
I.2	Étude computationnelle des dérivés [6]helicènes	122
I.3	Séparation des énantiomères	124
I.4	Etude des spectres électroniques	124
I.5	Mesure des pouvoirs rotatoires.....	125
I.6	Acquisition des spectres de dichroïsme circulaire	126
II	Helicènes « <i>p</i>-quinone » et « 1,4-hydroquinone »	127
II.1	Contexte	127
II.2	Réaction de déméthylation du 1,4-diméthoxy[6]helicène 135	129
II.3	Analyse RMN des composés 135 , 136 et 137	132
II.4	Déméthylation d'autres substrats	134
II.5	Approche computationnelle.....	136
II.7	Conclusion	140

I Étude structurale des dérivés 2-bromo[6]héliènes 1,4-disubstitués

Au cours des différentes synthèses d'héliènes, l'obtention de monocristaux des composés **91**, **101**, **119** a permis d'obtenir leurs structures par diffraction des rayons X (**91** ayant déjà été décrit dans la « Cambridge Crystallographic Data Center ») (Figure 123).¹³²

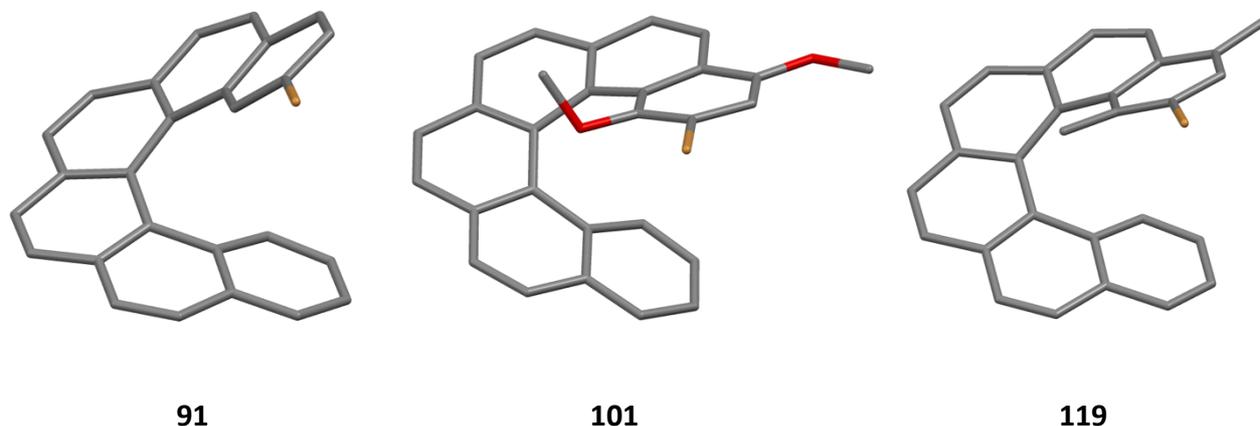


Figure 123. Structures obtenues par rayons X des composés **91**, **101**, **119**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

La déformation d'un héliène peut être définie selon deux types d'angles, les angles de torsion et les angles inter-plans. Les premiers se définissent par les angles dièdres formés par la partie interne du squelette de l'héliène et le second par l'angle dièdre formé entre ses cycles terminaux (Figure 124). Pour les mêmes raisons que pour les barrières d'inversion des [n]héliènes présentées en introduction, ces angles dépendent fortement du nombre de cycles fusionnés n , ainsi que de leur substitution, en particulier en position 1.

I.1 Analyse des structures obtenues par diffraction des rayons X.

D'après des travaux antérieurs décrits dans la littérature, il a été établi que les angles de torsion ont tendance à augmenter avec le volume du substituant en position 1 alors que l'angle inter-plans subi des variations qui sont plus difficilement prévisibles.²⁷ Dans ce travail, nous avons profité de l'obtention de ces structures pour nous intéresser aux variations structurales apportées par les différents substituants en position 1 ($R = H, OMe, Me$). Initialement, nous espérions observer les mêmes tendances que celles déjà décrites,²⁷ mais la maille élémentaire de **101** est constituée de deux molécules (notées **101(1)** et **101(2)**) dont les différences structurales empêchent d'établir une tendance (Figure 124).

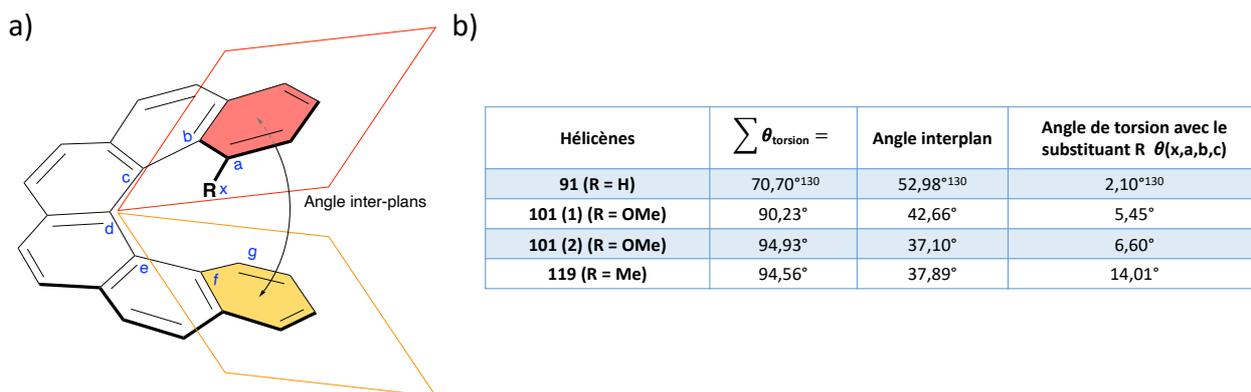


Figure 124. a) Représentation d'un hélicène et de ses angles significatifs et b) tableau récapitulatif des valeurs des angles de torsions.

D'après les valeurs mesurées, l'hélicène non-substitué **91** a une géométrie très éloignée de celle des hélicènes **101** et **119** avec un angle de torsion total inférieur de l'ordre de 20-25° et un angle inter-plans plus élevé de l'ordre de 10-15°. L'atome d'hydrogène en position 1 occupe un faible volume et n'est donc dévié que de $\theta_{(x,a,b,c)} = 2,10^\circ$ hors du plan a, b, c (Figure 124). Concernant les hélicènes substitués, la déviation du substituant en position 1 semble bien plus prononcée dans le cas de **119** que dans le cas de **101** avec 14,01° contre des valeurs de l'ordre de 5-7° pour les structures de **101**. Ces différences résultent certainement du plus grand encombrement local du substituant méthyl par rapport à celui d'un groupement méthoxy, car la présence de l'atome d'oxygène réduit l'encombrement du groupement méthyl en lui permettant de s'orienter dans un sens opposé à l'hélicène (Figure 123).

I.2 Étude computationnelle des dérivés [6]hélicènes

Il est important de noter que les structures présentées ont été obtenues à partir de monocristaux pour lesquels les interactions intermoléculaires ne sont pas rigoureusement identiques, or elles peuvent ne pas être négligeables à l'état cristallin (cas de la résolution spontanée du chapitre I). Étant donné les faibles différences de valeurs d'angles entre **101** et **119**, il n'est pas possible d'établir une tendance entre eux. Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur nos systèmes, des calculs DFT menés avec le Dr. C. Gourlaouen ont permis de cartographier les interactions non-covalentes présentes au sein des hélices **91**, **101** et **119**. Dans les représentations suivantes, les surfaces vertes désigneront les interactions de type Van der Waals et les surfaces bleues désigneront les interactions d'origines électrostatiques (Figure 125.a).

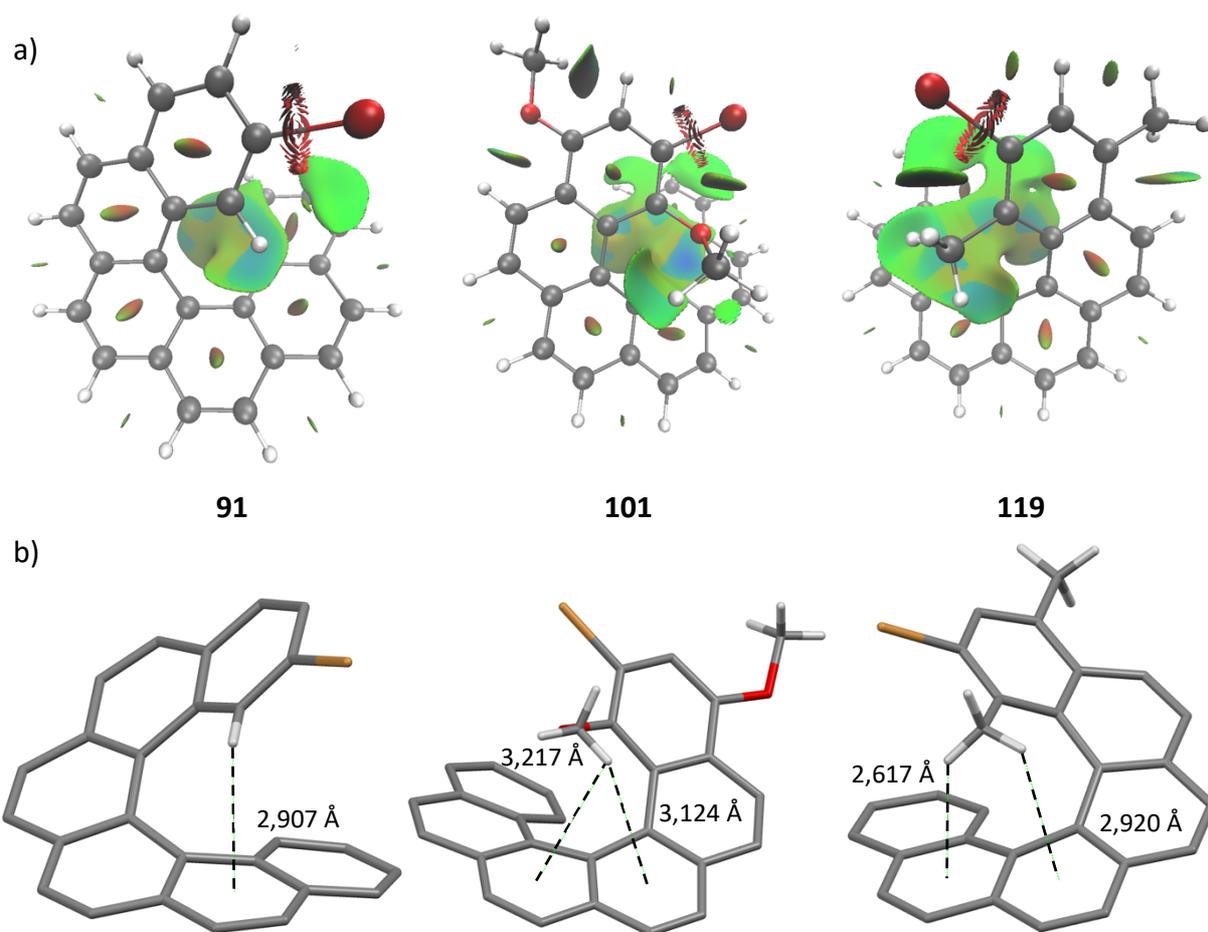


Figure 125. a) Représentation des interactions non covalentes présentes au sein des composés **91**, **101**, **119** obtenus grâce à une collaboration avec le Dr. C. Gourlaouen (Institut de Chimie, Université de Strasbourg) et b) structures obtenues par rayons X de ces trois composés, les atomes d'hydrogène non-pertinents ont été omis pour plus de clarté.

Dans le cas du composé **91**, on distingue deux zones d'interactions de Van der Waals correspondant respectivement à l'interaction entre l'atome de brome et le cycle terminal opposé, et aux interactions de Van der Waals de la partie interne de l'hélice. Ces surfaces serviront de références à partir desquelles les composés **101** et **119** seront décrits.

Dans le cas du composé **101**, l'introduction du substituant méthoxy augmente considérablement la surface d'interaction entre les deux extrémités de l'hélicène. Ici, deux zones pertinentes ont été remarquées, des interactions d'origines électrostatiques entre l'atome d'oxygène et le cycle aromatique opposé, et les interactions de Van der Waals du groupement CH₃ avec la zone aromatique la plus proche. La première de ces interactions vient probablement de l'orientation du doublet non liant de l'atome d'oxygène, dirigé vers le squelette carboné afin de minimiser les interactions stériques du groupement CH₃. Ces interactions électrostatiques déstabilisantes, couplées au volume occupé par l'atome d'oxygène pourraient expliquer la déviation

du substituant. La deuxième surface d'interaction se situe entre deux des atomes d'hydrogènes du groupement méthoxy et les cycles benzéniques opposés. Cette surface témoigne probablement de la présence d'interactions de type CH- π , retrouvées sur les structures RX avec des distances de l'ordre de 3,2 Å entre les atomes d'hydrogène et le centroïde du cycle aromatique le plus proche (Figure 125.b).

Pour le composé méthylé **119**, la surface de contact semble similaire à celle du composé **101**. Comme attendu, l'absence d'atome d'oxygène entraîne la disparition de la surface d'interactions électrostatiques. Le rapprochement du substituant méthyle avec le cycle opposé se traduit par une augmentation de l'angle de torsion du substituant ainsi que par la diminution des distances d'interactions CH- π pour lesquelles on mesure des distances H-centroïdes de 2,617 Å et 2,920 Å (Figure 125.b).

I.3 Séparation des énantiomères

Les [6]hélécènes sont connus pour avoir une conformation stable dans le temps à température ambiante,^{24,37-41} les trois espèces **91**, **101**, **119** ont donc été envoyés à nos collaborateurs (Dr. N. Vanthuynne, ISM2, Université d'Aix-Marseille) pour la séparation de leurs énantiomères par chromatographie sur phase stationnaire chirale. Les espèces énantiopures ont été obtenues avec des excès énantiomériques très élevés (ee > 99 %) ce qui a permis l'étude de leurs propriétés chiroptiques (UV/vis, ORD, CD).

I.4 Etude des spectres électroniques

Deux zones distinctes sont observées sur les spectres électroniques acquis, la première s'étend de 220 nm à 300 nm avec des coefficients d'absorption molaire compris entre 40000 M⁻¹.cm⁻¹ et 60000 M⁻¹.cm⁻¹, et la seconde de 300 nm à 400 nm avec des coefficients d'absorption molaire plus modéré (entre 10000 M⁻¹.cm⁻¹ et 25000 M⁻¹.cm⁻¹) (Figure 126). Dans le cas de la première zone, il est difficile de trouver une corrélation entre les bandes d'absorption observées et la structure des hélécènes. En revanche, les bandes d'absorption de la seconde zone montrent des structures identiques, avec un déplacement bathochrome des bandes d'absorption de **101** et **119** par rapport à l'hélécène **91**. Les composés **101** et **119** possèdent à la fois une structure tridimensionnelle proche et des bandes d'absorption très similaires, il est donc probable que les déformations induites par

les substituants soient responsables du déplacement bathochrome de leurs bandes d'absorption par rapport à **91**.

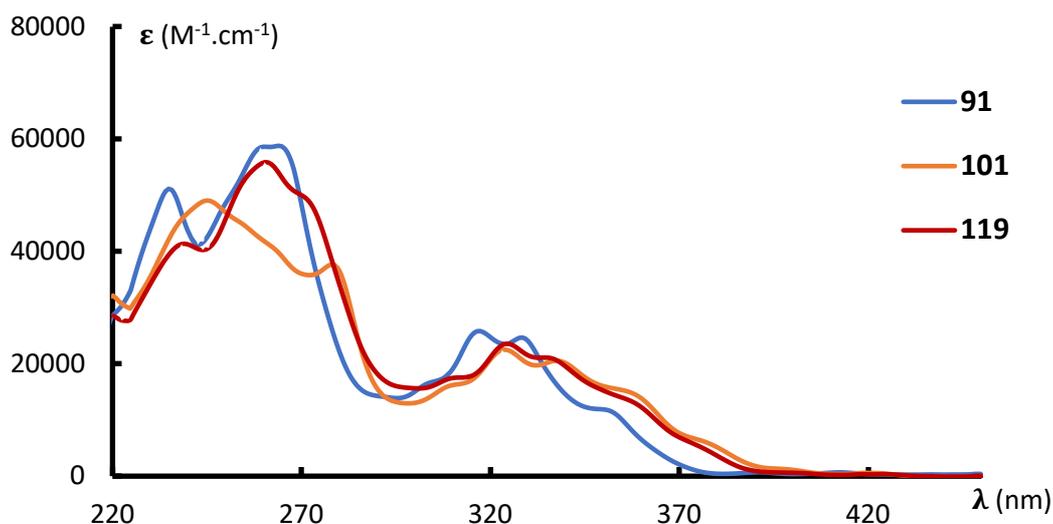


Figure 126. Spectres électroniques des composés **91**, **101**, **119** dans l'acétonitrile.

I.5 Mesure des pouvoirs rotatoires

A partir des mesures des pouvoirs rotatoires spécifiques mesurés par nos collaborateurs, les pouvoirs rotatoires molaires ont été calculés et sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau 8). En guise de comparaison, le pouvoir rotatoire molaire du [6]hélécène à 546 nm, décrit dans les travaux de M. S. Newman a également été indiqué.¹³³

Aux longueurs d'ondes étudiées, les différences structurales entre les hélécènes substitués **101**, **119** et l'hélécène de référence **91** semblent provoquer une légère baisse de l'intensité des pouvoirs rotatoires. A 546 nm, tous les dérivés étudiés possèdent un pouvoir rotatoire molaire supérieur à celui du [6]hélécène non-substitué, la présence de l'atome de brome en position 2 augmente donc l'intensité des pouvoirs rotatoires molaires à cette longueur d'onde.

Longueur d'onde (nm)	Pouvoir rotatoire molaire (deg.cm ² .mol ⁻¹)			
	91 C = 6,87 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	101 C = 4,49 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	119 C = 6,2 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	[6]hélécène C = 3,0 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
589	13800	13300	13200	-
578	14600	14300	14000	-
546	18700	17800	17800	15800
436	51000	46700	49200	-

Tableau 8. Récapitulatif des valeurs des pouvoirs rotatoires molaires des hélécènes **91**, **101**, **119** et du [6]hélécène mesurés dans le dichlorométhane.

I.6 Acquisition des spectres de dichroïsme circulaire

Une fois séparés, les spectres de dichroïsme circulaire de chacun de ces énantiomères ont été acquis (Figure 127). Les spectres obtenus sont typiques des hélicènes avec l'enchaînement de deux bandes d'absorption intenses ($\Delta\varepsilon \approx 200 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) de signes opposés entre 200 et 400 nm. Ici, les configurations de ces [6]hélicènes ont été déterminées par la règle empirique présentée en introduction : à longueurs d'ondes décroissantes, l'enchaînement d'une bande d'intensité positive puis d'une bande négative correspond à une configuration P, et inversement pour l'énantiomère M.²⁷ Comme attendu, deux énantiomères montrent des spectres CD de signes opposés, nous ne commenterons donc que les spectres des énantiomères P.

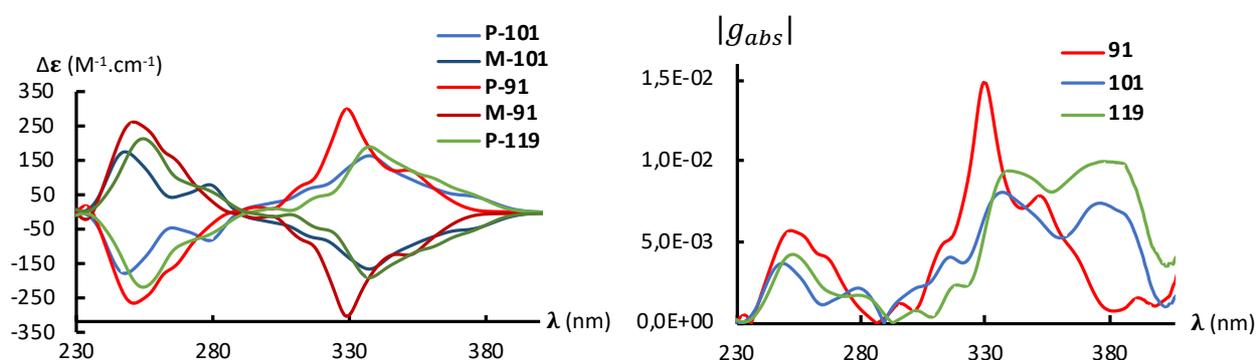


Figure 127. Superposition des spectres CD des énantiomères des espèces **91**, **101** et **119** et mesurés dans l'acétonitrile et b) variation de leurs facteurs de dissymétrie d'absorption selon la longueur d'onde.

Dans le cas de l'hélicène **P-91**, on observe une bande intense et négative à 254 nm avec une valeur de $\Delta\varepsilon$ de $264 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Après une inversion de signe à 286 nm, deux bandes positives sont observées à 330 nm et 354 nm avec des valeurs $\Delta\varepsilon$ respectives de $300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $124 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Les hélicènes **P-101** et **P-119** montrent des valeurs de $\Delta\varepsilon$ généralement plus faibles avec des valeurs respectives de $\Delta\varepsilon = 177 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (248 nm), $81 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (279 nm), $166 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (337 nm) et $37 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (379 nm) pour **P-101** et $\Delta\varepsilon = 215 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (254 nm), $63 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (279 nm), $190 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (337 nm), $134 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (379 nm) et $40 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (379 nm) pour **P-119**.

Par définition, les valeurs de $|g_{abs}| = |\Delta\varepsilon/\varepsilon|$ permettent de quantifier la dissymétrie de l'absorption. Pour un énantiomère donné, il est intéressant de noter que malgré la similarité des valeurs de $\Delta\varepsilon$ entre les bandes à 240-260 nm et à 330-350 nm, les valeurs de g_{abs} associées sont fortement différenciées par les valeurs des coefficients d'absorption molaires $\varepsilon(\lambda)$. Pour les mêmes raisons que pour les spectres électroniques, les différences notables de g_{abs} mesurées entre l'hélicène non-substitué **91** et les hélicènes substitués **101** et **119** pourraient être dues aux

différences structurales établies précédemment, mais il est difficile d'exclure le rôle de la nature des substituants sur ces modifications.

En conclusion, au cours des travaux précédents, l'obtention des structures des intermédiaires **91**, **101**, **119** a encouragé l'exploration des relations structures-propriétés de ces hélicènes. L'introduction de substituants aux positions 1,4 entraîne une augmentation de l'angle de torsion et une diminution de l'angle inter-plans qui se traduisent par un déplacement bathochrome des bandes d'absorption. Des calculs théoriques ont permis de cartographier les interactions non-covalentes au sein des structures et ont révélé la présence d'interactions de Van der Waals, et de suggérer la présence d'interactions de nature CH- π au sein des structures de **101** et **119**. Les énantiomères de chaque espèce ont été séparés par chromatographie sur phase stationnaire chirale ce qui a permis l'étude de leurs propriétés chiroptiques (ORD, UV/vis, CD). Pour les longueurs d'ondes étudiées, l'introduction de substituants aux positions 1,4 a tendance à réduire l'intensité du pouvoir rotatoire. De même, en dichroïsme circulaire, la substitution portée par les hélicènes **101** et **119** se traduit par une diminution des valeurs de $|g_{abs}|$ par rapport à l'hélicène non-substitué **91**. Toutefois, ces tendances sont à nuancer car il est difficile de déterminer si ces variations sont issues de l'effet électronique des substituants ou par les modifications géométriques subies par l'hélice.

II Hélicènes « *p*-quinone » et « 1,4-hydroquinone »

II.1 Contexte

Au cours des travaux du chapitre 2, la formation du 1,4-diméthoxy-2-formyl[6]hélicène **102** à partir d'une réaction d'échange halogène-métal sur le dérivé bromé **101** a mené à la formation d'un produit secondaire très classique **135**, issu de la réaction acide-base entre des traces d'eau et le dérivé aryllithium formé *in situ* (Figure 128).

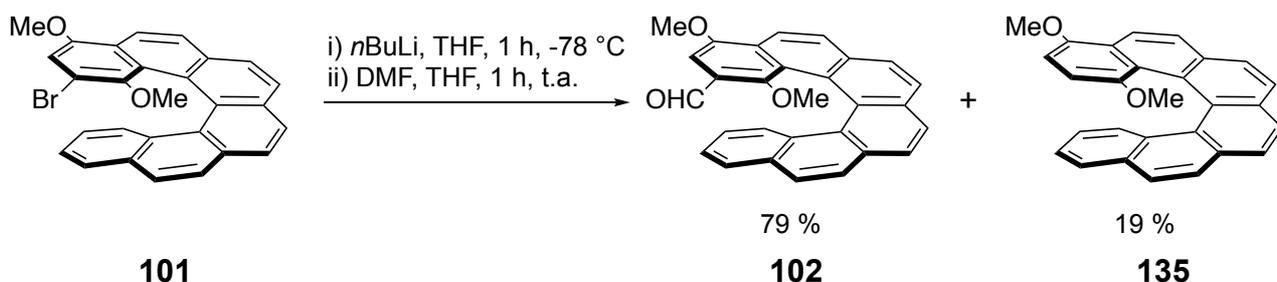


Figure 128. Réaction de formation de **102** et du produit secondaire **135**.

Dans le cadre de cette partie, ce produit secondaire **135**, sera considéré comme le produit d'intérêt. Avec son motif 1,4-diméthoxybenzène, **135** correspond à une hydroquinone diméthylée. L'équilibre quinone-hydroquinone est un couple redox très étudié et ayant fait l'objet de nombreuses publications puisqu'il est au centre de certains phénomènes biologiques comme la photosynthèse ou la réduction du dioxygène.¹³⁴ De nombreux héliènes-quinones sont déjà décrits dans la littérature, en particulier par les groupes de T. J. Katz¹³⁵⁻¹³⁷ ou de F. Diederich.¹³⁸ En synthèse, les quinones sont des cétones α,β insaturées pouvant réagir avec des nucléophiles selon une addition 1,4. Dans le cadre de la formation d'hybride porphyrines-héliènes, nous avons décidé de tirer profit de cette réactivité en utilisant la méthode décrite par le groupe de J. A. S. Cavaleiro pour fusionner une 2-amino-5,10,15,20-tetraphénylporphyrine de nickel (II) **138** avec la quinone **137** issue de **135** (Figure 129).¹³⁹

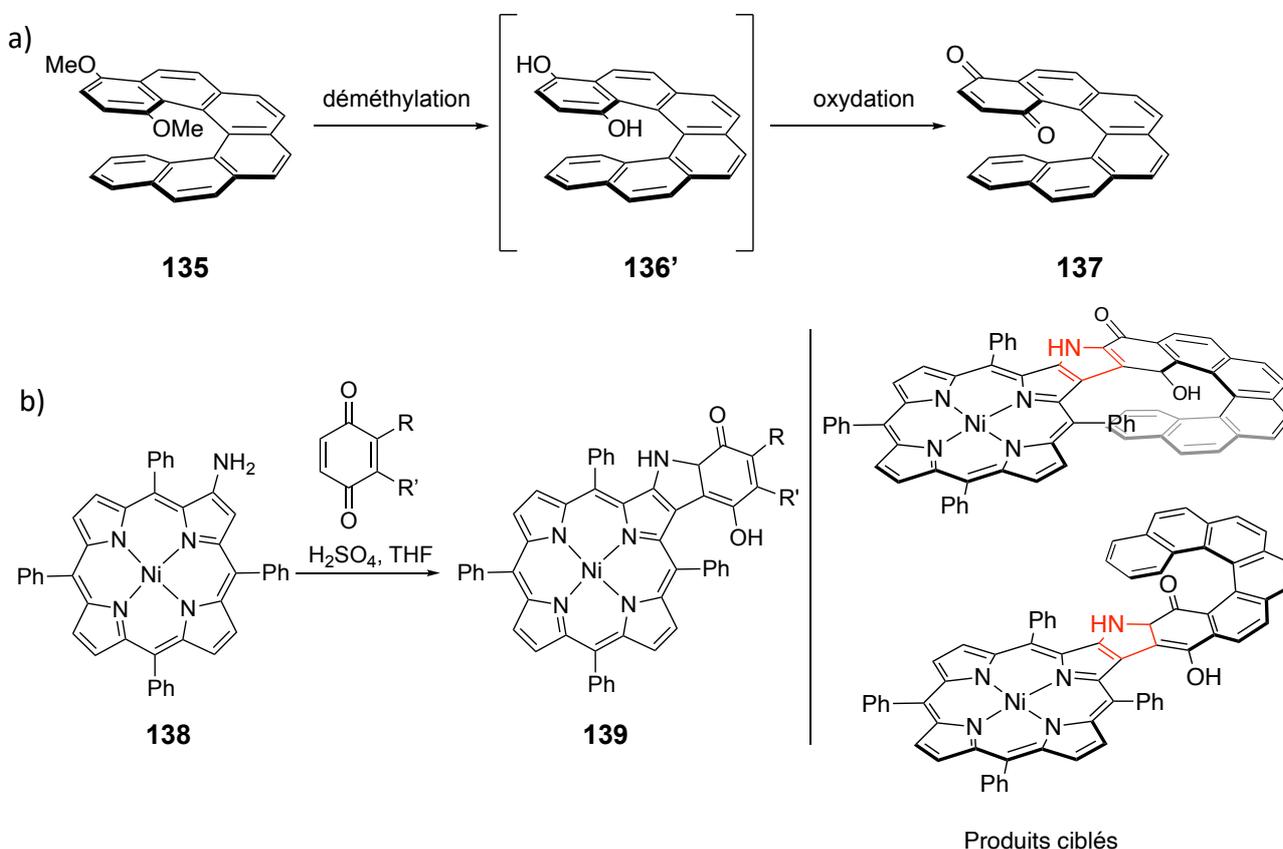


Figure 129. a) Accès envisagé à la 1,4-quinone **137** à partir du 1,4-diméthoxy-[6]héliène **135** et b) réaction entre une 2-amino-porphyrine de nickel (II) **138** et un dérivé 1,4-benzoquinone décrite par J. A. S. Cavaleiro¹³⁹ et c) hybrides porphyrine-héliène ciblés par cette approche.

Expérimentalement, la formation des produits **139** est très efficace dans le cas de quinones symétriques comme la 1,4-benzoquinone ou la 1,4-naphtoquinone mais n'a pas permis l'accès aux produits désirés dans le cas des quinones issues d'héliènes. Toutefois, malgré l'échec de cette approche, l'accès aux 1,4-quinones dérivées d'héliènes a mis en évidence un phénomène surprenant qui fera l'objet de cette partie.

II.2 Réaction de déméthylation du 1,4-diméthoxy[6]hélécène 135

La déméthylation de **135** a été effectuée selon une méthodologie similaire à celle utilisée par le groupe de F. Diederich pour la formation de 1,2-dihydroxy[6]hélécène **140** (Figure 130).¹³⁸ Cette réaction passe par la déméthylation du diméthoxy[6]hélécène par action du tribromure de bore BBr_3 et permet l'obtention d'un mélange composé de l'hydroquinone **140** et de la quinone correspondante **141**, issue de l'oxydation de **140** à l'air (Figure 130).

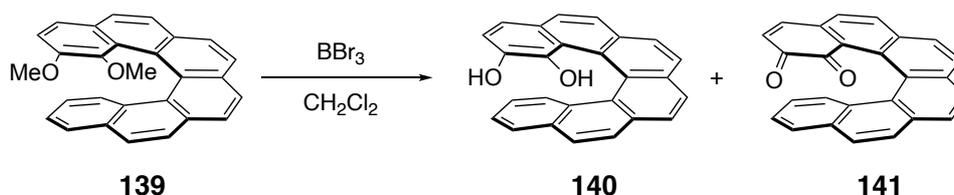


Figure 130. Accès au 1,2-dihydroxy[6]hélécène **140** décrit par le groupe de F. Diederich.¹³⁶

Une fois placé dans ces conditions, notre substrat **135** a été intégralement déméthylé, mais trois produits (**136**, **137** et **138**) ont été isolés (Figure 131).

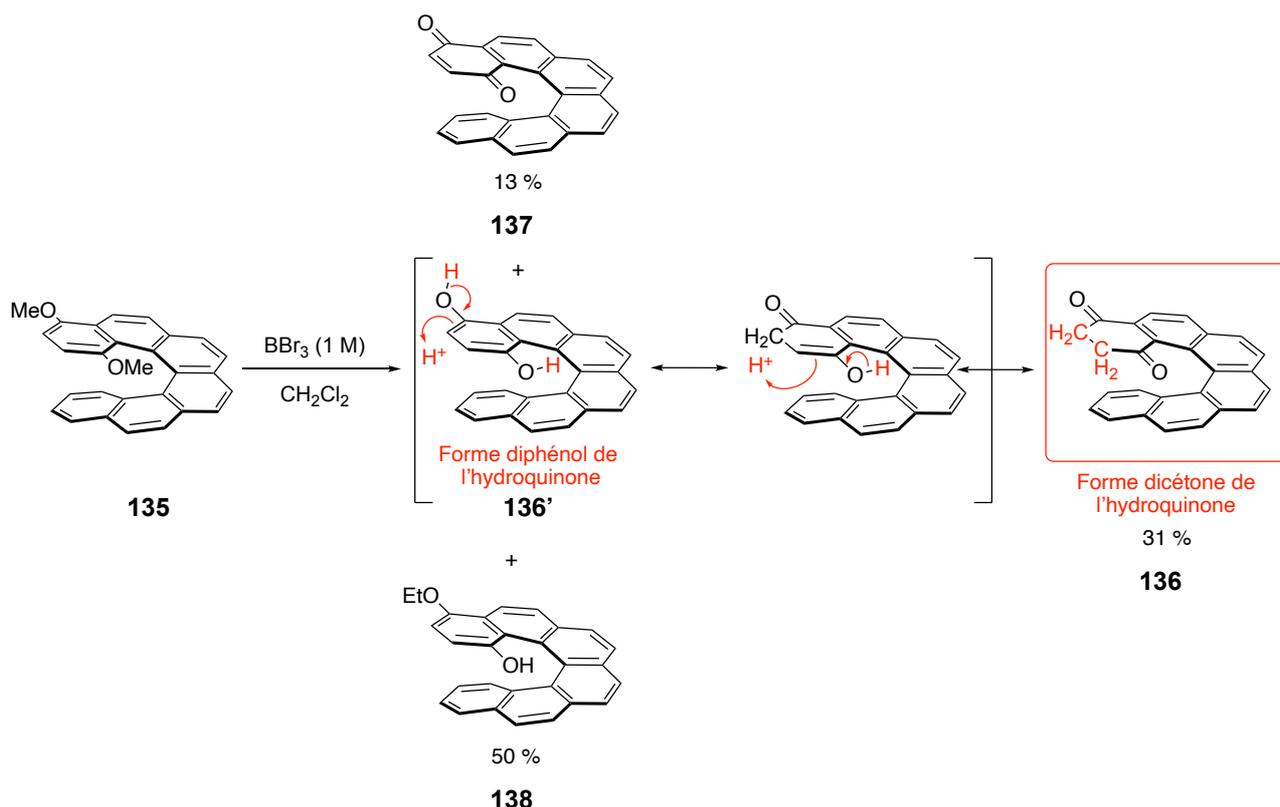


Figure 131. Réaction de déméthylation du 1,4-diméthoxy-[6]hélécène **135** par le tribromure de bore BBr_3 .

L'obtention de la quinone **137** était attendue puisqu'elle est formée par l'oxydation du produit espéré **136'** par l'air. A l'inverse, la structure du produit de déméthylation de **135** est extrêmement surprenante puisqu'on isole son tautomère dicétone **136** (non-aromatique) plutôt

que le tautomère diphenol (aromatique) attendu **136'**. Enfin, le produit **138** correspond à la forme mono-éthylée de **136'** et nous montrerons par la suite que sa formation est due à l'utilisation de dichlorométhane stabilisé à l'éthanol lors du traitement de la réaction. L'alkylation d'hydroxyhelicène par un alcool en conditions acides a déjà été observée par le groupe de T. J. Katz (réaction de Russig-Laatsch) mais dans notre cas, l'obtention du produit **138** permet de postuler que malgré l'obtention du tautomère **136**, l'alkylation en milieu acide se fait préférentiellement sur l'atome d'oxygène et non sur le carbone en α du carbonyle.¹⁴⁰

En chimie organique, la tautomérie est un phénomène connu depuis le début du XX^{ème} siècle et représente un équilibre dynamique entre deux isomères au sein duquel un groupement agit successivement comme un électrophile et un électrofuge. A titre d'exemple, les exemples ci-dessous représentent les équilibres tautomériques de l'acétone, de l'acétylacétone et du phénol, également appelés équilibres céto-énoliques (Figure 132).

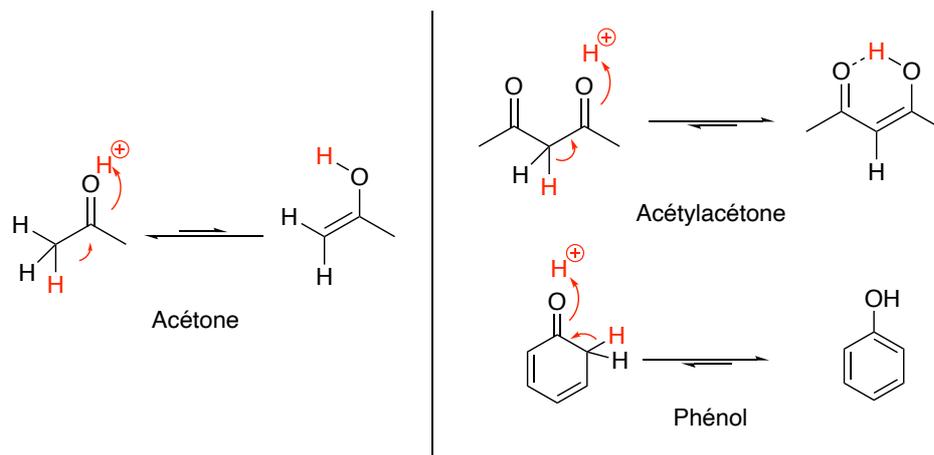


Figure 132. Représentation de l'équilibre tautomérique de l'acétone, de l'acétylacétone et du phénol.

Dans la majorité des cas, l'équilibre céto-énolique est fortement déplacé vers la cétone, mais en présence d'interactions stabilisantes supplémentaires, cet équilibre peut être déplacé vers l'énol comme dans le cas de l'acétylacétone (liaison H intramoléculaire et extension du système conjugué) ou du phénol (aromaticité du cycle). Dans ce cadre, **136** correspond au tautomère dicétone associé à **136'** et son obtention est surprenante puisque l'équilibre céto-énolique est déplacé vers la cétone, non-aromatique.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

Afin de vérifier la répétabilité de la réaction, **135** a été préparé à nouveau à partir de **89** et de 2,5-diméthoxybenzylphosphonate de diéthyle **142** (Figure 133).

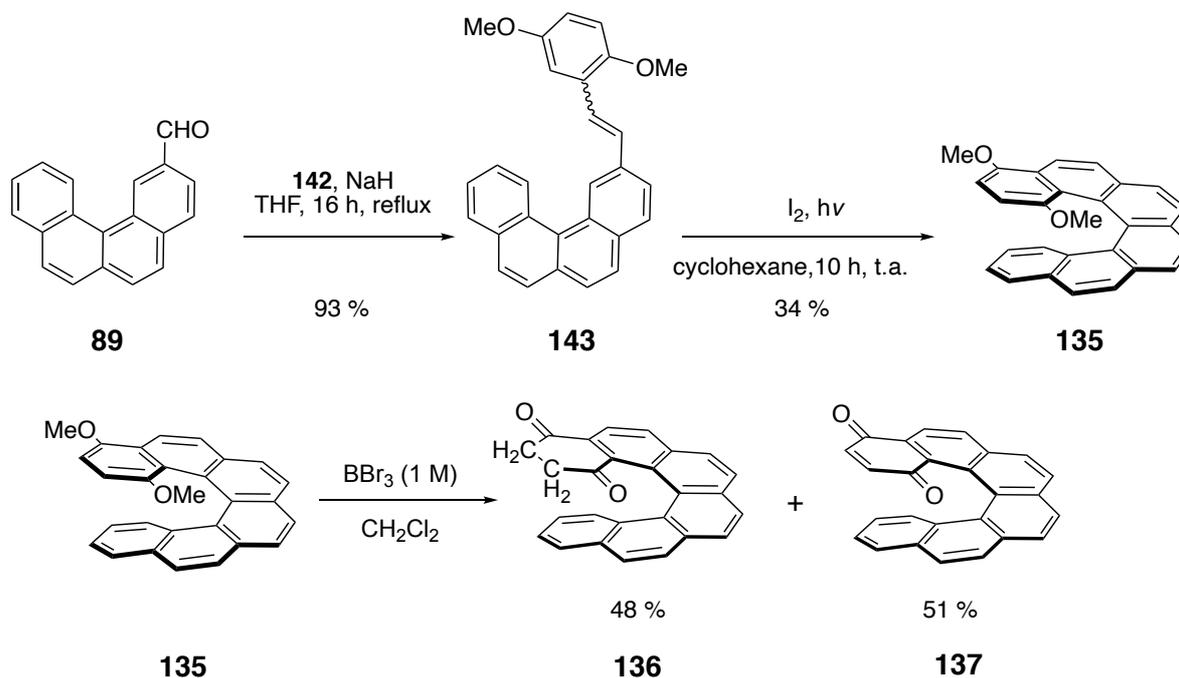


Figure 133. Synthèse de l'hélicène **136** à partir de **89** et **135**.

Une fois à disposition, **135** a été engagé dans la réaction de déméthylation dans les mêmes conditions que précédemment et traitée avec des solvants distillés pour obtenir **136** et **137** avec des rendements respectifs de 48 % et 51 %. L'absence du composé **138** confirme donc que sa formation est due à une réaction secondaire avec de l'éthanol présent lors du traitement.

Après avoir observé ce phénomène, des recherches bibliographiques ont révélé que le tautomère dicétone **144'** avait déjà pu être isolé. Cependant dans les cas décrits, l'accès à ces tautomères a nécessité l'utilisation de conditions drastiques (chauffage sous vide à 200 °C, reflux dans de l'acide trifluoroacétique pur, ...) très éloignées de celles utilisées dans ce travail (Figure 134).¹⁴⁵⁻¹⁵⁰

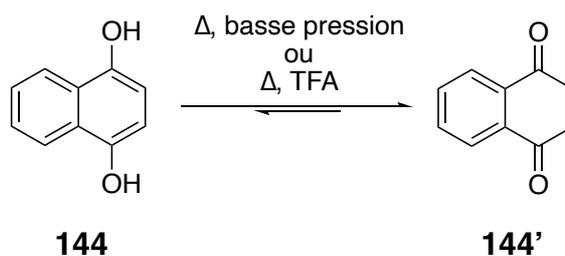


Figure 134. Déplacement de l'équilibre vers le tautomère dicétone **144'**.

II.3 Analyse RMN des composés 135, 136 et 137

En pratique, les composés **136** et **137** ont été identifiés grâce à des signaux caractéristiques. Pour chacun des deux composés, on observe la disparition des signaux correspondant aux groupements méthoxy, témoignant de la consommation du réactif. Dans le cas de la quinone, la présence de signaux à 185,2 ppm et 185,6 ppm en RMN ^{13}C indique la présence de carbonyles avec un déplacement chimique typique des fonctions quinones ($\delta_{13\text{C}} = 187$ ppm pour la 1,4-benzoquinone). De plus, la présence de deux doublets à 6,00 ppm et 6,54 ppm en RMN ^1H , typiques des protons d'une quinone permettent d'identifier le composé **137**.

Dans le cas de **136**, on remarque également la disparition des deux doublets dans la zone aromatique, ainsi que l'apparition de quatre signaux intégrants chacun pour un proton dans la région aliphatique. En RMN ^{13}C DEPT, on remarque l'apparition de deux signaux CH_2 , ainsi que l'apparition de deux signaux de carbones quaternaires à 195.7 ppm et 197.8 ppm ($\delta_{13\text{C}} = 197.9$ ppm pour l'acétophénone), corroborant la structure proposée pour **136** (Figure 135).

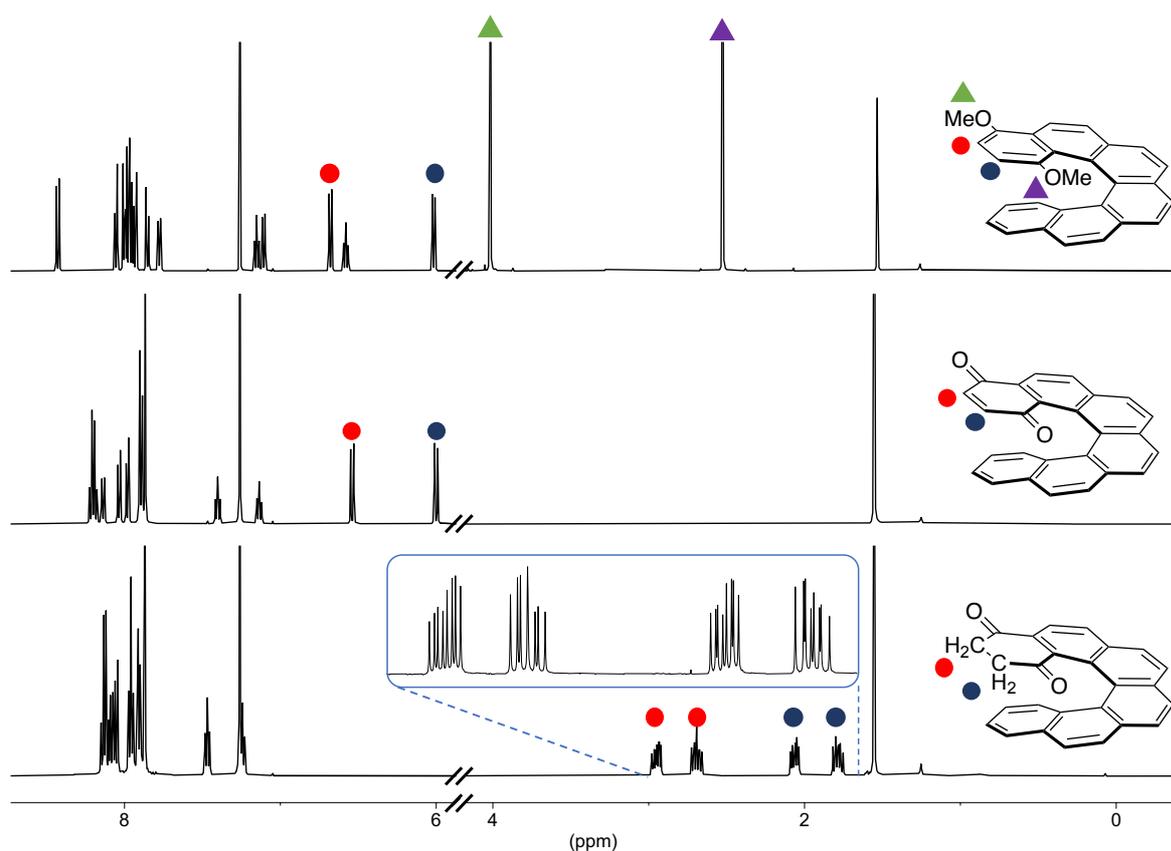


Figure 135. Spectres RMN ^1H des composés **135** (haut), **137** (milieu) et **136** (bas) (CDCl_3 , 400 MHz).

Le nombre et la multiplicité des signaux aliphatiques observés sur le spectre RMN ^1H de **136** sont expliqués par la différenciation des protons CH_2 , liée à la chiralité de l'hélicène. Chaque proton subissant un couplage géminial avec son homologue et deux couplages avec les protons voisins, on observe donc rigoureusement : quatre doublets de doublets de doublets (Figure 136).

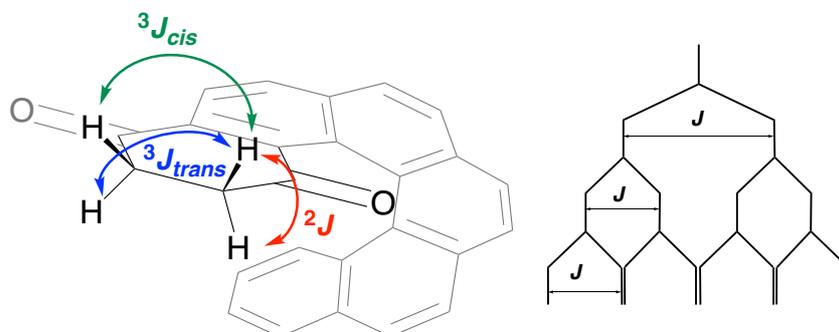
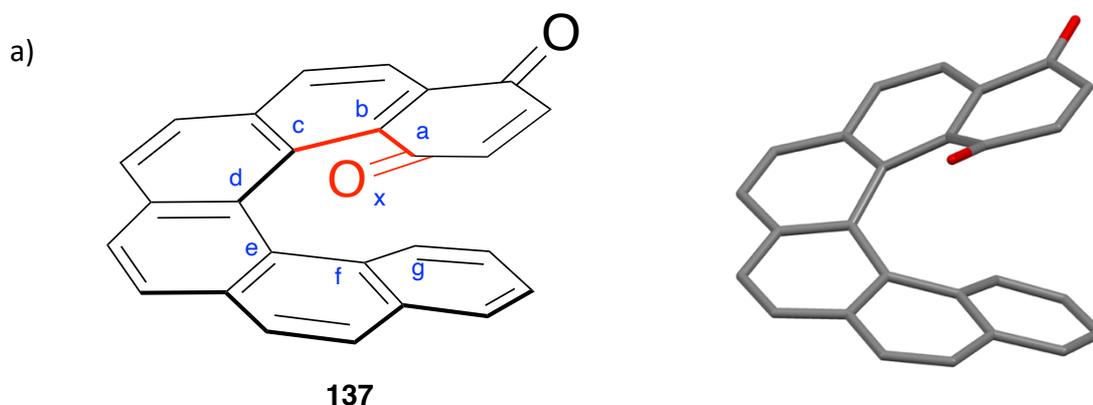


Figure 136. Représentation schématique de la multiplicité des signaux CH_2 de **136**.

II.3.1 Informations structurales

Au cours de ce travail, une structure de **137** a été obtenue par diffractions des rayons X, ce qui a permis de comparer sa structure avec les hélicènes **91**, **101**, **119** étudiés dans la partie précédente (Figure 137).



Hélicènes	$\sum \theta_{\text{torsion}} =$	Angle interplan	Angle de torsion avec le substituant R $\theta(x,a,b,c)$
91	$70,70^{\circ 130}$	$52,98^{\circ 130}$	$2,10^{\circ 130}$
101 (1)	$90,23^{\circ}$	$42,66^{\circ}$	$5,45^{\circ}$
101 (2)	$94,93^{\circ}$	$37,10^{\circ}$	$6,60^{\circ}$
119	$94,56^{\circ}$	$37,89^{\circ}$	$14,01^{\circ}$
137	$87,20^{\circ}$	$37,96^{\circ}$	$22,03^{\circ}$

Figure 137. Structure du composé **137**, obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. b) rappel des valeurs des différents angles des hélicènes **91**, **101** et **119**.

L'angle inter-plan de ce [6]héliène est de $37,96^\circ$, une valeur très proche de celles des autres héliènes substitués en position 1. L'angle de torsion $\theta(x,a,b,c)$ décrit par la liaison C=O est de $22,03^\circ$, une valeur nettement supérieure à celles mesurées pour les autres héliènes. Le volume du substituant porté ne permettant pas de justifier cette hausse, cette torsion doit venir de la plus grande flexibilité de la quinone par rapport à un cycle aromatique. L'angle de torsion total de l'héliène mesuré est de $87,20^\circ$ ce qui est une valeur légèrement inférieure à celle des autres héliènes substitués en position 1. Cette légère baisse pourrait être due au petit volume occupé par l'atome d'oxygène, ainsi qu'à la plus grande capacité à se déformer de la quinone qui participe à l'atténuation de la gêne stérique.

II.4 Déméthylation d'autres substrats

II.4.1 Cas du 1,4-diméthoxynaphtalène

Afin de vérifier la validité de la procédure suivie, une réaction de référence a été menée sur le 1,4-diméthoxynaphtalène qui a permis d'obtenir les produits attendus (Figure 138).

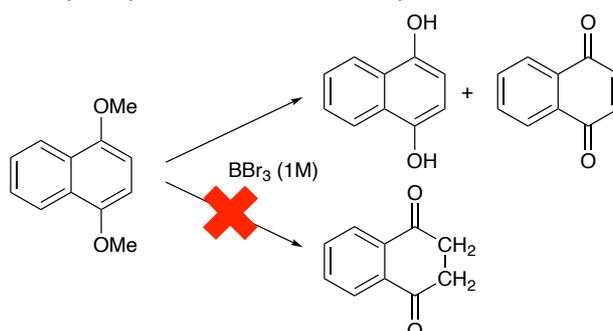


Figure 138. Réaction du 1,4-diméthoxynaphtalène avec BBr₃.

II.4.2 Cas du 1,4-diméthoxy[4]héliène

Après avoir vérifié que ce phénomène n'était pas lié à la méthode utilisée mais bien à la nature du substrat, nous avons postulé que la stabilisation du tautomère dicétone était liée au nombre de cycles fusionnés n de ce [6]héliène et à leurs positions relatives. Pour vérifier cette hypothèse, le 1,4-diméthoxy[4]héliène a été synthétisé à partir de 2-naphtaldéhyde **84** et du phosphonate **142** (Figure 139).

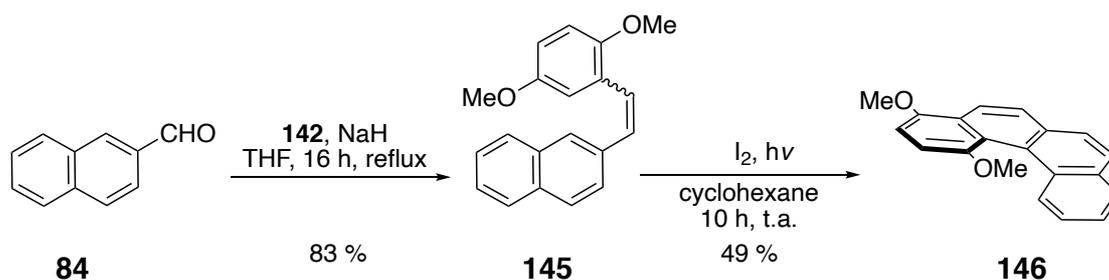


Figure 139. Synthèse du 1,4-diméthoxy[4]héliène **146**.

Une fois obtenu, **146** est engagé dans une réaction de déméthylation et là encore, le tautomère dicétone **147** a été obtenu, et non le tautomère diphéol (Figure 140).

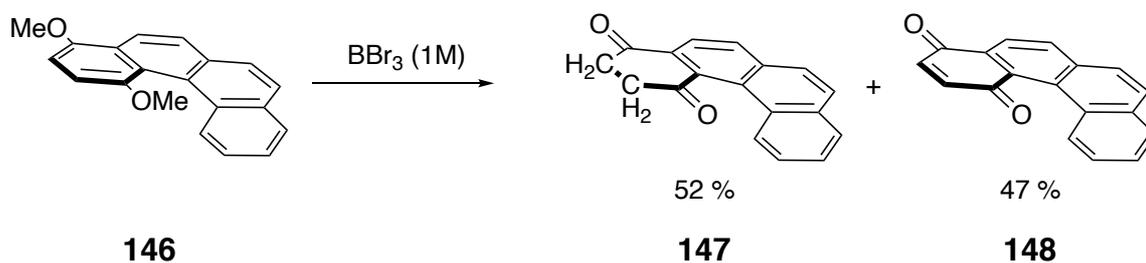


Figure 140. Réaction de déméthylation de **146** par BBr_3 .

II.4.3 Analyse RMN ^1H , ^{13}C et ^{13}C DEPT du composé **147**

Selon le même raisonnement que pour le composé **136**, il est possible d'observer deux signaux ^{13}C caractéristiques de carbonyles à 202,1 et 195,1 ppm, et deux signaux CH_2 sur le spectre ^{13}C DEPT. Contrairement au cas du [6]helicène, en RMN ^1H , les deux protons d'un même groupement CH_2 sont observés comme équivalents car le [4]helicène racémise rapidement à température ambiante (Figure 141).

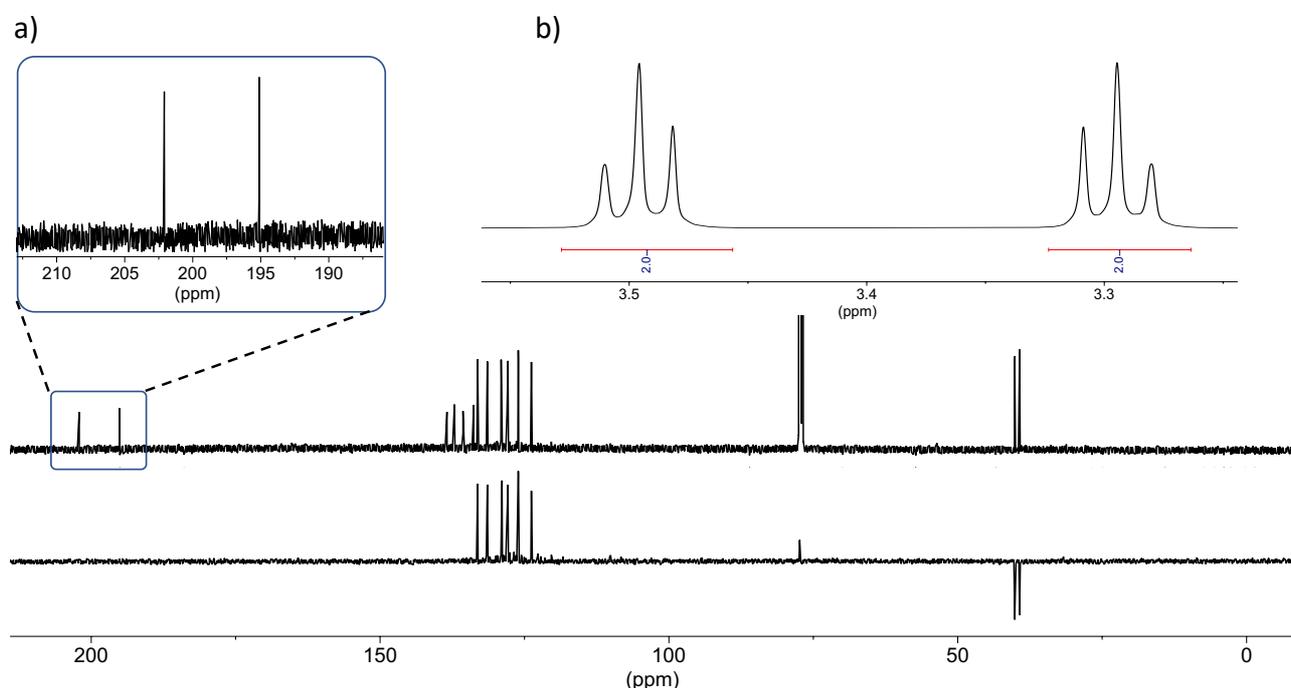


Figure 141. a) Superposition des spectres ^{13}C et ^{13}C DEPT du composé **147** (CDCl_3 , 500 MHz) et b) zoom sur la région des signaux CH_2 du spectre ^1H .

II.5 Approche computationnelle

II.5.1 Impact du nombre de cycles aromatiques et de leurs positions relatives

Faisant suite à ces observations, des calculs ont été menés grâce à une collaboration avec le Dr. C. Gourlaouen. Dans un premier temps, les différences d'énergies entre les deux tautomères ont été calculées selon les positions relatives des substituants (Tableau 9).

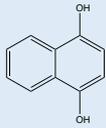
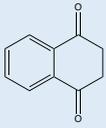
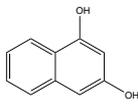
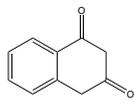
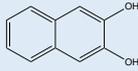
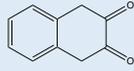
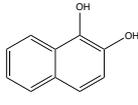
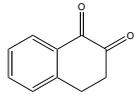
Diphénol	Dicétone	Valeurs de ΔG^\ddagger_n selon les positions relatives des substituants $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{(diphénol)}} - \Delta G^\ddagger_{\text{(dicétone)}}$
		-6,7 kJ.mol ⁻¹
		-2,5 kJ.mol ⁻¹
		+8,3 kJ.mol ⁻¹
		+ 4,2 kJ.mol ⁻¹

Tableau 9. Différences d'énergies entre les tautomères diphénoles et dicétones selon les positions relatives des substituants.

Au vu des signes des ΔG^\ddagger calculés, seuls les isomères substitués en 1,3 et 1,4 seraient plus stables sous leurs formes tautomères dicétones, alors que les espèces substituées en 1,2 et 2,3 seraient plus stables sous leurs formes diphénoles. Bien que les différences énergétiques calculées soient faibles, elles corroborent les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail avec une substitution en 1,4, ceux obtenus par le groupe de F. Diederich dans le cas de la substitution 1,2 (Figure 130) et ceux de R.H Thomson avec l'accès à **144'** à partir de l'hydroquinone **144** (Figure 134).¹⁴⁷⁻¹⁴⁹

Après avoir étudié les modèles simples que sont les dihydroxynaphtalènes, nous avons étudié l'impact des positions relatives des n cycles fusionnés sur la différence énergétique entre les deux tautomères (Tableau 6). Ici, nous avons délaissé les isomères substitués en 1,3 au profit des

isomères substitués en 1,4, ayant montré une plus grande valeur de $|\Delta G^\ddagger|$ et correspondant à notre cas expérimental.

En considérant l'augmentation du nombre de cycles benzéniques fusionnés n , trois modes d'enchaînements ont été étudiés : la fusion en *ortho*, menant à la formation d'un [n]héliène, la fusion en *péri*, menant à la formation de [n]acènes et l'alternance des fusions *ortho* et *péri* que nous appellerons l'enchaînement « chaise » par analogie avec les extrémités d'un ruban de graphène.

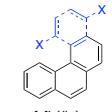
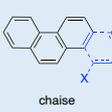
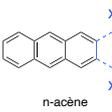
Nombre de cycles n	Valeurs de ΔG^\ddagger_n selon le nombre de cycles aromatiques n $\Delta G^\ddagger_n = \Delta G^\ddagger_{n(\text{diphénol})} - \Delta G^\ddagger_{n(\text{dicéto})}$ (kJ.mol ⁻¹)						
	1	2	3	4	5	6	7
 [n]héliène	6,4	-6,7	-5,0	-4,0	-3,4	-4,0	-3,9
 chaise	-	-	-	-2,9	-3,1	-4,7	-2,6
 n-acène	-	-	-5,0	-11,0	-11,9	-12,4	-12,7

Tableau 10. Récapitulatif des différences énergétiques entre les formes tautomères diphénols et dicétones selon le nombre de cycles aromatiques n , et leurs positions relatives.

A notre grande surprise, les calculs menés indiquent qu'à l'exception de la 1,4-benzoquinone ($n = 1$), les tautomères dicétones sont toujours supposés être les plus stables, indépendamment des positions relatives des cycles fusionnés. Cependant, nous garderons à l'esprit que les différences d'énergies calculées restent faibles.

II.5.2 Répartition de la densité électronique, l'analyse ELF (Electron Localization Function)

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur ces systèmes, des calculs de type ELF (Electron Localization Function) ont été effectués pour évaluer la répartition de la localisation électronique pour chacun des deux tautomères. Ces calculs ont été effectués sur des dérivés simples comme le benzène, le 1,4 dihydroxynaphtalène, ou le 2,3-dihydronaphtalène-1,4-dione et consistent à définir des volumes (aussi appelés bassins) et d'identifier le nombre moyen d'électrons qui s'y trouvent (Figure 142).

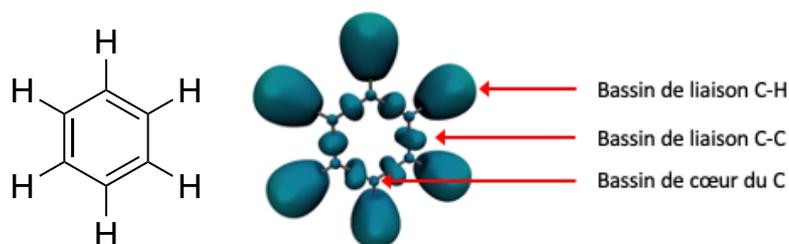


Figure 143. Analyse ELF du benzène et nature des bassins ELF.

Dans le cas étudié, nous nous limiterons à l'étude du système aromatique par conséquent, seuls les bassins C-C seront exploités (Figure 143).

	benzène	naphtalène	1,4-dihydroxynaphtalène	2,3-dihydroxynaphtalène-1,4-dione
C ₁ -C ₂	2.77	2.49	2.50	2.76
C ₂ -C ₃	2.77	3.12	3.09	2.81
C ₃ -C ₄	2.77	2.46	2.48	2.67
C ₄ -C ₅	2.77	3.12	3.09	2.81
C ₅ -C ₆	2.77	2.49	2.54	2.76
C ₁ -C ₆	2.77	2.67	2.76	2.78
C ₆ -C ₇	-	2.49	2.55	2.24
C ₇ -C ₈	-	3.12	3.29	2.07
C ₈ -C ₉	-	2.49	2.46	1.82
C ₉ -C ₁₀	-	3.12	3.28	2.07
C ₁₀ -C ₁	-	2.49	2.57	2.24

Figure 142. a) Nomenclature utilisée et b) population électronique des bassins de liaison C-C pour les différents composés.

D'après les résultats obtenus par l'analyse ELF, le benzène qui est une molécule à très haute symétrie, a une population électronique moyenne de 2,77 électrons par bassin C-C. Cette valeur témoigne de l'aromaticité idéale du benzène puisque les probabilités de présence des électrons dans chaque bassin sont égales.

La fusion d'un second cycle menant à la formation du naphtalène abaisse la symétrie de la molécule et entraîne une localisation partielle des électrons, avec des valeurs de 2,49 et 3,12 électrons en périphérie de la molécule et 2,67 électrons dans le bassin C₁-C₆. Les électrons du naphtalène étant partiellement localisés, on peut supposer que la stabilisation associée à l'aromaticité est inférieure à celle du benzène.

Dans le cas du 1,4-dihydroxynaphtalène, les valeurs observées montrent que la présence des groupements OH n'a qu'un impact minime sur la localisation électronique par rapport au naphtalène non-substitué. Dans le cas du tautomère dicétone, la rupture de l'aromaticité du cycle se traduit naturellement par une baisse de la population électronique dans les bassins C₇-C₈, C₈-C₉, C₉-C₁₀. Parallèlement, l'aromaticité du noyau aromatique restant semble renforcée puisque les populations électroniques des bassins C-C se rapprochent fortement de celles du benzène avec des populations comprises entre 2,67 et 2,81 électrons par bassin. Le compromis énergétique ainsi formé entre le tautomère partiellement aromatique (dicétone) et totalement aromatique

(diphénol) est une explication raisonnable à la proximité énergétique de ces deux tautomères.

Contrairement aux espèces « ordinaires » observées sous leurs formes tautomères diphénols, un élément de stabilisation supplémentaire, présent dans le cas des hélicènes pourrait permettre le passage au tautomère dicétone. Si cette différence n'est pas d'origine électronique, elle peut être structurale. Pour étudier ce dernier élément, des calculs DFT des interactions non-covalentes ont été menées sur les différents tautomères de [6]hélicènes.

II.5.3 Variations géométriques et impact sur les interactions intramoléculaires

En plus des variations de répartitions électroniques mises en évidence, nous avons supposé que le passage d'un tautomère à l'autre devait induire des variations géométriques importantes qui pouvaient modifier les interactions intramoléculaires. Afin d'étudier ces dernières, des calculs DFT des interactions non-covalentes ont été menés et ont permis de cartographier les surfaces d'interactions au sein de chaque tautomère. Les zones d'interactions suivent la même nomenclature qu'à la partie précédente : vert pour les interactions de Van der Waals et bleu pour les interactions électrostatiques (Figure 144).

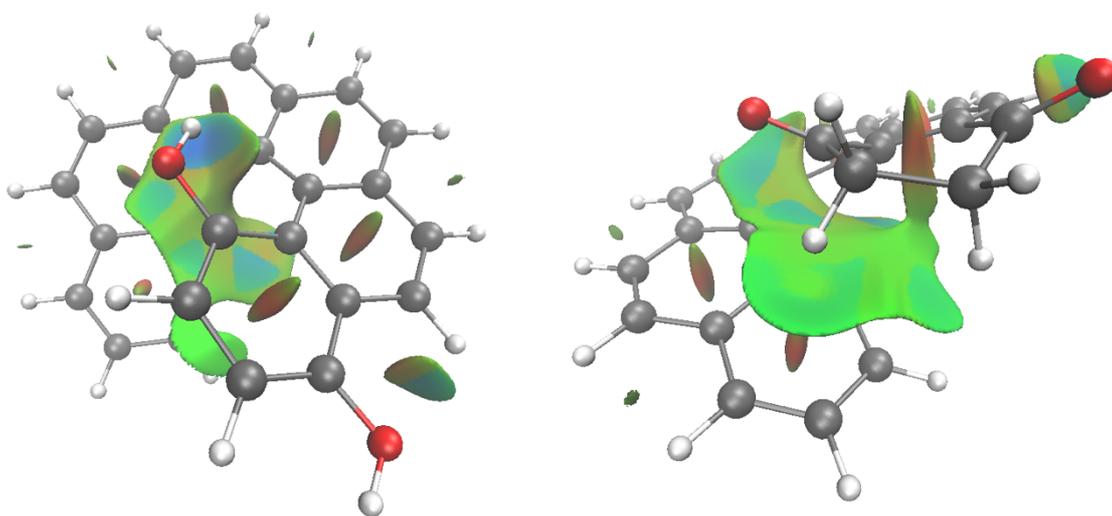


Figure 144. Cartographie des interactions non-covalentes du tautomère diphénol (à gauche) et dicétone (à droite) selon des calculs DFT menés par le Dr. C. Gourlaouen.

Au sein du tautomère diphénol (Figure 83, à gauche), on observe une interaction de nature électrostatique entre l'atome d'hydrogène du groupement OH interne de l'hélice et le cycle benzénique qu'il recouvre. Dans ce cas, les interactions de Van der Waals semblent occuper une surface modérée. A l'inverse, dans le cas du tautomère dicétone, on remarque que la présence des groupements CH₂ permet une augmentation de la surface d'interaction entre les deux extrémités

de l'hélice. Hormis ces variations de surfaces d'interactions, on remarque que le cycle portant la fonction dicétone n'est pas plan, car non-aromatique. Ici, cette plus grande flexibilité pourrait être le facteur décisif permettant le passage vers le tautomère dicétone en permettant une accommodation plus facile aux contraintes stériques du système.

II.6 Conclusion

Les réactions de déméthylation du 1,4-diméthoxy[6]hélécène **135** et du 1,4-diméthoxy[4]hélécène **146** mènent aux tautomères dicétones **136** et **147** plutôt qu'aux diphénols attendus. Des calculs menés en collaboration avec le Dr. C. Gourlaouen (Institut de Chimie, Université de Strasbourg) ont permis de montrer qu'indépendamment du nombre de cycle aromatiques fusionnés ($n = 2 - 7$) et de leurs positions relatives, les tautomères dicétones et diphénols semblent être énergétiquement très proches. Pour justifier la stabilité du tautomère non-aromatique, des analyses ELF ont montré que l'extension du système aromatique n'implique pas nécessairement un gain de stabilité. Cet élément est hautement dépendant des positions des substituants puisque ce phénomène n'a pas été observé par le groupe de F. Diederich dans le cas d'une *o*-quinone.¹³⁸ Parallèlement, le gain de flexibilité, couplé à l'augmentation des surfaces d'interactions de Van der Waals pourraient également être des facteurs facilitant le passage aux tautomères dicétones.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les composés polyaromatiques hélicoïdaux constituent un sujet de recherche attractif grâce à leur applicabilité dans des domaines divers. En tant que surfaces aromatiques aux propriétés optiques et électroniques riches, les porphyrines sont des candidats potentiels à la formation de systèmes hélicoïdaux. Bien que quelques exemples soient présents dans la littérature, leurs synthèses et leurs études restent peu documentées. Dans ce travail, nous avons tiré profit de l'expertise du laboratoire pour la synthèse de macrocycles afin de former des porphyrines hélicoïdales.

En premier lieu, nous nous sommes basés sur des résultats préliminaires du laboratoire où il a été établi que la cyclisation intramoléculaire d'une porphyrine menait à la formation de deux atropisomères hélicoïdaux en échange rapide. La synthèse de plusieurs séries de porphyrines a été menée en faisant varier la nature de l'ion métallique et le volume d'un groupement encombrant. Chacune de ces modifications structurales a eu un impact drastique sur les valeurs de barrières énergétiques de racémisation et, dans le cas les plus favorables, la séparation des différents énantiomères a été possible. Les spectres de dichroïsme circulaire de ces espèces ont été acquis et les temps de demi-vie de leurs rétentions de configuration ont été mesurés (certains temps allant jusqu'à plusieurs jours). Bien que ces valeurs soient modestes, les valeurs des barrières énergétiques de racémisation se sont montrées très sensibles aux modifications structurales apportées, ce qui ouvre la porte à la synthèse d'hélices porphyriniques conformationnellement stables.

L'introduction d'un cycle à sept atomes semble être une approche viable. Malgré l'augmentation potentielle de la gêne stérique, l'introduction d'un atome supplémentaire devrait également augmenter le nombre de degrés de liberté du phényle cyclisé et pourrait faciliter la racémisation de l'hélice. Pour étudier ce compromis structural, il serait nécessaire de mettre au point une voie de synthèse permettant l'introduction de sondes RMN pour rendre possible l'évaluation des barrières énergétiques de racémisation.

L'introduction d'un lien coordinant aurait pu permettre de bloquer la racémisation des hélices, mais les problèmes liés à la labilité de la coordination en position apicale et les compétitions possibles entre liaison intra- et intermoléculaire a rendu difficile l'interprétation des résultats obtenus. Pour remédier à ce problème, il pourrait être intéressant de modifier la nature du site de

coordination ou celle de l'ion métallique central au profit d'entités plus inertes permettant de ralentir efficacement la racémisation.

Dans un second temps, la synthèse de composés porphyrine-hélicène a été menée. La première des approches considérée a reposé sur l'utilisation de la réaction de Scholl pour fusionner les deux entités. Bien que cette réaction ait posée des problèmes de répétabilité et ait nécessité un grand nombre d'adaptations structurales et de conditions réactionnelles, une porphyrine fusionnée à un motif [4]hélicène a été obtenue et caractérisée. Cette dernière a été envoyée à nos collaborateurs pour la séparation de ses énantiomères. En cas de succès, les propriétés chiroptiques de ce composé seront déterminées et permettront de se prononcer sur la viabilité de cette approche.

Une approche alternative basée sur la formation de complexes de coordination a été envisagée. Après avoir mis des conditions réactionnelles au point sur des modèles de base, les complexes désirés ont été obtenus avec de très bons rendements et les structures de certains d'entre eux ont été obtenues par diffraction des rayons X. Les analyses physico-chimiques menées sur les composés formés ont montré la présence d'une communication électronique entre la porphyrine et le motif de coordination du fragment hélicénique. Malheureusement, l'intensité de cette communication semble s'atténuer rapidement avec la distance. L'un des complexes préparés a été envoyé à nos collaborateurs, mais la séparation de ses énantiomères n'a pas été possible. Pour augmenter l'efficacité de la délocalisation électronique et pour rendre possible cette séparation, il pourrait être intéressant de modifier la nature des sites de coordination au profit d'atomes plus « mous » pouvant assurer une meilleure communication électronique entre les deux composants.

La chimie des porphyrines et des hélicènes est un terrain de jeu vaste et permettant d'accéder à une très grande variété structurale. Grâce à ce travail, plusieurs voies de synthèse permettant l'accès à des porphyrines hélicoïdales ont été explorées et pourraient servir de base pour la synthèse de systèmes porphyrine-hélicène dont les énantiomères seraient séparables et dont le couplage électronique serait fort.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) H. Huang, S. Su, N. Wu, H. Wan, S. Wan, H. Bi, L. Sun, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 399, 1-26.
- (2) H. Kim, K.-Y. Park, J. Hong, K. Kang, *Scientific Reports*, **2014**, *4*, 5278, 1-6.
- (3) S. Stankovitch, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2006**, *442*, 282-286.
- (4) S. Ma, J. Gu, C. Lin, Z. Luo, Y. Zhu, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16887-16893.
- (5) X. Xiao, S. K. Pedersen, D. Aranda, J. Yanh, R. A. Wiscons, M. Pittelkow, M. L. Steigerwald, F. Santoro, N. J. Schuster, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 983-991.
- (6) X. Chen, S. Zhang, D. A. Dikin, W. Ding, R. S. Ruoff, L. Pan, Y. Nakayama, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1299-1304.
- (7) Y. Nakakuki, T. Hirose, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15461-15469.
- (8) O. V. Yazyev, R. B. Capaz, S. G. Louie, *Physical Review B*, **2011**, *84*, 115406, 1-5.
- (9) J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, R. A. Pascal Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11168-11169.
- (10) A. Bedi, O. Gidron, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2482-2490.
- (11) A. Bedi, L. J. W. Shimon, O. Gidron, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8086-8090.
- (12) J. E. Norton, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4162-4163.
- (13) L. Wang, T.-L. Liu, S.-H. Chen, D. He, Q.-J. Li, M.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 405-414.
- (14) K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739-744.
- (15) A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 664-676.
- (16) J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. E. Barth, L. Backes, H. B. Mark, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056-3058.
- (17) C. Bruno, R. Benassi, A. Passalacqua, F. Paolucci, C. Fontanesi, M. Marcaccio, E. A. Jackson, L. T. Scott, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 1954-1962.
- (18) Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801-7804.
- (19) J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. M. Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17188-17196.
- (20) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2-33.

- (21) Y. Zou, Y. Han, S. Wu, X. Hou, C. H. E. Chow, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17654-17663.
- (22) P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6774-6779.
- (23) IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "helicenes".
- (24) T. Hartung, R. Machleid, M. Simon, C. Golz, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5660-5664.
- (25) J. Meisenheimer, K. Witte, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4153-4164.
- (26) M.S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420-3421.
- (27) Y. Shen, C. F. Chen, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1463-1535.
- (28) R. F. Heck, J. P. Nolley Jr, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- (29) L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Letters*, **1990**, *31*, 3983-3986.
- (30) J. Zadny, A. Jancarik, A. Androova, M. Samal, J. V. Chocholousova, J. Vacek, R. Pohl, D. Saman, I. Cisarova, I. G. Stara, I. Stary, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1-6.
- (31) K. Hanada, J. Nogami, K. Miyamoto, N. Hayase, Y. Nagashima, T. Tanaka, A. Muranaka, M. Uchiyama, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1-8.
- (32) T. Hartung, R. Machleid, M. Simon, C. Golz, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5660-5664.
- (33) M. Samal, S. Cherchea, J. Rybacek, J. V. Chocholousova, J. Vacek, L. Bednarova, D. Saman, I. G. Stara, I. Stary, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8469-8474.
- (34) J. E. Field, T. J. Hill, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6071-6078.
- (35) D. Pena, A. Cobas, D. Perez, E. Guitian, L. Castedo, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1629-1632.
- (36) D. Bonne, J. Rodriguez, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2417-2431.
- (37) T. Caronna, A. Mele, A. Famulari, D. Mendola, F. Fontana, M. Juza, M. Kamuf, K. Zwatsky, O. Trapp, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 40, 13919-13924.
- (38) C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 937-940.
- (39) H. Scherübl, U. Fritzsche, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 336-343.
- (40) R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 347-349.
- (41) J. H. Borkent, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron*, **1978**, *34*, 13919-13924.
- (42) M. S. Newman, R. S. Darlak, L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6191-6193.
- (43) J. R. Brandt, X.-H. Wang, Y. Yang, A. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743-9746.
- (44) M. Jakubec, T. Beránek, P. Jakubík, J. Sýkora, J. Žádný, V. Círka, J. Storch, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3607-3616.

- (45) J. R. Brandt, X.-H. Wang, Y. Yang, A. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743-9746.
- (46) M. Paoli, J. Marles-Wright, A. Smith, *DNA and cell biology*, **2002**, *21*, 271-280.
- (47) J. Otsuki, *J. Mater. Chem. A*. **2018**, *6*, 6710-6753.
- (48) M. Goutermann, G. H. Wagnière, *J. Mol. Spectroscopy*, **1963**, *11*, 108-127.
- (49) M. Goutermann, *J. Mol. Spectroscopy*, **1961**, *6*, 138-163.
- (50) R. F. X. Williams, P. Hambright, *Bioinorganic Chemistry*, **1978**, *9*, 537-544.
- (51) D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817-824.
- (52) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, New-York, **1987**, *64*, 1-70.
- (53) A. Hoshino, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 4961-4964.
- (54) L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *36*, 3071-3074.
- (55) A. C. Tomé, A. M. S. Silva, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, *15*, 1-28.
- (56) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 13, 3660-3666.
- (57) C. J. Medforth, R. E. Haddad, C. M. Muzzi, N. R. Dooley, L. Jaquinod, D. C. Shyr, D. J. Nurco, M. M. Olmstead, K. M. Smith, J.-G. Ma, J. A. Shelnutt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2227-2241.
- (58) R. A. Freitag, J. A. Mercer-Smith, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1226-1228.
- (59) S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2910-3043.
- (60) P. Sakthipriya, N. Ananthi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2016**, *20*, 730-737.
- (61) C. Maeda, K. Ogawa, K. Sadanaga, K. Takaishi, T. Ema, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1064-1067.
- (62) J. Schmitt, V. Heitz, A. Sour, F. Bolze, H. Ftouni, J.-F. Nicoud, L. Flamigni, B. Ventura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 169-173.
- (63) K. Zeng, Y. Chen, W.-H. Zhu, H. Tian, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5154-5161.
- (64) Y. Miyazaki, C. Khalfuss, A. Ogawa, T. Matsumoto, J. A. Wytko, K. Oohora, T. Hayashi, J. Weiss, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13579-13582.
- (65) F. Helmich, C. C. Lee, M. M. L. Nieuwenhuizen, J. C. Gielen, P. C. M. Christianen, A. Larsen, G. Fytas, P. E. L. G. Leclère, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3939-3942.
- (66) K. V. Rao, D. Miyajima, A. Nihonyanagi, T. Aida, *Nature Chemistry*, **2017**, *9*, 1133-1139.
- (67) M. Takeuchi, C. Fujikoshi, Y. Kubo, K. Kaneko, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5494-5499.
- (68) S. Ito, S. Hiroto, S. Lee, M. Son, I. Hisaki, T. Yoshida, D. Kim, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, *1*, 142-145.
- (69) S. Ito, S. Hiroto, N. Ousaka, E. Yashima, H. Shinokubo, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 936-942.

- (70) J. M. Fox, T. J. Katz, S. Van Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3453-3459.
- (71) B. K. Mandal, T. Sooksimuang, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, *6*, 66-72.
- (72) B. K. Mandal, T. Sooksimuang, C.-H. Lee, R. Wang, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2006**, *10*, 140-146.
- (73) K. Kato, K. Furukawa, T. Mori, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 572-575.
- (74) B. Szyszko, M. Przewoźnik, M. J. Białek, A. Białońska, P. J. Chmielewski, J. Cichos, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4030-4034.
- (75) S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4909-4918.
- (76) B. Szyszko, P. J. Chmielewski, M. Przewoźnik, M. J. Białek, K. Kupietz, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6060-6072.
- (77) M. Stepien, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869-7873.
- (78) D. C. G. Götz, A. C. Gerhold, S. J. Dorazio, P. Daddario, L. Samankumara, G. Bringmann, C. Brückner, T. Bruhn, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3913-3922.
- (79) C. Brückner, D. C. G. Götz, S. P. Fox, C. Ryppa, J. R. McCarthy, T. Bruhn, J. Akhigbe, S. Banerjee, P. Daddario, H. W. Daniell, M. Zeller, R. W. Boyle, G. Bringmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8740-8752.
- (80) A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 42, 10304-10321.
- (81) A. Osuka, K. Kato, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10217-10221.
- (82) S. Richeter, C. Jeandon, J-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6168-6179.
- (83) M.-A. Carvalho, H. Dekkiche, M. Nagasaki, Y. Kikkawa, R. Ruppert, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10137-10141.
- (84) M.-A. Carvalho, H. Dekkiche, S. Richeter, C. Bailly, L. Karmazin, D. McKearney, D. B. Leznoff, G. Rogez, B. Vileno, S. Choua, R. Ruppert, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, *23*, 1-9.
- (85) M.-A. Carvalho, H. Dekkiche, L. Karmazin, F. Sanchez, B. Vincent, M. Kanesato, Y. Kikkawa, R. Ruppert, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15081-15090.
- (86) H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, P. D. Harvey, R. Ruppert, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10329-10336.
- (87) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *3*, 441-451.
- (88) R. Kuhn, *Molekulare asymmetrie, Stereochemie* (Kark Freudenberg, Ed.), Leipzig-Wien: Franz-Deutike, **1933**, 803-824.
- (89) J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7868-7870.
- (90) J. Jacques, M. Leclercq, M. J. Brienne, *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 1727-1733.

- (91) M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
- (92) V. Belot, D. Farran, M. Jean, M. Albalat, N. Vanthuyne, C. Roussel, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10188-10200.
- (93) J. E. Field, T. J. Hill, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6071-6078.
- (94) H. R. Snyder, Robert R. Adams, A. V. McIntosh Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3280-3282.
- (95) A. R. Katritzky, K. S. Lorenzo, *J. Org. Chem.* **1986**, *6*, 138-163.
- (96) Y. Segusa, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 322-330.
- (97) A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735-2748.
- (98) C. J. Medforth, R. E. Haddad, C. M. Muzzi, N. R. Dooley, L. Jaquinod, D. C. Shyr, D. J. Nurco, M. M. Olmstead, K. M. Smith, J.-G. Ma, J. A. Shelnutt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2227-2241.
- (99) K. Kato, Y. Segawa, K. Itami, *Synlett*, **2019**, *30*, 370-377.
- (100) H. S. Gill, M. Harmjanz, J. Santamaria, I. Finger, M. J. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 485-490.
- (101) X. Kai, J. Jiang, C. Hu, *Chem. Commun*, **2012**, *48*, 4302-4304.
- (102) a) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943-969, b) K. Dhbaibi, P. Matozzo, L. Abella, M. Jean, N. Vanthuyne, J. Autshbach, L. Favereau, J. Crassous, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 10743-10746.
- (103) A. J. Jimenez, N. Sabater Mesa, A. M. V. M. Pereira, M. Jean, B. Vincent, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, R. Ruppert, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1294-1300.
- (104) N. Fukui, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1-6.
- (105) Q. Chen, L. Brambila, L. Daukiya, K. S. Mali, S. De Feyter, M. Tommasini, K. Müllen, A. Narita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1-6.
- (106) D. Mysliwiec, B. Donnio, P. J. Chmielewski, B. Heinrich, M. Stepień, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4822-4833.
- (107) J. P. Lewtak, D. Gryko, D. Bao, E. Sebai, O. Vakuliuk, M. Scigaj, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8178-8181.
- (108) H. L. Anderson, N. L. S. Davis, M. Pawlicki, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3945-3947.
- (109) N. Fukui, W.-Y. Cha, S. Lee, S. Tokuji, D. Kim, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9728-9732.
- (110) M. Martin, C. Oleszak, F. Hampel, N. Jux, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6758-6762.
- (111) P. Rempala, J. Kroulik, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067-5081.

- (112) M. Jakubec, T. Beránek, P. Jakubík, J. Sýkora, J. Žádný, V. Církva, J. Storch, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3607-3616.
- (113) D. A. Shultz, K. P. Gwaltney, H. Lee, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 769-774.
- (114) C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 11427-11440.
- (115) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett*, **1995**, *12*, 1267-1268.
- (116) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1994**, 2313-2315.
- (117) S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. Van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, 2148-2150.
- (118) Y. Matano, K. Matsumoto, H. Hayashi, Y. Nakao, T. Kumpulainen, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Shimizu, N. Kobayashi, D. Sakamaki, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1825-1839.
- (119) H. Dekkiche, A. Buisson, A. Langlois, P.-L. Karsenti, L. Ruhlmann, R. Ruppert, P. Harvey, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10484 – 10493.
- (120) N. Saleh, M. Srebro, T. Reynaldo, N. Vanthuyne, L. Toupet, V. Y. Chang, G. Muller, J. A. G. Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3754-3757.
- (121) C. Shen, M. Srebro-Hooper, T. Weymuth, F. Krausbeck, J. T. Lopez Navarrete, F. J. Ramirez, B. Nieto-Ortega, J. Casado, M. Reiher, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15057-15079.
- (122) H. Isla, N. Saleh, J.-K. Ou-Yang, K. Dhbaibi, M. Jean, M. Dziurka, L. Favereau, N. Vanthuyne, L. Toupet, B. Jamoussi, M. Srebro-Hooper, J. Crassous, *J. Org. Chem.* **2019**, *84* 5383-5393.
- (123) M. Karras, M. Dabrowski, R. Pohl, J. Rybacek, J. Vacek, L. Bednarova, K. Grela, I. Stary, I. G. Stara, B. Schmidt, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10994-10998.
- (124) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *35*, 3641-3646.
- (125) L. Norel, M. Rudolph, N. Vanthuyne, J. A. Gareth Williams, C. Lescop, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 99-102.
- (126) E. Anger, M. Rudolph, L. Norel, S. Zrig, C. Shen, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. Gareth Williams, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14178-14198.
- (127) I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *Journal of Luminescence*, **2002**, *96*, 249-259.
- (128) N. Tian, A. Thiessen, R. Schiewek, O. J. Schmitz, D. Hertel, K. Meerholz, E. Holder, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2718-2725.

- (129) M. Z. Shafikov, D. N. Kozhevnikov, M. Bodensteiner, F. Brandl, R. Czerwienic. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7457-7466.
- (130) M. Tenne, S. Metz, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6257-6264.
- (131) K. Dhbaibi, L. Favereau, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, F. Zinna, B. Jamoussi, L. Di Bari, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 735-742.
- (132) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, G. W. Frank, T. W. Powers, K. N. Trueblood, *Nature (London), Physical Sciences*, **1971**, *232*, 124-125.
- (133) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 18, 4765-4770.
- (134) John D. Robert and Marjorie C. Caserio (1977) Basic Principles of Organic Chemistry, second edition. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, CA. ISBN 0-8053-8329-8.
- (135) S. D. Dreyer, D. Weix, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3671-3678.
- (136) C. Nuckolls, T. J. Katz, G. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79-88.
- (137) T. Thongpanchang, K. Paruch, T. J. Katz, A. L. Rheigold, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1850-1856.
- (138) D. Schweinfurth, M. Zalibera, M. Mazzolini, N. Trapp, J. Crassous, G. Gescheidt, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13045-13052.
- (139) C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11866-11872.
- (140) T. J. Katz S. D. Dreher, T. J. Katz, K.- C. A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 815-822.
- (141) P. Arnaud, *Chimie Organique*, Dunod, Paris, 2004, 17^e éd. (1^{re} éd. 1987), 710 p.
- (142) L. Antonov, *Tautomerism: Methods and Theories*, Weinheim, Wiley-VCH, **2013**, 1^{re} éd. 377 p.
- (143) M. Capponi, I. Gu, B. Hellrung, G. Persy, *Canadian Journal of Chemistry*, **2011**, *77*, 605-613.
- (144) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- (145) H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 140-157.
- (146) E. P. Kündig, A. Enriquez Garcia, T. Lomberget, G. Bernadinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 98-101.

(147) R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1737-1742.

(148) D. B. Bruce, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2759-2766.

(149) R. H. Thomson, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 27-43.

(150) M. S. Pearson, B. J. Jensky, F. H. Greer, J. P. Hagstrom, N. M. Wells, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4617-4622.

EXPERIMENTAL PART

Synthesis

Commercially available reagents were used as obtained from Sigma-Aldrich, Acros Organics or Fischer Scientific. THF and toluene were distilled from sodium/benzophenone ketyl, CH₂Cl₂ was distilled over CaH₂ and HNEt₂ was distilled over KOH. Glassware was oven-dried for water-sensitive reactions. Column chromatography was performed with silica gel from Merck (Kieselgel 60; 63-200 μm or 40-63 μm) using distilled CH₂Cl₂.

Light-induced photocyclizations

Photocyclizations of stilbene derivatives were performed in a 500 mL immersion well photoreactor with a Heraeus TQ 150 mercury vapor lamp as the irradiation source.

NMR analyses

NMR spectra were recorded on Bruker Advance 300 (300 MHz), 400 (400 MHz), 500 (500 MHz), 600 (600 MHz) spectrometers. Chemical shifts are given in parts per million (ppm) by taking the solvent as a reference: $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.26$ ppm, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5.33$ ppm for ¹H NMR and $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.16$ ppm for ¹³C NMR (relative to TMS signal). The coupling constants (*J*) are given in Hertz (Hz) and the multiplicity of the signals are expressed as: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, br = broad signal.

Mass spectrometry

Mass spectrometry (MS and HRMS) experiments were performed on a Bruker Daltonics microTOF spectrometer equipped with an ESI source (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) by the Service de Spectrométrie de Masse de la Fédération de Chimie "Le Bel" (FR 2010).

Spectroscopy measurements

UV/vis spectra were recorded on a Cary 5000 UV/vis/NIR double-beam spectrometer in dichloromethane. Extinction coefficients were determined for samples with analyte concentrations ranging from 5.10⁻⁶ to 1.10⁻⁴ M. Emission and excitation measurements were performed on a Fluoromax-4 using a xenon lamp as irradiation source. Lifetime measurements were performed using a 455 nm Nanoled (provided by Horiba) as a pulsed irradiation source. All experiments were performed in dry CH₂Cl₂ (distilled over P₂O₅) at 298 K.

Elemental analyses

Elemental analyses were performed using a ThermoFisher Scientific “Flash 2000” apparatus by N. Schneider (Service d’analyses, de mesures physique et de spectroscopie optique, Institut de Chimie, Strasbourg).

Electrochemical measurements

Electrochemical measurements were performed using a three-electrode cell connected to a computerized electrochemical device (SP150 from BioLogic). Measurements were usually performed using a glassy carbon electrode as the working electrode and the compound were dissolved in distilled dichloromethane with NBu_4PF_6 (0.1 M) as electrolyte. Electrochemical potentials were referenced to the Ferrocene/Ferrocenium couple (Fc/Fc^+).

X-ray analyses

X-ray analyses and structural resolutions were performed by Dr. L. Karmazin, Dr. C. Bailly and N. Grüber (Service de radiocristallographie, Fédération de Chimie, Strasbourg) using a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer using Mo-Ka radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Electronic Circular Dichroism measurements

ECD spectra were measured on a JASCO J-815 spectrometer equipped with a JASCO Peltier cell holder PTC-423 to maintain the temperature at $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$

Optical rotations measurements

Optical rotations were measured on a Jasco P-2000 polarimeter with a halogen lamp (589, 578, 546 and 436 nm), in a 10 cm cell, thermostated at 25°C with a Peltier controlled cell holder.

Computational Details

All calculations were done with GAUSSIAN 09 (version D01) at DFT level of theory (wb97XD functional). All atoms except Pd were described by 6-31+G** basis set, the latter being described by SDD pseudopotential and its associated basis set. Solvent corrections of dichloromethane were introduced through PCM (polarizable continuum model). Frequency calculations were performed on the basis of optimized geometry within harmonic approximation. Gibbs free energies were extracted from this frequency analysis. The tautomerism equilibrium were computed from the reaction: $\Delta G = G(\text{diketone}) - G(\text{diphenol})$. ELF analysis and NCI were performed on the basis of wavefunctions associated to optimized geometries.

General methods

General method I: Statistical synthesis of free-base porphyrin type A₃B₁.

A solution of 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (3.48 g, 18.3 mmol, 3 eq.), methyl 2-formylbenzoate (1.0 g, 6.1 mmol, 1 eq.) and pyrrole (1.69 mL, 24.4 mmol, 4 eq.) in CHCl₃ (780 mL) was degassed in the dark for 30 minutes by argon bubbling. Under argon, BF₃·OEt₂ (1.1 mL, 4.5 mmol, 5.7 mM) was added and the solution was stirred in the dark at room temperature for 1 h. *p*-chloranil (4.49 g, 18.3 mmol, 3 eq.) was added and the solution was heated to reflux for an additional hour. The solution was filtered through a silica pad and evaporated to dryness. The desired porphyrin was isolated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ 8/2 to 6/4) followed by precipitation from an acetone/hexane/methanol mixture to afford (1.24 g, 1.34 mmol, 22%) of a purple solid.

General method II: Metallation of porphyrins with Ni(acac)₂.

A solution containing the free-base porphyrin (1.50 g, 1.62 mmol, 1 eq.) and Ni(acac)₂ (2.08 g, 8.11 mmol, 5 eq.) in toluene (100 mL) was refluxed overnight. The mixture was filtered through a alumina pad. The solvent was evaporated under vacuum and the resulting solid was further purified by precipitation from an acetone/hexane/methanol mixture to afford the desired metallo-porphyrin (1.55 g, 1.57 mmol, 97%) as a red solid.

General method III: Intramolecular cyclization of A₃B₁ type porphyrin by Friedel-Crafts reaction.

A mixture of the mono-ester Ni(II) porphyrin (1.40 g, 1.43 mmol, 1 eq.) and LiOH (2 g, > 100 eq.) in dioxane/H₂O (110 mL, 10/1) was refluxed overnight. Once cooled to room temperature, water (50 mL) was added to solubilize the remaining LiOH and the dioxane was removed under reduced pressure. Dichloromethane (50 mL) was added and the mixture was acidified to pH = 1 with 1 M HCl_(aq). The organic layer was collected, dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum. Under argon, the remaining red solid was dissolved in distilled toluene (110 mL) with oxalyl chloride (2.20 mL, 25.7 mmol, 18 eq.) and stirred at 40 °C for 1 h. The glassware was adapted with a Dean-Stark apparatus to distill the excess oxalyl chloride. After the solution was cooled to room temperature, SnCl₄ (11.7 mL, 99.8 mmol, 70 eq.) was added and the solution was stirred for 1 h at this temperature. The solution was then poured in an ice bath containing a saturated solution of NaOH_(aq) (100 mL) and CH₂Cl₂ (100 mL). The organic layer was washed with water (3 x 40 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvents were removed under vacuum. The desired keto-porphyrin was then isolated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ 6/4) and

precipitated from an acetone/hexane/methanol mixture to give the desired porphyrin (1.21 g, 1.27 mmol, 89%) as a green solid.

General method IV: β -amination of Ni (II) keto-porphyrin type A₃B₁.

A solution of the Ni(II)-keto-porphyrin (700 mg, 0.737 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (929 mg, 11.1 mmol, 15 eq.) and an excess of NaOH in toluene/EtOH (150 mL, 9/1) was refluxed for 1 h. The excess of NaOH was dissolved with the addition of water (100 mL). The organic layer was washed with water then dried over Na₂SO₄. The solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ 7/3) followed by precipitation from an acetone/hexane/methanol mixture to give the desired porphyrin (698 mg, 0.723 mmol, 98%) as a green solid.

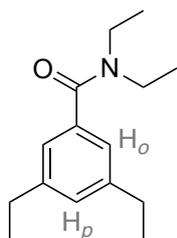
General method V: Demetallation of Ni(II)-porphyrin.

The Ni(II)-porphyrin (50 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) was dissolved in a mixture of H₂SO₄/TFA (5 mL, 1/1) and stirred for 16 h at room temperature. The solution was poured onto an ice bath containing 1 M NaOH_(aq) (50 mL) and CH₂Cl₂ (50 mL). The organic layer was washed with water (5 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the organic solvents were then removed under reduced pressure. The resulting solid was further purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/CH₂Cl₂ 1/1) followed by precipitation from an acetone/hexane/methanol mixture to afford the desired free-base porphyrin (45 mg, 0.05 mmol, 96%) as a green solid.

General method IV: Metallation of free-base porphyrins with PdCl₂.

A solution containing the free-base porphyrin (30 mg, 34 μ mol, 1 eq.), PdCl₂ (12 mg, 67 μ mol, 2 eq.) in a mixture benzonitrile/DMF (5 mL, 3/2) was refluxed for 4 h under argon. The solvents were evaporated under vacuum and the resulting solid was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/cyclohexane 1/1) to give the desired Pd(II)-porphyrin (33 mg, 0.034 mmol, 98%).

Synthesis of the *N,N,3,5*-tetraethylbenzamide **59-Et**:



Chemical Formula: C₁₅H₂₃NO
Exact Mass: 233.1780
Molecular Weight: 233.3550

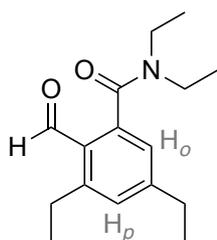
3,5-Diethylbenzoic acid⁹⁵ **58-Et** (27 g, 151.5 mmol, 1 eq.) was dissolved in SOCl₂ (100 mL, 1.38 mol, 9.1 eq.) with few drops of DMF. After 1 h of stirring at room temperature, the excess SOCl₂ was removed under reduced pressure. The resulting oil was dissolved in distilled CH₂Cl₂ (100 mL) and added dropwise to a solution of distilled HNEt₂ () in distilled CH₂Cl₂ (100 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 1 h and H₂O (100 mL) were added to the mixture. The organic layer was isolated and washed with water (5 x 50 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered, then dried under reduced pressure to afford the pure amide **59-Et** as a yellowish oil (33.9 g, 145.3 mmol, 96%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.04 (br s, 1H, H_p), 7.00 (br s, 2H, H_o), 3.53 (br s, 2H, CH₂Amide), 3.25 (br s, 2H, CH₂Amide), 2.63 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H, CH₂Ar), 1.23 (t + br s, *J* = 7.6 Hz, 9H, CH₃Ar + CH₃Amide), 1.11 (br s, 3H, CH₃Amide).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 172.0, 144.5, 137.5, 128.4 (CH), 123.1 (CH), 43.4 (CH₂), 39.2 (CH₂), 28.9 (CH₂), 15.6 (CH₃), 14.4 (CH₃), 13.1 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₁₅H₂₄NO⁺ ([M + H⁺]) 234.1852; found 234.1855.

Synthesis of the *N,N,3,5*-tetraethyl-2-formylbenzamide **60-Et**:



Chemical Formula: $C_{16}H_{23}NO_2$
Exact Mass: 261.1729
Molecular Weight: 261.3650

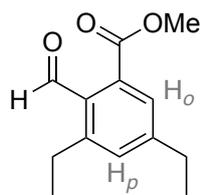
Under argon at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, *s*-BuLi (1.4 M in hexane, 37.6 mL, 52.6 mmol, 1 eq.) was added to a solution of *N,N,3,5*-tetraethylbenzamide **59-Et** (12.3 g, 52.6 mmol, 1 eq.) in distilled THF (120 mL). After stirring for 1 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, dry DMF (8.75 mL, 113.1 mmol, 2.15 eq.) was added. The solution was allowed to warm to room temperature and was then stirred for 1 additional hour. The solution was neutralized with a saturated solution of $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$. The crude product was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) and washed with distilled water (5 x 50 mL). The organic layers were dried over Na_2SO_4 , filtered and the collected organic layers were vacuum dried. The desired product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 98/2) to give *N,N,3,5*-tetraethyl-2-formylbenzamide **60-Et** as a colorless oil (3.5 g, 13.4 mmol, 25%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ_{H} (ppm) = 10.27 (s, 1H, CHO), 7.11 (d, $J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_o), 6.98 (d, $J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H_p), 3.60 (q, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2^{\text{Amide}}$), 3.10 (q, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2^{\text{Amide}}$), 3.03 (q, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2^{Ar}), 2.66 (q, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2^{Ar}), 1.49 – 1.16 (m, 9H, $2^*\text{CH}_3^{\text{Ar}} + \text{CH}_3^{\text{Amide}}$), 1.03 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_3^{\text{Amide}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ_{C} (ppm) = 190.8 (CHO), 170.3, 150.9, 148.1, 141.3, 130.3 (CH), 127.8, 124.3 (CH), 42.9 (CH_2), 39.0 (CH_2), 29.1 (CH_2), 26.6 (CH_2), 16.5 (CH_3), 15.0 (CH_3), 13.9 (CH_3), 12.6 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for $C_{16}H_{24}NO_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}^+]$) 262.1802; found 262.1802.

Synthesis of the methyl 3,5-diethyl-2-formylbenzoate **B-Et**:



Chemical Formula: C₁₃H₁₆O₃
Exact Mass: 220.11
Molecular Weight: 220.27

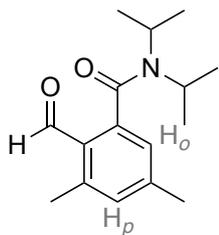
N,N,3,5-tetraethyl-2-formylbenzamide **60-Et** (3.5 g, 13.4 mmol, 1 eq.) was suspended in 20 mL of 2 M KOH_(aq) and stirred overnight at room temperature. The solution was acidified to pH = 1 using 1 M HCl_(aq). The corresponding carboxylic acid **61-Et** precipitated as a white solid was filtered, vacuum dried and directly engaged in the esterification reaction. A mixture of **61-Et**, K₂CO₃ (1.17 g, 8.5 mmol, 0.5 eq.) and MeI (4.82 g, 33.9 mmol, 2 eq.) in DMF (10 mL) was heated at 40 °C for 1 h. Once cooled to room temperature, H₂O (20 mL) and CH₂Cl₂ (50 mL) were added to the mixture. The organic layer was washed with H₂O (5 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/MeOH 98/2) to give **B-Et** (0.97 g, 6.24 mmol, 52%) as a colorless oil.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.43 (s, 1H, CHO), 7.52 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, H_o), 7.25 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, H_p), 3.93 (s, 3H, COOCH₃), 2.85 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{2Ar}), 2.70 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{2Ar}), 1.28 – 1.20 (m, 6H, CH_{3Ar}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 193.4 (CHO), 168.3, 148.5, 145.5, 133.8, 133.2 (CH), 132.6, 127.1 (CH), 52.8 (OCH₃), 28.9 (CH₂), 26.3 (CH₂), 16.6 (CH₃), 15.2 (CH₃).

B-Et is not stable in the ESI-TOF conditions and was not detected by mass spectroscopy.

Synthesis of the aldehyde **64-Me**:

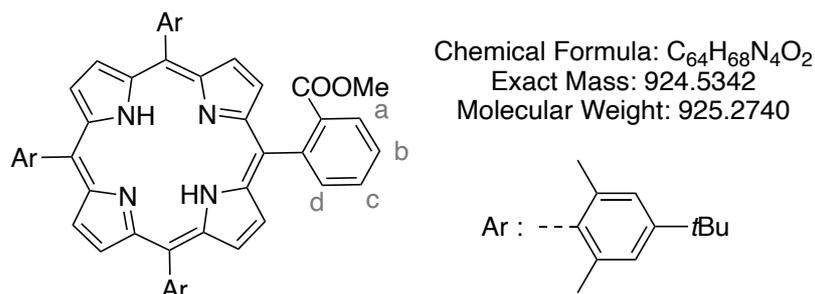


Chemical Formula: C₁₆H₂₃NO₂
Exact Mass: 261.1729
Molecular Weight: 261.3650

Under argon at -78 °C, *s*-BuLi (1.4 M in hexane, 33.4 mL, 47.1 mmol, 1.1 eq.) was added to a solution of *N,N*-diisopropyl-3,5-dimethylbenzamide **59-Et** (10.0 g, 42.9 mmol, 1 eq.) in freshly distilled THF (120 mL). After being stirred for 1 h at -78 °C, dry DMF (16.6 mL, 0.21 mol, 5.0 eq.) was added to the solution which was allowed to warm to room temperature and was stirred for 1 additional hour. The solution was neutralized using a saturated solution of NH₄Cl_(aq.) solution. The crude product was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) and washed with distilled water (5 x 50 mL). The organic layers were collected, dried over Na₂SO₄ and vacuum dried. The desired product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/MeOH 98/2) to give 2-formyl-*N,N*-diisopropyl-3,5-dimethylbenzamide **64-Me** as a colorless oil (9.5 g, 36.4 mmol, 85%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 10.12 (s, 1H, CHO), 7.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_o), 6.90 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_p), 3.47 (m, 2H, H_{iPr}), 2.52 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.30 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.42 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

Synthesis of the porphyrin 65-H:



Following the general method I and starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (3.48 g, 18.3 mmol, 3 eq.), methyl 2-formylbenzoate **B-H** (1.0 g, 6.1 mmol, 1 eq.), pyrrole (1.69 mL, 24.4 mmol, 4 eq.), BF₃·OEt₂ (1.1 mL, 5.7 mM), *p*-chloranil (4.49 g, 18.3 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (780 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **65-H** (1.24 g, 1.34 mmol, 22%) as a purple solid.

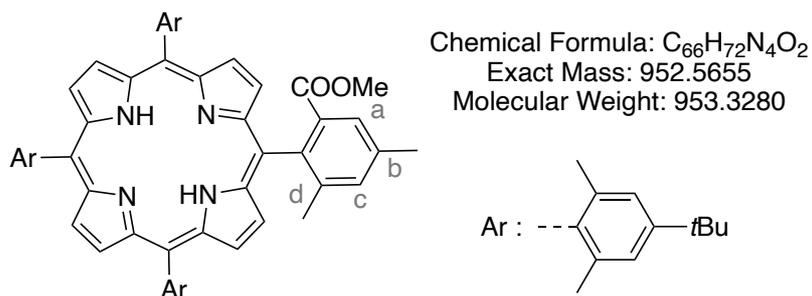
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.70 – 8.60 (m, 8H, H_{pyrr}), 8.40 (dd, *J* = 7.5, 2.0 Hz, 1H, H_a), 8.12 (dd, *J* = 7.5, 2.0 Hz, 1H, H_d), 7.90 – 7.80 (m, 2H, H_b + H_c), 7.52 – 7.44 (m, 6H, H_{Ar}), 2.85 (s, 3H, COOCH₃), 2.04 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.97 – 1.89 (m, 12H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.65 – 1.58 (m, 27H, H_{tBu}), -2.40 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 168.5, 151.04, 150.02, 142.4, 139.2, 139.11, 139.12, 139.08, 139.02, 138.97, 138.4, 138.3, 138.0, 136.5 (CH), 134.6, 129.8 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 125.4 (CH), 124.05 (CH), 124.01 (CH), 118.21, 118.17, 118.0, 117.9, 116.7, 51.8 (OCH₃), 34.8, 31.9 (*t*Bu), 22.4 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.5 (CH₃).

ESI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for C₆₄H₆₈N₄ Na⁺O₂ ([M + Na⁺]) 947.52; found 947.52.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 421 nm (ε = 200000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 521 (11000), 555 (3600), 600 (3600), 656 (1700).

Synthesis of the porphyrin 65-Me:



Following the general method I starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (2.97 g, 15.6 mmol, 3.0 eq.), methyl 2-formyl-3,5-dimethylbenzoate **B-Me** (1.00 g, 5.20 mmol, 1.0 eq.), pyrrole (1.44 mL, 20.8 mmol, 4 eq.), BF₃·OEt₂ (0.55 mL, 4.5 mmol, 5.7 mM), *p*-chloranil (3.84 g, 15.6 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (780 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **65-Me** (525 mg, 0.52 mmol, 10%) as a purple solid.

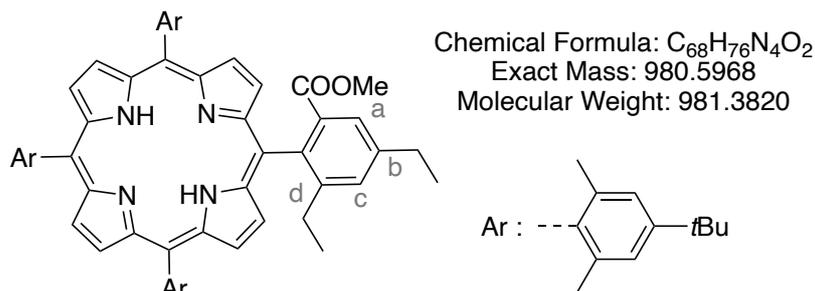
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.61 – 8.57 (m, 6H, H_{pyrr}), 8.54 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.96 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_a), 7.54 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_c), 7.45 – 7.41 (m, 6H, H_{Ar}), 2.75 (s, 3H, COOCH₃), 2.69 (s, 3H, CH_{3b}), 1.96 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.89 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.87 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.79 (s, 3H, CH_{3d}), 1.59 – 1.56 (m, 27H, H_{tBu}), -2.43 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 168.7, 151.0, 150.99, 141.5, 139.2, 139.13, 139.07, 139.0, 138.6, 138.4, 138.3, 138.2, 134.6, 133.6 (CH), 127.6 (CH), 124.04 (CH), 124.02 (CH), 123.97 (CH), 117.94, 117.89, 116.7, 51.6 (OCH₃), 34.8, 34.8, 31.8 (*t*Bu), 22.34 (CH₃), 22.26 (CH₃), 22.2 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.5 (CH₃).

ESI-TOF-MS (*m/z*): Calcd for C₆₆H₇₃N₄O₂⁺ ([M + H⁺]) 953.57; found 953.57.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 421 nm (ε = 190000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 524 (8500), 559 (2500), 601 (3200), 656 (1800).

Synthesis of the porphyrin 65-Et:



Following the general method I starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (2.17 g, 11.4 mmol, 3.0 eq.), methyl 2-formyl-3,5-diethylbenzoate **B-Et** (0.84 g, 3.80 mmol, 1.0 eq.), pyrrole (1.05 mL, 15.2 mmol, 4 eq.), BF₃·OEt₂ (0.32 mL, 3.80 mmol, 5.7 mM), *p*-chloranil (2.80 g, 11.4 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (450 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **65-Et** (280 mg, 0.28 mol, 6%) as a purple solid.

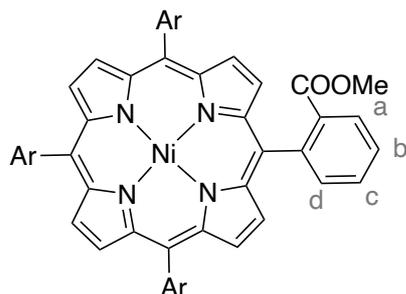
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.62 – 8.59 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.57 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.54 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.94 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_a), 7.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.44 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (m, 5H, H_{Ar}), 3.02 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{2b}), 2.73 (s, 3H, COOCH₃), 2.09 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{2d}), 1.95 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.89 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.87 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.58 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (s, 18H, H_{tBu}), 1.54 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{3b}), 0.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{3d}), -2.42 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 168.7, 150.87, 150.85, 147.2, 144.5, 139.02, 138.96, 138.9, 138.3, 138.2, 137.8, 134.7, 130.6 (CH), 126.0 (CH), 123.91 (CH), 123.86 (CH), 117.8 (CH), 117.7 (CH), 116.1 (CH), 51.5 (OCH₃), 34.7, 31.7 (*t*Bu), 28.8 (CH₂), 27.3 (CH₂), 22.24 (CH₃), 22.16 (CH₃), 22.13 (CH₃), 22.11 (CH₃), 15.5 (CH₃), 15.3 (CH₃).

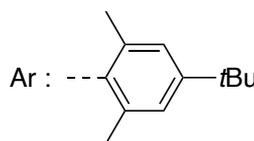
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for C₆₈H₇₇N₄O₂⁺ ([M + H⁺]) 981.6041; found 981.5972.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 419 nm (ε = 195000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 523 (6300), 555 (2500), 602 (2400), 656 (1800).

Synthesis of the porphyrin 66-H:



Chemical Formula: $C_{64}H_{66}N_4NiO_2$
Exact Mass: 980.4539
Molecular Weight: 981.9514



Following the general method II starting from the free-base porphyrin **65-H** (1.50 g, 1.62 mmol, 1 eq.) and $Ni(acac)_2$ (2.08 g, 8.11 mmol, 5 eq.) in toluene (150 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **66-H** (1.55 g, 1.57 mmol, 97%) as a red solid.

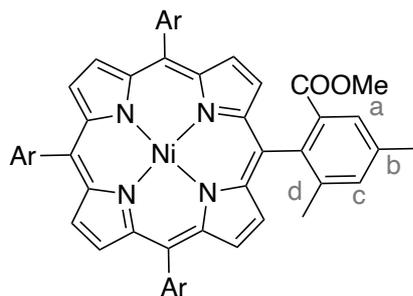
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.54 – 8.46 (m, 8H, H_{pyrr}), 8.31 – 8.27 (m, 1H, H_a), 8.09 – 8.05 (m, 1H, H_d), 7.81 – 7.76 (m, 2H, $H_b + H_c$), 7.38 – 7.34 (m, 6H, H_{Ar}), 2.83 (s, 3H, $COOCH_3$), 1.88 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.86 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.81 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.53 (br s, 27H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 168.0, 150.9, 142.9, 142.74, 142.71, 142.69, 142.6, 140.9, 138.72, 138.69, 138.1, 138.0, 137.52, 137.48, 134.2, 133.7 (CH), 131.43 (CH), 131.42 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 127.8 (CH), 124.01 (CH), 123.97 (CH), 117.3, 117.2, 116.4, 51.5 (OCH_3), 34.8, 34.7, 34.7, 31.8 (tBu), 22.1 (CH_3), 22.0 (CH_3).

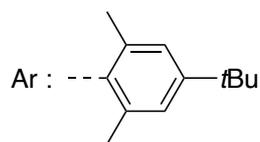
ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for $C_{64}H_{66}N_4NiO_2^+$ ($[M^+]$) 980.45; found 980.45.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 178500 $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$), 528 (14000), 561 (4100).

Synthesis of the porphyrin 66-Me:



Chemical Formula: $C_{66}H_{70}N_4NiO_2$
Exact Mass: 1008.4852
Molecular Weight: 1010.0054



Following the general method II starting from the free-base porphyrin **65-Me** (750 mg, 0.81 mmol, 1 eq.) and $Ni(acac)_2$ (1.2 g, 4.7 mmol, 5.8 eq.) in toluene (100 mL), the reaction afforded the desired Ni(II)-porphyrin **66-Me** (757 mg, 0.77 mmol, 95%) as a red solid.

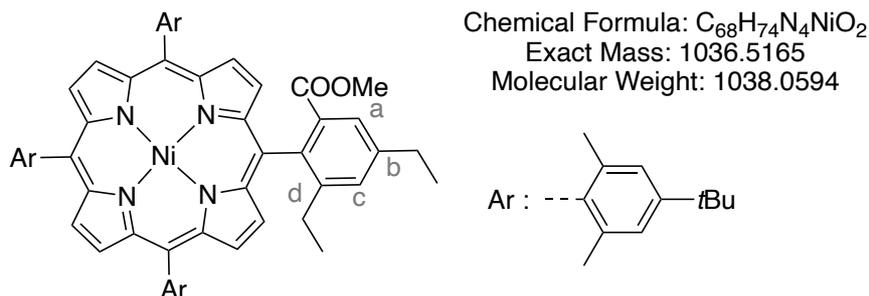
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.63 – 8.57 (m, 7H, H_{pyrr}), 8.54 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.95 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_a), 7.51 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_c), 7.46 – 7.41 (m, 6H, H_{Ar}), 2.75 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.67 (s, 3H, CH_{3b}), 1.97 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.83 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.82 (br s, 6H, $CH_{3d} + CH_{3Ar}$), 1.56 (s, 27H, H_{tBu}).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 168.6, 150.9, 142.9, 142.8, 142.70, 142.65, 142.57, 140.9, 138.61, 138.55, 138.1, 138.0, 137.6, 134.2, 133.7 (CH), 131.13 (CH), 131.09 (CH), 131.0 (CH), 130.7 (CH), 127.8 (CH), 123.90 (CH), 123.88 (CH), 123.86 (CH), 123.84 (CH), 117.3, 117.2, 116.4, 51.5 (OCH_3), 34.8, 34.7, 31.8 (tBu), 29.9 (CH_3), 21.93 (CH_3), 21.86 (CH_3), 21.84 (CH_3), 21.82 (CH_3), 21.4 (CH_3), 21.3 (CH_3).

Elem. Anal. Calc. for $C_{66}H_{70}N_4NiO_2 \cdot H_2O$: C 74.50, H 7.20, N 5.27; found: C 74.55, H 6.70, N 5.23.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 417$ nm ($\epsilon = 178000$ L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$), 528 (13500), 561 (4000).

Synthesis of the porphyrin 66-Et:



Following the general method II and starting from the corresponding free-base porphyrin **65-Et** (270 mg, 0.28 mmol, 1 eq.) and $Ni(acac)_2$ (0.72 g, 2.8 mmol, 10 eq.), the reaction afforded the desired porphyrin **66-Et** (277 mg, 0.27 mmol, 97%) as a red solid.

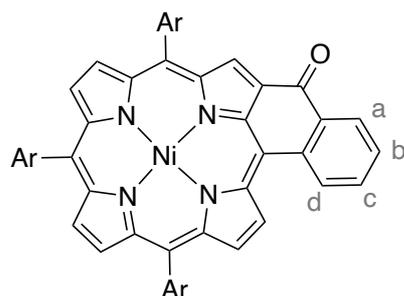
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.52 (m, 4H, H_{pyrr}), 8.49 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.45 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 7.92 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_a), 7.54 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_c), 7.40 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.40 – 7.37 (m, 2H, H_{Ar}), 7.36 – 7.32 (m, 3H, H_{Ar}), 2.97 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_{2b}), 2.67 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.05 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{2d}), 1.97 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.75 (s, 9H, CH_{3Ar}), 1.55 – 1.50 (m, 27H, H_{tBu}), 1.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH_{3b}), 0.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_{3d}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 168.8, 150.9, 146.6, 144.5, 143.4, 142.8, 142.8, 142.7, 138.74, 138.73, 138.70, 138.69, 137.7, 137.6, 137.4, 134.5, 131.3 (CH), 131.20 (CH), 131.17 (CH), 130.9 (CH), 130.8 (CH), 126.4 (CH), 124.01 (CH), 124.97 (CH), 124.96 (CH), 117.3, 117.2, 116.0, 51.5 (OCH_3), 34.8, 31.8 (tBu), 29.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 22.1 (CH_3), 22.0 (CH_3), 21.9 (CH_3), 15.7 (CH_3), 15.3 (CH_3).

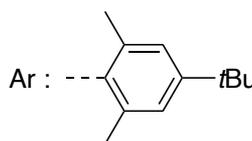
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for $C_{68}H_{74}N_4NiO_2^+$ ($[M^+]$) 1036.5160; found 1036.5115.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 419$ nm ($\epsilon = 180000$ L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$), 529 (14000), 561 (4100).

Synthesis of the porphyrin 67-H:



Chemical Formula: $C_{63}H_{62}N_4NiO$
Exact Mass: 948.4277
Molecular Weight: 949.9094



Following the general method III starting from the Ni(II)-porphyrin **66-H** (1.40 g, 1.43 mmol, 1 eq.), LiOH (2 g, excess) in a mixture dioxane/H₂O (110 mL, 10/1) and (COCl)₂ (2.20 mL, 25.7 mmol, 18 eq.), SnCl₄ (11.7 mL, 99.8 mmol, 70 eq.) in freshly distilled toluene (100 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **67-H** (1.21 g, 1.27 mmol, 89%) as a green solid.

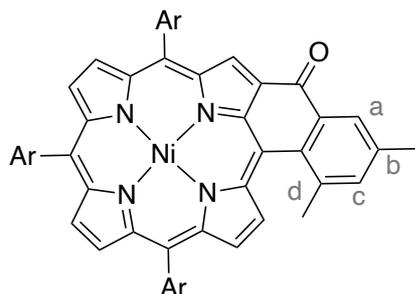
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) δ 9.21 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.97 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.47 – 8.43 (m, 2H, H_a + H_{pyrr}), 8.27 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.21 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.00 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, H_d), 7.69 (ddd, $J = 7.8, 7.6, 1.5$ Hz, 1H, H_c), 7.44 (m, 1H, H_b), 7.35 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.32 (br s, 4H, H_{Ar}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.52 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 181.2, 159.8, 152.8, 151.11, 151.08, 143.9, 142.8, 142.3, 141.18, 141.15, 141.0, 140.9, 139.7, 138.5, 138.2, 137.9, 136.3, 136.2, 135.0 (CH), 134.5 (CH), 133.64, 133.60, 132.0 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 131.0 (CH), 130.4 (CH), 129.2 (CH), 128.9, 127.4 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 124.14 (CH), 124.10 (CH), 121.8, 118.5, 117.9, 111.9, 102.4, 34.9, 34.8, 34.7, 31.8 (tBu), 31.73 (tBu), 31.68 (tBu), 21.9 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.5 (CH₃).

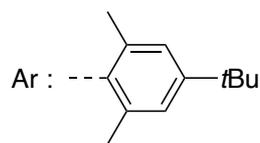
ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for $C_{63}H_{63}N_4NiO^+([M + H^+])$ 949.44; found 949.45.

UV-vis (CH₂Cl₂): 328 nm ($\epsilon = 29000$ L.cm⁻¹.mol⁻¹), 386 (42000), 463 (120000), 650 (21000), 692 (8800).

Synthesis of the porphyrin **67-Me**:



Chemical Formula: $C_{65}H_{66}N_4NiO$
Exact Mass: 976.4590
Molecular Weight: 977.9634



Following the general method III starting from the Ni(II)-porphyrin **66-Me** (120 mg, 0.12 mmol, 1 eq.) and LiOH (1 g, excess) in a mixture dioxane/H₂O (110 mL, 10/1) and (COCl)₂ (0.18 mL, 2.14 mmol, 18 eq.), SnCl₄ (0.97 mL, 8.32 mmol, 70 eq.) in freshly distilled toluene (20 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **67-Me** (110 mg, 0.11 mmol, 92%) as a green solid.

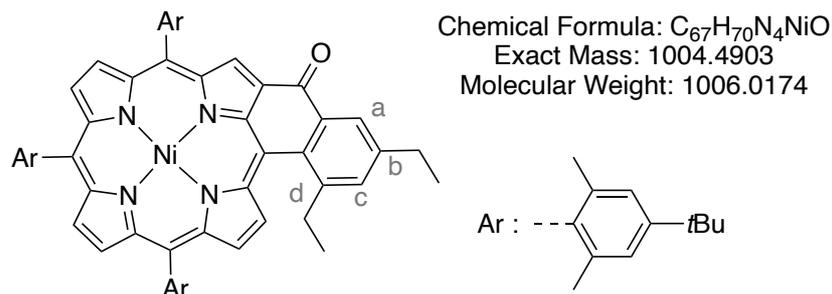
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.87 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.83 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.26 (m, 3H, H_{pyrr}), 8.25 – 8.17 (m, 2H, H_{pyrr} + H_a), 8.16 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.49 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.45 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.37 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_c), 7.22 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.20 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.19 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.49 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.48 (s, 3H, CH_{3b}), 2.42 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.14 (s, 3H, CH_{3d}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (br s, 12H, CH_{3Ar} + H_{tBu}), 1.41 (s, 6H, CH_{3Ar}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 181.5, 159.5, 152.6, 151.0, 150.9, 143.9, 142.63, 142.58, 142.1, 141.1, 140.8, 140.6, 138.8, 138.37, 138.35, 138.2, 138.1, 137.8, 137.3, 137.1, 137.03, 136.97, 136.23, 136.21, 135.1, 133.6, 133.5, 132.9, 131.7, 130.7, 130.0, 128.6, 128.4, 126.1, 125.8, 125.6, 124.13, 124.06, 121.9, 118.3, 117.2, 111.7, 101.0, 34.9, 34.7, 31.74 (tBu), 31.73 (tBu), 31.67 (tBu), 23.7, 22.2, 22.0, 21.8, 21.6, 21.2, 21.1.

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₅H₆₆N₄NiO⁺([M + H⁺]) 977.46; found 977.46.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} 329 nm ($\epsilon = 33000$ L.cm⁻¹.mol⁻¹), 388 (45000), 463 (122000), 651 (21000), 693 (9000)

Synthesis of the porphyrin 67-Et:



Following the general method III starting from the corresponding Ni(II)-porphyrin **66-Et** (270 mg, 0.26 mmol, 1 eq.), LiOH (1.5 g, excess) in a mixture dioxane/H₂O (50 mL, 9/1) and (COCl)₂ (0.40 mL, 0.47 mmol, 18 eq.), SnCl₄ (2.1 mL, 18.2 mmol, 70 eq.) in freshly distilled toluene (20 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **67-Et** (240 mg, 0.24 mmol, 92%) as a green solid.

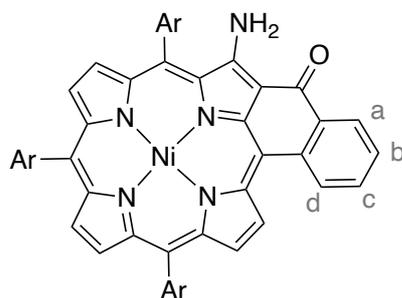
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.87 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.80 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.25 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 – 8.21 (m, 3H, H_{pyrr} + H_a), 8.18 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.14 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.48 (br s, 2H, H_c + H_{Ar}), 7.44 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.21 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.18 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.17 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_{2b}), 2.66 – 2.51 (m, 2H, CH_{2d}), 2.50 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.42 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.35 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.51 (s, 12H, CH_{3Ar} + H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH_{3b}), 1.38 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 0.72 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_{3d}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_{C} (ppm) = 183.0, 151.00, 150.97, 144.91, 144.87, 144.4, 144.3, 143.9, 142.9, 142.5, 141.6, 140.7, 138.54, 138.51, 138.33, 138.26, 138.12, 138.05, 138.0, 137.7, 135.77, 135.75, 135.5 (CH), 135.2, 135.0, 134.8, 133.7 (CH), 133.1 (CH), 132.43 (CH), 132.38 (CH), 132.2 (CH), 131.8 (CH), 131.1 (CH), 127.0 (CH), 124.1 (CH), 124.02 (CH), 123.99 (CH), 123.96 (CH), 123.95 (CH), 123.8, 119.5, 116.3, 107.7, 34.5, 31.53 (tBu), 31.52 (tBu), 31.51 (tBu), 28.4 (CH₂), 27.9 (CH₂), 22.2 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 (CH₃), 21.4 (CH₃), 16.4 (CH₃), 15.1 (CH₃).

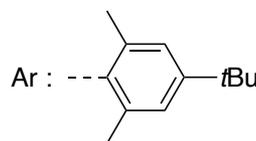
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₁N₄NiO⁺ ([M + H⁺]) 1005.4976; found 1005.4912.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} 329 nm ($\epsilon = 28000$ L.cm⁻¹.mol⁻¹), 388 (40000), 463 (117000), 651 (17000), 693 (8400)

Synthesis of the porphyrin P-Ni-H:



Chemical Formula: $C_{63}H_{63}N_5NiO$
Exact Mass: 963.4386
Molecular Weight: 964.9244



Following the general method IV starting from the Ni(II)-porphyrin **67-H** (700 mg, 0.74 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (929 mg, 11.1 mmol, 15 eq.), NaOH (1 g, excess) in a mixture toluene/EtOH (150 mL, 10/1), the reaction afforded the desired porphyrin **P-Ni-H** (698 mg, 0.72 mmol, 98%) as a green solid.

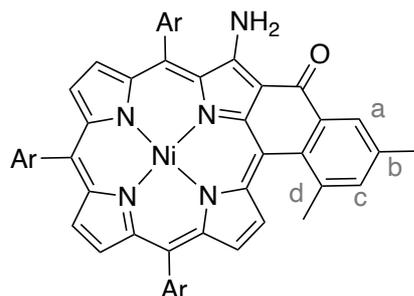
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.17 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.57 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_a), 8.50 (br s, 1H, NH), 8.48 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.26 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17 (d, J = 8.2 Hz, H_d), 8.12 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.73 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.5 Hz, 1H, H_c), 7.53 – 7.49 (m, 1H, H_b), 7.47 (s, 2H, H_{Ar}), 7.34 (s, 2H, H_{Ar}), 7.31 (s, 2H, H_{Ar}), 5.40 (s, 1H, NH), 1.95 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.2, 159.8, 152.8, 151.11, 151.08, 143.9, 142.8, 142.4, 141.18, 141.15, 141.0, 140.9, 139.7, 138.5, 138.2, 137.9, 136.3, 136.2, 135.0 (CH), 134.4 (CH), 133.64, 133.60, 132.0 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 131.0 (CH), 130.4 (CH), 129.2 (CH), 128.9, 127.4 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 124.14 (CH), 124.10 (CH), 121.8, 118.5, 117.9, 111.9, 102.4, 34.9, 34.8, 34.7, 31.8 (*t*Bu), 31.73 (*t*Bu), 31.68 (*t*Bu), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.5 (CH₃).

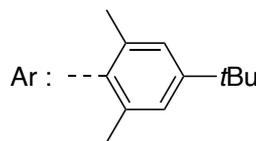
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for $C_{63}H_{64}N_5NiO^+$ ($[M + H^+]$) 964.4381; found 964.4421.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 329 nm (ϵ = 28000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 378 (26000), 404 (28000), 461 (96000), 598 (10000), 654 (19000).

Synthesis of the porphyrin P-Ni-Me:



Chemical Formula: $C_{65}H_{67}N_5NiO$
Exact Mass: 991.4699
Molecular Weight: 992.9784



Following general method IV starting from the Ni(II)-porphyrin **67-H**, (576 mg, 0.59 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (743 mg, 8.83 mmol, 15 eq.) and NaOH (1 g, excess) in a mixture toluene/EtOH (110 mL, 10/1), the reaction afforded the desired porphyrin **P-Ni-Me** (554 mg, 0.558 mmol, 95%) as a green solid.

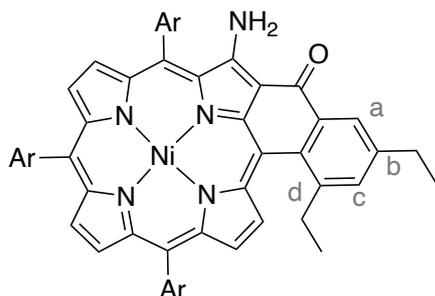
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.71 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (br s, 1H, NH), 8.27 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_a), 8.27 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.11 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.59 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.30 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.19 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.17 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.30 (br s, 1H, NH) 2.54 (s, 3H, CH_{3b}), 2.50 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.46 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.18 (s, 3H, CH_{3d}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.48 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.40 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.39 (s, 3H, CH_{3Ar}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 181.5, 159.5, 152.6, 151.0, 150.9, 144.0, 142.63, 142.58, 142.1, 141.1, 140.8, 140.6, 138.9, 138.37, 138.35, 138.2, 138.1, 137.8, 137.3, 137.1 (CH), 137.03, 136.97, 136.23, 136.21, 135.1, 133.6, 133.5 (CH), 132.9 (CH), 131.7 (CH), 130.7 (CH), 130.0 (CH), 128.6 (CH), 128.4, 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (CH), 124.13 (CH), 124.06 (CH), 121.9, 118.3, 117.2, 111.7, 101.0, 34.9, 34.8, 34.7, 31.74 (tBu), 31.73 (tBu), 31.67 (tBu), 23.6 (CH₃), 22.1 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.1 (CH₃) 21.0 (CH₃).

Elem. Anal. Calc. for C₆₅H₆₇N₅NiO.1/2H₂O: C 77.92, H 6.84, N 6.99; found C 77.93, H 6.80, N 6.81.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 329 nm (ϵ = 29000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 378 (27000), 404 (29000), 461 (98000), 598 (11000), 654 (20000).

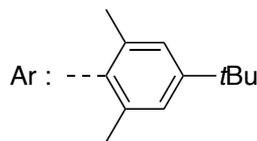
Synthesis of the porphyrin P-Ni-Et:



Chemical Formula: C₆₇H₇₁N₅NiO

Exact Mass: 1019.5012

Molecular Weight: 1021.0324



Following the general method IV starting from the Ni(II)-porphyrin **67-Et** (200 mg, 0.20 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (1.00 g, 11.9 mmol, 60 eq.) and NaOH (1 g, excess) in a mixture toluene/EtOH (50 mL, 10/1) to give the desired porphyrin **P-Ni-Et** (190 mg, 0.20 mmol, 95%) as a green solid.

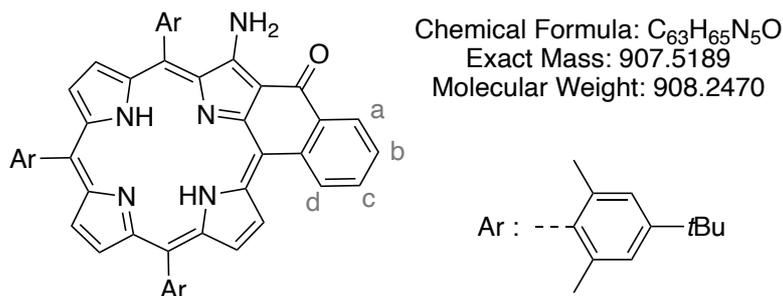
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.71 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.32 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_a), 8.32 (br s, 1H, NH), 8.25 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.17 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.05 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.47 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.42 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.30 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.19 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.16 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.30 (br s, 1H, NH), 2.87 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{2b}), 2.65 – 2.55 (m, 2H, CH_{2d}), 2.52 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.48 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.35 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.30 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{3b}), 1.39 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 0.62 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH_{3d}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 183.2, 151.3, 151.19, 151.16, 145.10, 145.07, 144.58, 144.52, 144.1, 143.1, 142.7, 141.8, 140.9, 138.73, 138.71, 138.51, 138.46, 138.3, 138.24, 138.22, 137.9, 135.96, 135.95, 135.7 (CH), 135.4, 135.2, 135.0, 133.9 (CH), 133.3 (CH), 132.7 (CH), 132.6 (CH), 132.4 (CH), 132.0 (CH), 131.3 (CH), 127.2 (CH), 124.3 (CH), 124.24 (CH), 124.21 (CH), 124.18 (CH), 124.16 (CH), 119.7, 116.6, 107.9, 34.83, 34.81, 34.80, 31.8 (tBu), 31.73 (tBu), 31.68 (tBu), 28.6 (CH₂), 28.1 (CH₂), 22.4 (CH₃), 22.18 (CH₃), 22.16 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.6 (CH₃), 16.6 (CH₃), 15.3 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₁N₅NiO⁺ ([M⁺]) 1019.5007; found 1019.4939.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 329 nm (ε = 29000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 378 (27000), 404 (29000), 461 (100000), 598 (12000), 654 (21000).

Synthesis of the porphyrin P-H₂-H:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **P-Ni-H** (60 mg, 0.062 mmol, 1 eq.) in a mixture H₂SO₄/TFA (6 mL, 1/1), the reaction afforded the desired porphyrin **P-H₂-H** (49 mg, 0.054 mmol, 87%) as a green solid.

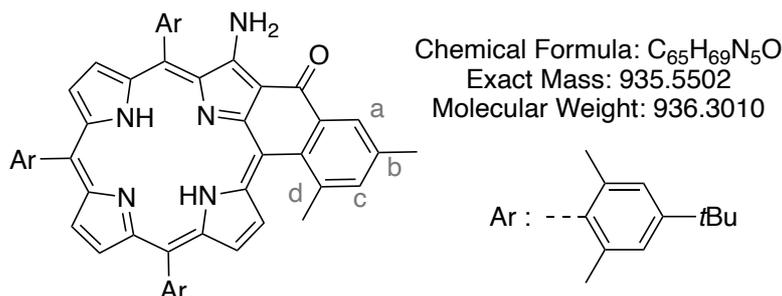
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.37 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.91 (s, 1H, NH), 8.65 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H, H_a), 8.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_d), 8.57 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.38 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.24 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.24 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.82 (ddd, *J* = 7.7, 6.7, 1.5 Hz, 1H, H_c), 7.58 (m, 1H, H_b), 7.56 (s, 2H, H_{Ar}), 7.42 (s, 2H, H_{Ar}), 7.38 (s, 2H, H_{Ar}), 5.58 (s, 1H, NH), 1.95 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.92 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.92 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), -0.68 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.5, 153.0, 151.20, 151.18, 141.2, 138.9, 138.7, 138.3, 137.8, 137.5, 135.9 (CH), 134.8, 131.7 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 124.2 (CH), 124.1 (CH), 35.0, 34.82, 34.79, 31.82 (tBu), 31.78 (tBu), 31.7 (tBu), 22.1 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.4 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₆₃H₆₆N₅O⁺ ([M + H⁺]) 908.5262; found 908.5290.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 321 nm (ε = 31000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 373 (45000), 398 (46000), 470 (100000), 583 (8500), 613 (17600), 652 (5600), 703 (4800).

Synthesis of the porphyrin P-H₂-Me:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **P-Ni-Me** (58 mg, 0.058 mmol, 1 eq.) in a mixture of H₂SO₄/TFA (6 mL, 1/1), the reaction afforded the desired porphyrin **P-H₂-Me** (50 mg, 0.050 mmol, 87%) as a green solid.

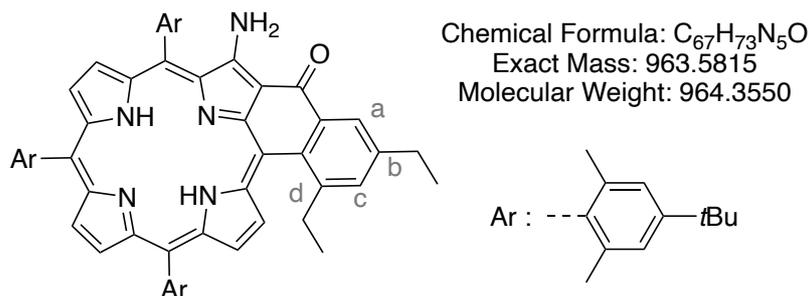
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.84 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.51 (s, 1H, NH), 8.35 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.32 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.28 – 8.24 (m, 2H, H_{pyrr} + H_a), 8.19 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.18 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.62 (s, 1H, H_{Ar}), 7.48 (br s, 2H, H_c + H_{Ar}), 7.43 (s, 1H, H_{Ar}), 7.42 (s, 1H, H_{Ar}), 7.32 (s, 1H, H_{Ar}), 7.30 (s, 1H, H_{Ar}), 5.46 (s, 1H, NH), 2.59 (s, 3H, CH_{3b}), 2.34 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.30 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.28 (s, 3H, CH_{3d}), 2.13 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.73 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.59 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 3H, CH_{3Ar}), -0.23 (br s, 1H, NH), -0.64 (br s, 1H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.8, 160.3, 155.9, 152.8, 151.1, 139.3, 139.2, 139.0, 138.7, 138.6, 138.4, 138.1, 137.6, 137.5, 137.2 (CH), 137.1, 135.6, 134.6, 133.7 (CH), 133.3, 132.1 (CH), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 125.8 (CH), 124.7 (CH), 124.28 (CH), 124.26 (CH), 124.24 (CH), 124.22 (CH), 124.17, 122.5, 118.3, 117.7, 111.9, 104.4, 34.83, 34.81, 31.67 (tBu), 31.65 (tBu), 22.2 (CH₃), 22.13 (CH₃), 22.06 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.24 (CH₃), 21.22 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₆₅H₇₀N₅O⁺ ([M + H⁺]) 936.5575; found 936.5565.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 322 nm (ε = 30000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 374 (44000), 398 (47000), 470 (97000), 583 (8500), 613 (17600), 652 (5600), 703 (4800).

Synthesis of the porphyrin P-H₂-Et:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **P-Ni-Et** (30 mg, 0.03 mmol, 1 eq.) in a mixture H₂SO₄/TFA (6 mL, 1/1), the reaction afforded the desired porphyrin **P-H₂-Et** (27 mg, 0.03 mmol, 93%) as a green solid.

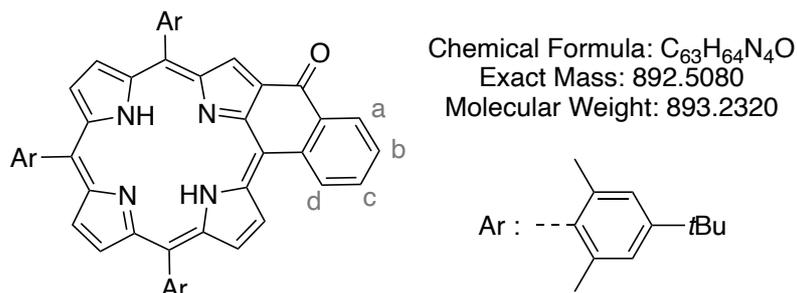
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.85 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.84 (br s, 1H, NH), 8.36 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 – 8.25 (m, 3H, 2H_{pyrr} + H_a), 8.24 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.57 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_c), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.45 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.32 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.90 – 2.85 (m, 2H, CH_{2b}), 2.79 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{2d}), 2.28 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.25 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.74 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.61 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (br s, 21H, CH_{3Ar} + 2*H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.45 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH_{3b}), 0.78 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH_{3d}), -0.23 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_{C} (ppm) = 184.6, 151.4, 151.3, 146.6, 144.6, 140.3, 139.5, 139.3, 138.71, 138.69, 138.4, 137.9, 137.3, 137.2, 136.5, 136.2 (CH), 135.1, 127.2 (CH), 125.1, 124.30 (CH), 124.28 (CH), 124.25 (CH), 124.20 (CH), 124.17 (CH), 120.9, 117.7, 109.7, 34.82, 34.80, 31.79 (tBu), 31.77 (tBu), 28.9 (CH₂), 28.6 (CH₂), 22.4 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 22.08 (CH₃), 22.05 (CH₃), 22.0 (CH₃), 16.9 (CH₃), 15.4 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₄N₅O⁺ ([M + H⁺]) 964.59; found 964.59.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 321 nm (ϵ = 30100 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 373 (43000), 398 (44000), 470 (96000), 583 (8500), 613 (17600), 652 (5600), 703 (4800).

Synthesis of the porphyrin 68-H:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **67-H** (50 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) in a mixture H₂SO₄/TFA (5 mL, 1/1), the reaction afforded the desired free-base porphyrin **68-H** (45 mg, 0.05 mmol, 96%) as a green solid.

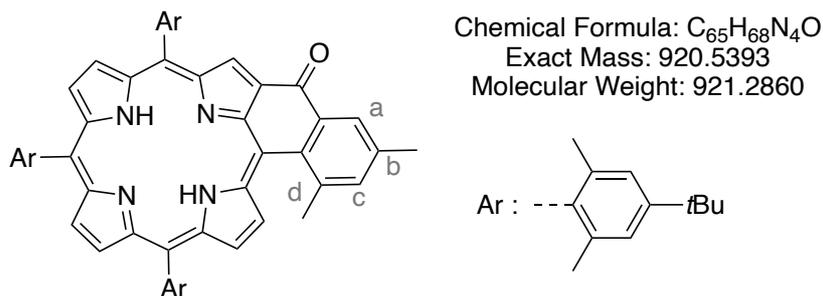
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.30 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 9.07 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.55 – 8.45 (m, 2H, H_a + H_{pyrr}), 8.41 (m, 1H, H_d), 8.39 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.33 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.28 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.76 (m, 1H, H_c), 7.48 (m, 1H, H_b), 7.42 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.39 (br s, 4H, H_{Ar}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.92 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.56 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), -0.36 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 183.4, 150.3, 150.23, 150.18, 141.5, 137.7, 137.53, 137.50, 136.4, 135.9, 135.6, 135.3 (CH), 132.7, 132.2 (CH), 128.4 (CH), 126.4 (CH), 123.7, 123.11 (CH), 123.06 (CH), 123.0 (CH), 120.0, 117.8, 109.0, 34.84, 34.81, 31.80 (tBu), 31.77 (tBu), 22.18 (CH₃), 22.16 (CH₃), 22.15 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₃H₆₅N₄O⁺ ([M + H⁺]) 893.52; found 893.53.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 340 nm (ε = 44000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 402 (56000), 469 (168000), 544 (7500), 589 (9500), 758 (14500).

Synthesis of the porphyrin **68-Me**:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **67-Me** (100 mg, 0.11 mmol, 1 eq.) in a mixture H₂SO₄/TFA (5 mL, 1/1), the reaction afforded the desired free-base porphyrin **68-Me** (94 mg, 0.10 mmol, 95%) as a green solid.

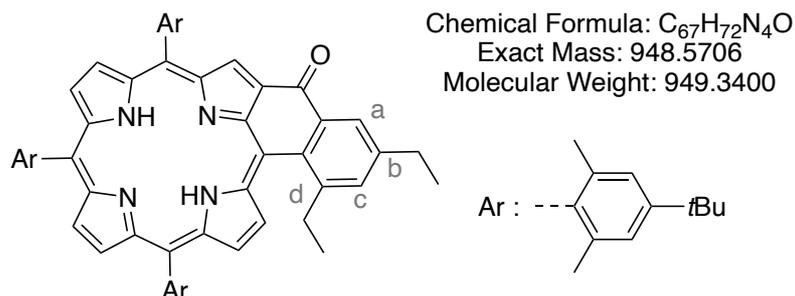
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.87 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.83 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.36 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 – 8.25 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.24 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.22 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_a), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.48 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.44 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.33 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.32 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.53 (s, 3H, CH_{3b}), 2.29 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.27 (s, 3H, CH_{3d}), 2.23 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.75 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.61 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.56 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 27H, H_{tBu}), -0.22 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 183.3, 151.3, 151.23, 151.18, 145.2, 144.6, 144.2, 143.2, 142.8, 141.5, 141.0, 138.8, 138.74, 138.72 (CH), 138.6, 138.5, 138.4, 138.3, 138.2, 138.1, 137.9, 135.97 (CH), 135.95 (CH), 135.4 (CH), 135.1 (CH), 134.9 (CH), 133.6 (CH), 133.3 (CH), 132.8 (CH), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 132.0 (CH), 131.2 (CH), 128.4 (CH), 124.3 (CH), 124.23 (CH), 124.21 (CH), 124.20 (CH), 124.16 (CH), 119.8 (CH), 116.7 (CH), 107.8 (CH), 34.8, 34.7, 31.8 (tBu), 31.74 (tBu), 31.73 (tBu), 23.6 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 22.1 (CH₃), 21.74 (CH₃), 21.71 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.1 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₅H₆₉N₄O⁺ ([M + H⁺]) 921.55; found 921.55.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 346 nm (ϵ = 46000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 398 (62000), 470 (178000), 586 (8700), 650 (11500), 756 (12000).

Synthesis of the porphyrin **68-Et**:



Following the general method V starting from the Ni(II)-porphyrin **67-Et** (111 mg, 0.11 mmol, 1 eq.) in a mixture H₂SO₄/TFA (5 mL, 1/1), the reaction afforded the desired porphyrin **68-Et** (94 mg, 0.10 mmol, 93%) as a green solid.

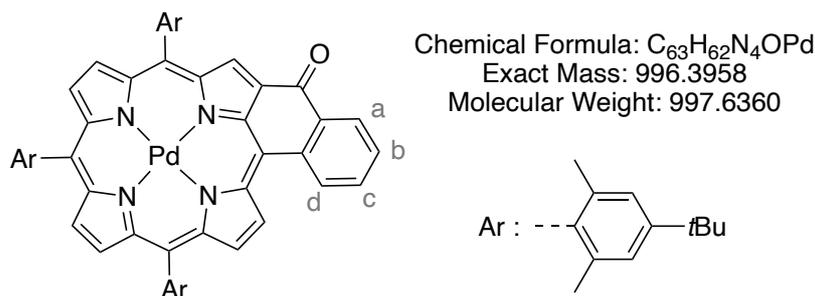
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.85 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.84 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.36 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 – 8.25 (m, 3H, H_{pyrr} + H_a), 8.24 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.57 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.32 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.87 (m, 2H, CH_{2b}), 2.79 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{2d}), 2.28 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.25 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.74 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.61 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.58 – 1.53 (m, 30H, CH_{3Ar} + H_{tBu}), 1.45 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{3b}), 0.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH_{3d}), -0.22 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 184.4, 151.3, 151.2, 146.4, 144.5, 140.2, 139.4, 139.2, 138.60, 138.59, 138.3, 137.8, 137.2, 137.1, 136.4, 136.2 (CH), 135.0, 127.2 (CH), 125.0, 124.20 (CH), 124.17 (CH), 124.15 (CH), 124.09 (CH), 124.06 (CH), 120.8, 117.5, 109.6, 34.72, 34.70, 31.69 (tBu), 31.67 (tBu), 28.8 (CH₂), 28.5 (CH₂), 22.24 (CH₃), 22.18 (CH₃), 22.1 (CH₃), 21.98 (CH₃), 21.95 (CH₃), 21.9 (CH₃), 16.9 (CH₃), 15.3 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₃N₄O⁺ ([M + H⁺]) 949.58; found 949.59.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 345 nm (ε = 39000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 396 (55000), 469 (165000), 583 (7600), 642 (11000), 750 (11600).

Synthesis of the porphyrin 69-H:



Following the general method VI starting from the free-base porphyrin **68-H** (30 mg, 0.034 mmol, 1 eq.), $PdCl_2$ (12 mg, 67 μ mol, 2 eq.) in a mixture benzonitrile/DMF (6 mL, 3/2), the reaction afforded the desired Pd(II)-porphyrin **69-H** (33 mg, 0.034 mmol, 98%) as a green solid.

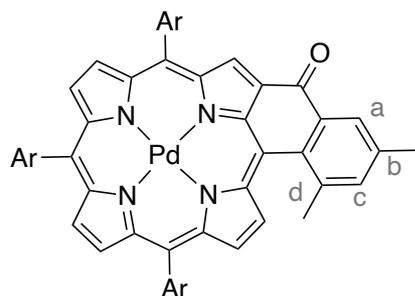
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.33 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 9.08 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.53 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.53 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, H_a), 8.36 – 8.33 (m, 2H, H_{pyrr} + H_d), 8.32 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.76 (td, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, H_c), 7.49 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.5 Hz, 1H, H_b), 7.42 (s, 2H, H_{Ar}), 7.38 (br s, 4H, H_{Ar}), 1.93 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.92 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 183.7, 151.5, 151.4, 143.9, 143.5, 143.0, 142.5, 142.0, 141.8, 140.8, 139.7, 138.7, 138.54, 138.47, 137.7, 137.0, 136.7 (CH), 136.3, 134.1, 133.5, 133.1 (CH), 132.07 (CH), 132.05 (CH), 131.6 (CH), 131.4 (CH), 131.13 (CH), 131.09 (CH), 130.5 (CH), 129.5 (CH), 127.5 (CH), 126.5, 124.27 (CH), 124.25 (CH), 124.2 (CH), 122.3, 119.9, 111.9, 34.83, 34.82, 34.80, 31.80 (tBu), 31.76 (tBu), 22.14 (CH_3), 22.05 (CH_3).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for $C_{63}H_{62}N_4OPd^+$ ($[M^+]$) 996.40; found 996.40.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 322 nm (ϵ = 29000 L.cm $^{-1}$.mol $^{-1}$), 386 (40000), 462 (185000), 639 (33000), 686 (10400).

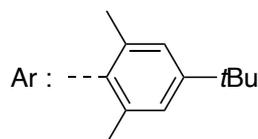
Synthesis of the porphyrin **69-Me**:



Chemical Formula: $C_{65}H_{66}N_4OPd$

Exact Mass: 1024.4271

Molecular Weight: 1025.6900



Following the associated general method using the H_2 -porphyrin **68-Me** (50 mg, 0.056 mmol, 1 eq.), $PdCl_2$ (30 mg, 0.17 mmol, 3 eq.) in a mixture benzonitrile/DMF (10 mL, 3/1), the reaction afforded the desired porphyrin **69-Me** (55 mg, 0.054 mmol, 96%) as a green solid.

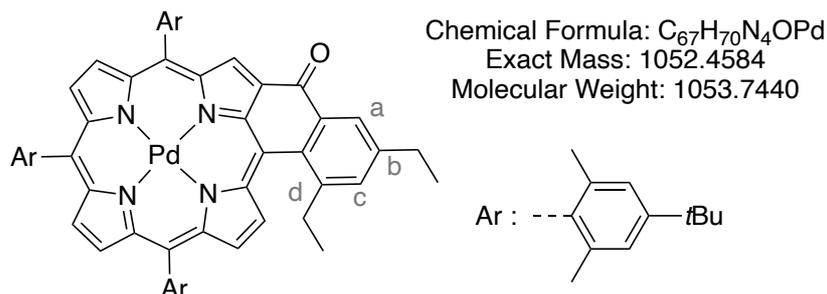
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.93 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.89 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.33 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.26 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.24 – 8.20 (m, 2H, $H_{pyrr} + H_a$), 7.49 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.46 – 7.35 (m, 3H, $H_c + H_{Ar}$), 7.31 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.27 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.53 (s, 3H, CH_{3b}), 2.32 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.27 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.24 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.18 (s, 3H, CH_{3d}), 1.67 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.54 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.51 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.50 (s, 3H, CH_{3Ar}).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 183.7, 151.4, 151.3, 143.8, 143.3, 143.1, 142.1, 141.5, 141.0, 140.5, 140.1, 139.6, 138.96 (CH), 138.95, 138.9, 138.7, 138.41, 138.39, 138.1, 137.5, 136.9, 136.8, 136.2, 135.5, 132.9, 132.2 (CH), 131.9 (CH), 131.13 (CH), 131.06 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 128.4 (CH), 126.3, 124.3 (CH), 124.22 (CH), 124.19 (CH), 122.1, 119.1, 111.6, 34.81, 34.80, 31.79 (tBu), 31.77 (tBu), 24.1 (CH_3), 22.4 (CH_3), 22.31 (CH_3), 22.26 (CH_3), 22.0 (CH_3), 21.8 (CH_3), 21.7 (CH_3), 21.0 (CH_3).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for $C_{65}H_{66}N_4OPd^+$ ($[M^+]$) 1024.43; found 1024.43.

UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 327$ nm ($\epsilon = 34000$ L \cdot cm $^{-1}$ \cdot mol $^{-1}$), 392 (46000), 467 (188000), 636 (21500), 650 (11500), 691 (8900).

Synthesis of the porphyrin **69-Et**:



Following the general method VI starting from the free-base porphyrin **68-H** (50 mg, 0.056 mmol, 1 eq.), PdCl₂ (30 mg, 0.17 mmol, 3 eq.) in a mixture benzonitrile/DMF (10 mL, 3/1), the reaction afforded the desired porphyrin **69-Et** (56 mg, 0.053 mmol, 98%) as a green solid.

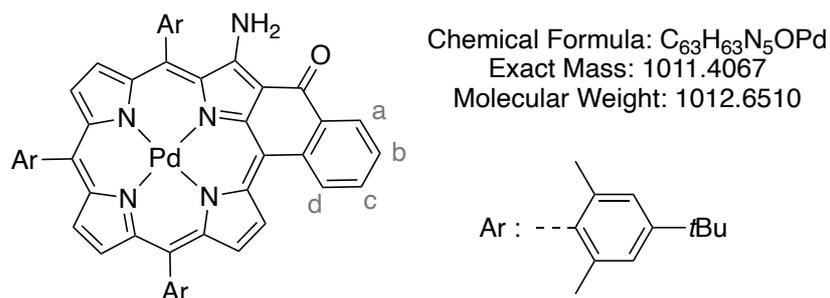
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.94 (s, 1H, H_{pyrr}), 8.88 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.32 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 – 8.28 (m, 3H, H_{pyrr} + H_a), 8.26 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.23 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.55 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_c), 7.50 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.46 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.44 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 2.86 (qd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 2H, CH_{2b}), 2.82 – 2.63 (m, 2H, CH_{2d}), 2.34 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.29 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.18 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.66 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.54 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.48 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.44 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH_{3b}), 0.71 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_{3d}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 183.6, 151.4, 151.31, 151.28, 146.4, 144.6, 143.7, 143.2, 143.1, 142.1, 141.5, 141.2, 140.4, 139.4, 138.91, 138.89, 138.8, 138.5, 138.4, 138.1, 137.5, 137.0, 136.8, 136.3, 136.0 (CH), 135.5, 133.0, 132.5 (CH), 131.9 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 127.2 (CH), 126.3, 124.28 (CH), 124.27 (CH), 124.24 (CH), 124.20 (CH), 124.19, 122.0, 119.0, 111.7, 34.81, 34.80, 31.79 (tBu), 31.77 (tBu), 28.9 (CH₂), 28.6 (CH₂), 22.5 (CH₃), 22.3 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 16.9 (CH₃), 15.4 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₀N₄OPd⁺ ([M⁺]) 1052.46; found 1052.47.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 327 nm ($\epsilon = 33000$ L.cm⁻¹.mol⁻¹), 392 (48000), 467 (188000), 579 (7400) 633 (21500), 650 (11900).

Synthesis of the porphyrin P-Pd-H:



Under argon, a mixture of the Pd(II)-porphyrin **69-H** (20 mg, 0.022 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (56 mg, 0.67 mmol, 30 eq.) and 1 g of NaOH (excess) in a mixture toluene/EtOH (11 mL, 10/1) was refluxed in the dark for 1 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (10 mL) was added to the solution. The organic layer was collected, washed with H₂O (2 x 20 mL) and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and the solvent were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, solid deposit, CH₂Cl₂/cyclohexane 30/70) followed by precipitation from CH₂Cl₂/hexane/MeOH to afford the desired Pd(II)-porphyrin **P-Pd-H** (14 mg, 0.016 mmol, 70%) as a green solid.

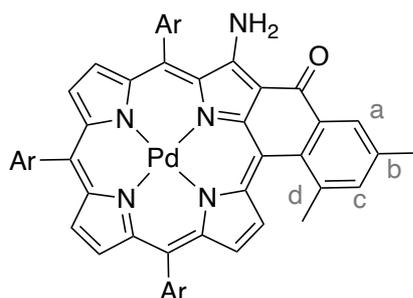
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.38 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.78 (br s, 1H, NH), 8.62 (m, 2H, H_a + H_d), 8.56 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.36 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.35 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.26 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.87 (m, 1H, H_c), 7.63 – 7.61 (m, 3H, H_b + H_{Ar}), 7.46 (s, 2H, H_{Ar}), 7.43 (s, 2H, H_{Ar}), 5.52 (br s, 1H, NH), 1.93 (br s, 12H, CH_{3Ar}), 1.91 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 180.9, 158.7, 153.0, 151.2, 142.0, 141.8, 141.5, 141.2, 140.3, 140.1, 139.7, 138.4, 138.2, 137.8, 137.1, 136.9, 136.1 (CH), 134.2, 133.7, 132.2 (CH), 131.5 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 128.1 (CH), 128.0, 127.0 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 124.2, 124.1 (CH), 124.1 (CH), 120.5, 120.0, 110.4, 105.8, 34.8, 34.6, 34.5, 31.4 (tBu), 31.3 (tBu), 31.3 (tBu), 21.5 (CH₃), 21.4 (CH₃), 21.0 (CH₃).

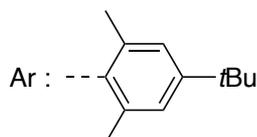
ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for C₆₃H₆₃N₅OPd⁺ ([M⁺]) 1011.4062; found 1011.4097.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 317 nm (ε = 28000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 348 (28000), 405 (32000), 470 (120000), 550 (4800), 591 (11000), 637 (31000).

Synthesis of the porphyrin P-Pd-Me:



Chemical Formula: $C_{65}H_{67}N_5OPd$
Exact Mass: 1039.4380
Molecular Weight: 1040.7050



Under argon, a mixture of the Pd(II)-porphyrin **69-Me** (30 mg, 0.030 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (38 mg, 0.45 mmol, 15 eq.) and NaOH (1 g, excess) in a mixture toluene/EtOH (11 mL, 10/1) was refluxed in the dark for 1 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (10 mL) was added to the solution. The organic layer was collected, washed with H₂O (2 x 20 mL) and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, solid deposit, CH₂Cl₂/cyclohexane 30/70) followed by precipitation from CH₂Cl₂/hexane/MeOH to afford the desired Pd(II)-porphyrin **P-Pd-Me** (20 mg, 0.019 mmol, 64%) as a green solid.

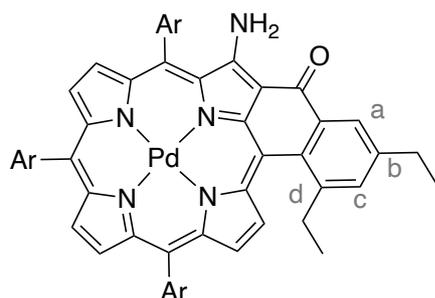
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.84 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.46 (br s, 1H, NH), 8.36 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.35 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_a), 8.31 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.25 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.15 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.62 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.46 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.43 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.40 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.43 (s, 1H, NH), 2.58 (s, 3H, CH_{3b}), 2.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.36 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.28 (s, 3H, CH_{3d}), 2.20 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.62 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.46 (s, 6H, CH_{3Ar}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 181.7, 158.3, 152.8, 151.10, 151.06, 142.3, 142.2, 142.1, 141.3, 140.6, 139.9, 139.6, 139.0, 138.9, 138.7, 138.39, 138.35, 138.34, 138.31, 137.7, 137.23, 137.18 (CH), 137.1, 137.0, 135.4, 134.4, 131.6 (CH), 131.5 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 127.7, 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 124.13 (CH), 124.11 (CH), 124.09, 124.05 (CH), 120.0, 119.6, 110.6, 104.9, 35.0, 34.78, 34.77, 31.79 (tBu), 31.77 (tBu), 31.7 (tBu), 24.3 (CH₃), 22.3 (CH₃), 22.1 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21.1 (CH₃).

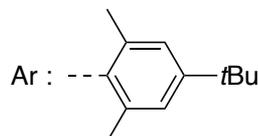
ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₆₅H₆₇N₅OPd⁺ ([M⁺]) 1039.44; found 1039.44.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 325 nm (ϵ = 28000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 374 (26000), 399 (28000), 474 (105000), 549 (4400), 595 (8800), 640 (21000)

Synthesis of the porphyrin P-Pd-Et:



Chemical Formula: C₆₇H₇₁N₅OPd
Exact Mass: 1067.4693
Molecular Weight: 1068.7590



Under argon, a mixture of the Pd(II)-porphyrin **69-Et** (50 mg, 0.05 mmol, 1 eq.), 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (63 mg, 0.075 mmol, 15 eq.) and NaOH (1 g, excess) in a mixture toluene/EtOH (11 mL, 10/1) was refluxed in the dark for 1 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (10 mL) was added to the solution. The organic layer was separated, washed with H₂O (2 x 20 mL) and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, solid deposit, CH₂Cl₂/cyclohexane 30/70) followed by precipitation from CH₂Cl₂/hexane/MeOH to afford the desired Pd(II)-porphyrin **P-Pd-Et** (30 mg, 0.019 mmol, 59%) as a green solid.

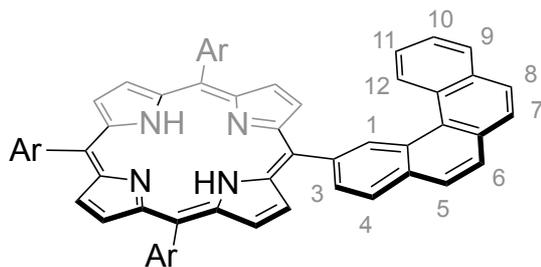
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.85 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.50 (br s, 1H, NH), 8.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_a), 8.34 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.27 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.25 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.15 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.62 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.57 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_c), 7.50 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.44 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.47 (br s, 1H, NH), 2.96 – 2.89 (m, 2H, CH_{2b}), 2.88 – 2.70 (m, 2H, CH_{2d}), 2.39 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.38 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.20 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.62 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{3b}), 0.66 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH_{3d}).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25 °C): δ_C (ppm) = 181.7, 158.3, 152.8, 151.11, 151.06, 145.6, 143.6, 142.5, 142.13, 142.08, 141.2, 140.5, 139.8, 139.5, 138.9, 138.7, 138.43, 138.39, 138.3, 137.7, 137.6, 137.3, 137.1, 135.5, 134.4, 134.2 (CH), 131.9 (CH), 131.4 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 127.7, 126.2 (CH), 125.8 (CH), 124.6 (CH), 124.14 (CH), 124.06 (CH), 124.0 (CH), 120.0, 119.5, 110.7, 105.0, 34.98, 34.79, 34.78, 31.80 (tBu), 31.78 (tBu), 31.73 (tBu), 29.1 (CH₂), 28.8 (CH₂), 22.4 (CH₃), 22.2 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.1 (CH₃), 16.9 (CH₃), 15.5 (CH₃).

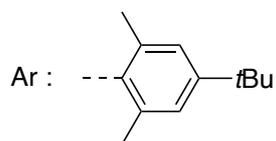
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for C₆₇H₇₁N₅OPd⁺ ([M⁺]) 1067.4710; found 1067.4736.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 326 nm (ε = 38000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 380 (34000), 409 (36000), 473 (120000), 590 (16000), 638 (32000).

Synthesis of 92



Chemical Formula: C₇₄H₇₂N₄
Exact Mass: 1016.5757
Molecular Weight: 1017.4180



Following the general method I and starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (844 mg, 4.44 mmol, 3.0 eq.), the aldehyde **89** (379 mg, 1.48 mmol, 1 eq.), pyrrole (0.41 mL, 5.91 mmol, 4 eq.) and *p*-chloranil (1.09 g, 4.44 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (115 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **92** (192 mg, 0.19 mmol, 13%) as a purple solid.

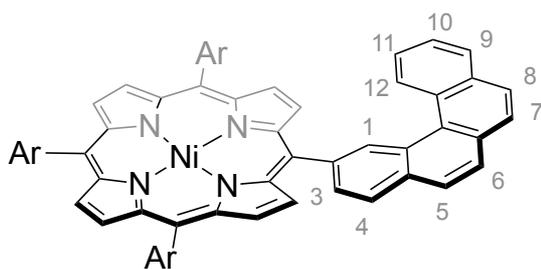
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_H (ppm) = δ 9.94 (dd, *J* = 1.7, 0.9 Hz, 1H, H₁), 9.20 – 9.16 (dd, *J* = 8.6, 1.1 Hz, 1H, H₁₂), 8.85 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.71 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.65 (br s, 4H, H_{pyrr}), 8.61 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H, H₃), 8.40 (dd, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1H, H₄), 8.30 – 8.21 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₅), 8.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₆), 7.98 – 7.94 (m, 2H, H₇ + H₈), 7.94 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H₉), 7.49 – 7.44 (m, 6H, H_{Ar}), 7.39 (ddd, *J* = 8.0, 7.0, 1.1 Hz, 1H, H₁₀), 7.18 (ddd, *J* = 8.6, 7.0, 1.4 Hz, 1H, H₁₁), 1.99 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.91 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.92 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.60 (s, 9H, H_{tBu}), 1.58 (br s, 18H, H_{tBu}), -2.36 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 151.1, 140.4, 140.2, 139.2, 139.13, 139.05, 139.0, 138.4, 138.3, 134.2 (CH), 133.7, 132.9, 132.2 (CH), 132.0, 130.5, 129.0, 128.6 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.5, 126.4 (CH), 126.0 (CH), 124.08 (CH), 124.05 (CH), 124.03, (CH) 119.3, 118.4, 118.2, 34.8, 31.9 (*t*Bu), 22.38 (CH₃), 22.25 (CH₃), 22.23 (CH₃), 22.15 (CH₃).

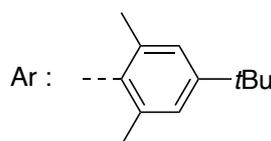
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + H⁺]) 1017.5830; found 1017.5817.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 420 nm (ε = 290000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 516 (33500), 551 (13500), 592 (10000), 647 (7000).

Synthesis of 93



Chemical Formula: C₇₄H₇₀N₄Ni
Exact Mass: 1072.4954
Molecular Weight: 1074.0954



Following the general method II and starting from the porphyrin **92** (185 mg, 0.18 mmol, 1 eq.) and Ni(acac)₂ (234 mg, 0.91 mmol, 5 eq.), the reaction afforded the desired porphyrin **93** (195 mg, 0.18 mmol, quant.) as a red solid.

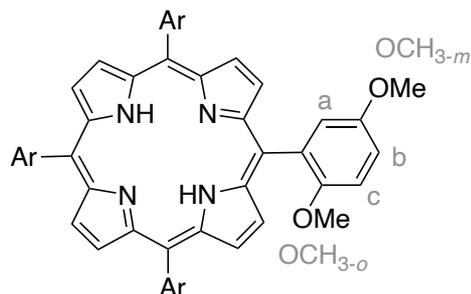
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_{H} (ppm) = 9.82 (d, J = 1.6, 1H, H₁), 9.20 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₁₂), 8.82 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.65 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.61 (br s, 4H, H_{pyrr}), 8.47 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H, H₃), 8.36 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₄), 8.22 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₅), 8.06 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₆), 8.03 – 7.93 (m, 3H, H₇ + H₈ + H₉), 7.48 – 7.44 (m, 1H, H₁₀), 7.42 (br s, 6H, H_{Ar}), 7.37 – 7.30 (m, 1H, H₁₁), 2.04 – 1.80 (m, 18H, CH_{3Ar}), 1.59 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (br s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 151.01, 150.99, 143.0, 142.72, 142.70, 142.6, 139.4, 138.7, 137.4, 137.3, 133.6, 133.1 (CH), 132.9, 132.4 (CH), 131.9, 131.7 (CH), 131.4 (CH), 130.4, 129.2 (CH), 129.1, 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.71 (CH), 127.66 (CH), 127.64, 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.0 (CH), 124.1 (CH), 118.6, 117.5, 117.2, 34.8, 31.8 (tBu), 22.1 (CH₃), 22.0 (CH₃).

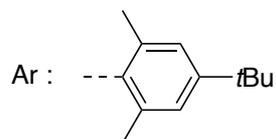
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + H⁺]) 1072.4948; found 1072.4919.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 265000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 530 (32000), 562 (6500).

Synthesis of the porphyrin **94**



Chemical Formula: C₆₄H₇₀N₄O₂
Exact Mass: 926.5499
Molecular Weight: 927.2900



Following the general method I and starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (1.72 g, 9.03 mmol, 3 eq.), 2,5-dimethoxybenzaldehyde (500 mg, 3.01 mmol, 1 eq.), pyrrole (0.84 mL, 12.04 mmol, 4 eq.), BF₃·OEt₂ (0.28 mL, 5.7 mM) and *p*-chloranil (2.22 g, 9.03 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (390 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **94** (320 mg, 0.35 mmol, 11%) as a purple solid.

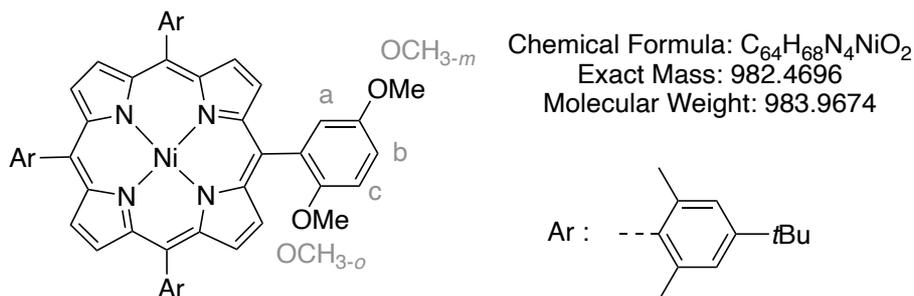
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.74 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.64 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.60 (br s, 4H, H_{pyrr}), 7.61 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H_a), 7.43 (br s, 6H, H_{Ar}), 7.33 – 7.21 (m, 2H, H_b + H_c), 3.93 (s, 3H, OCH_{3-m}), 3.51 (s, 3H, OCH_{3-o}), 1.91 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.89 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.88 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.60 – 1.50 (m, 27H, H_{tBu}), -2.51 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 157.4, 154.4, 152.5, 151.0, 139.15, 139.08, 139.0, 138.5, 138.4 (CH), 132.3, 127.0, 124.01, 123.98 (CH), 121.7 (CH), 118.2, 118.1, 118.0, 114.81 (CH), 114.79, 112.5 (CH), 56.8 (OCH₃), 56.1 (OCH₃), 34.8, 31.9 (tBu), 22.21 (CH₃), 22.18 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 927.5572; found 927.5566.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 418 nm (ε = 188000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 514 (10000), 548 (3200), 593 (2900), 647 (1800).

Synthesis of the porphyrin **95**



Following the general method II and starting from the porphyrin **94** (320 mg, 0.35 mmol, 1 eq.) and Ni(acac)₂ (440 mg, 1.73 mmol, 5 eq.) in toluene (100 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **95** (344 mg, 1.57 mmol, quant.) as a red solid.

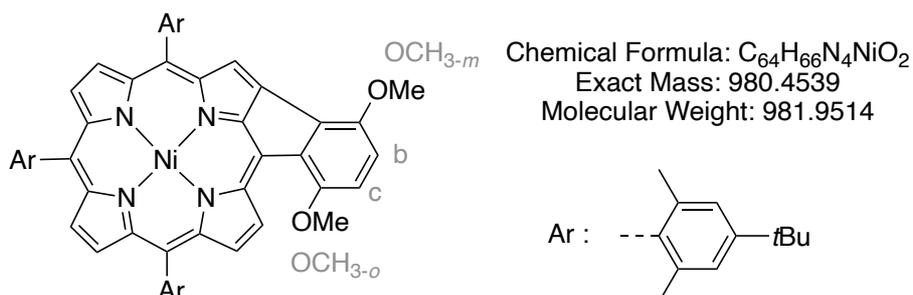
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.67 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.56 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.55 – 8.52 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.45 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H_a), 7.24 (dd, *J* = 9.0, 3.0 Hz, 1H, H_b), 7.20 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H_c), 3.87 (s, 3H, OCH_{3-m}), 3.59 (s, 3H, OCH_{3-o}), 1.90 – 1.80 (m, 18H, CH_{3Ar}), 1.54 (br s, 27H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 156.8, 153.7, 152.5, 150.91, 150.89, 142.9, 142.6, 142.5, 142.4, 141.4, 138.74, 138.71, 138.6, 137.5, 137.4, 132.0 (CH), 131.5 (CH), 131.4 (CH), 131.3 (CH), 131.0, 127.0 (CH), 125.1 (CH), 124.0 (CH), 123.97 (CH), 121.0 (CH), 117.22, 117.18, 114.9 (CH), 114.1, 112.2 (CH), 56.6 (OCH₃), 56.0 (OCH₃), 34.83, 34.80, 31.8 (tBu), 22.04 (CH₃), 22.02 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.1 (CH₃), 20.7 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 982.4690; found 982.4695.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 419 nm (ε = 140000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 527 (13000), 565 (3500).

Synthesis of the porphyrin P-[1]-OMe



A solution of **95** (60 mg, 61 μ mol, 1 eq.) in chlorobenzene (3 mL) was degassed by argon bubbling for 30 minutes. In a second flask, anhydrous FeCl₃ (100 mg, 0.61 mmol, 10 eq.) was dissolved in MeNO₂ (1 mL) and degassed by argon bubbling for 30 minutes. The iron chloride solution was cannulated to the porphyrin solution and the resulting mixture instantly turned to dark green upon addition. The solution was heated for 4 h at 50 °C while maintaining the argon bubbling. The solution was allowed to cool to room temperature and NEt₃ (5 mL) and MeOH (5 mL) were added. The solvents were removed under reduced pressure and CH₂Cl₂ (50 mL) and H₂O (50 mL) were added. The organic layer was collected, washed thrice with H₂O (3 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1/1) to afford the desired product **P-[1]-OMe** (35 mg, 35.6 μ mol, 58%) as a green solid.

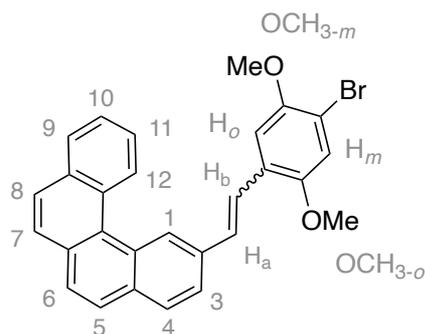
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.76 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.37 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.15 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.09 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06 (br s, 2H, H_{pyrr}), 7.69 (s, 1H, H_{pyrr}), 7.35 (s, 2H, H_{Ar}), 7.35 (s, 2H, H_{Ar}), 7.33 (s, 2H, H_{Ar}), 6.76 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H_c), 6.62 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H_b), 4.13 (s, 3H, OCH_{3-o}), 3.99 (s, 3H, OCH_{3-m}), 1.98 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.91 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.54 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 153.9, 150.94, 150.89, 150.87, 150.81, 150.6, 146.1, 145.8, 145.4, 144.8, 144.0, 143.4, 143.2, 143.0, 138.6, 138.4, 138.3, 137.6, 137.0, 136.9, 136.1, 132.8 (CH), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 130.5 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 126.9, 124.0 (CH), 122.8 (CH), 122.2, 121.0, 117.2, 116.4 (CH), 113.7 (CH), 112.5, 56.4 (OCH₃), 56.1 (OCH₃), 34.74, 34.72, 31.79 (tBu), 31.76 (tBu), 22.0 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 980.4534; found 980.4527.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 424 nm (ϵ = 50000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 473 (75000), 570 (6700), 618 (5400), 645 (1000).

Synthesis of the 2-(4-bromo-2,5-dimethoxystyryl)benzo[c]phenanthrene **100**



Chemical Formula: C₂₈H₂₁BrO₂

Exact Mass: 468.0725

Molecular Weight: 469.3780

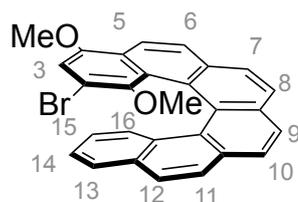
Under argon, NaH (60% in mineral oil) (220 mg, 5.49 mmol, 1.1 eq.) was added to a solution of diethyl 4-bromo-2,5-dimethoxybenzylphosphonate **99** (2.02 g, 5.49 mmol, 1.1 eq.) in freshly distilled THF (50 mL). After 15 min of stirring at room temperature, a solution of benzo[c]phenanthrene-2-carbaldehyde **89** (1.28 g, 4.99 mmol, 1.0 eq.) in freshly distilled THF (30 mL) was added dropwise and the resulting solution was heated at 50 °C for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (50 mL) was added. The solvents were evaporated under reduced pressure and the resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL). The resulting solution was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL), dried over MgSO₄, and filtered. Subsequent purification of the crude product by column chromatography afforded the desired product **100** as a yellow solid (2.23 mg, 4.74 mmol, 95%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.17 (dd, *J* = 8.5, 1.1 Hz, 1H, H₁₂), 9.15 (br s, 1H, H₁), 8.04 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H H₉), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H₄), 7.96 – 7.87 (m, 3H, H₃ + 2*H₅₋₈), 7.85 – 7.80 (m, 2H, H₅₋₈), 7.74 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.65 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 1H, H₁₀), 7.61 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H, H_b), 7.38 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H, H_a), 7.24 (s, 1H, H_o), 7.14 (s, 1H, H_m), 3.97 (s, 3H, OCH_{3-m}), 3.89 (s, 3H, OCH_{3-o}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 151.6, 150.4, 135.6, 133.7, 133.2, 131.5, 130.8, 130.5, 130.2 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.52 (CH), 127.49, 127.3 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.5, 126.3 (CH), 126.0 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 116.8 (CH), 111.2, 109.9 (CH), 57.2 (OCH₃), 56.6 (OCH₃).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for ([M+K⁺]) 507.0357; found 507.0329.

Synthesis of the 2-bromo-1,4-dimethoxyhexahelicene (\pm) **101**



Chemical Formula: $C_{28}H_{19}BrO_2$
Exact Mass: 466.0568
Molecular Weight: 467.3620

A solution of 2-(4-bromo-2,5-dimethoxystyryl)benzo[c]phenanthrene **100** (1.12 g, 2.56 mmol, 1 eq.) and iodine (\approx 0.015 eq.) in cyclohexane (400 mL) was irradiated in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150 W) for 10 h. Sodium thiosulfate (5 g) was added and the solution was stirred overnight. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 40/60) to afford **101** as a yellow solid (580 mg, 1.24 mmol, 52%).

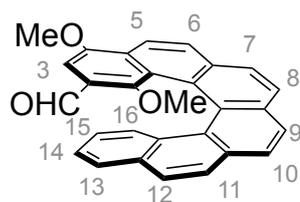
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.39 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_5), 8.10 – 7.87 (m, 7H, $H_6 + H_7 + H_8 + H_9 + H_{10} + H_{11} + H_{12}$), 7.81 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H_{13}), 7.28 – 7.20 (ddd, J = 8.0, 6.8, 1.1 Hz, 1H, H_{14}), 7.07 (dd, J = 8.5, 1.1 Hz, 1H, H_{16}), 6.87 (s, 1H, H_3), 6.60 (ddd, J = 8.5, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H_{15}), 4.02 (s, 3H, OCH_{3out}), 2.08 (s, 3H, OCH_{3in}).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 151.9, 147.8, 132.6, 132.19, 132.17, 130.8, 129.12, 129.09, 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.6, 125.33 (CH), 125.29 (CH), 124.7, 124.1, 123.7, 123.3 (CH), 121.4 (CH), 114.4, 109.9 (CH), 58.4 (OCH_3), 56.4 (OCH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M+Na^+]$) 489.0461; found 489.0465.

Crystal data: From $CHCl_3$, $C_{28}H_{19}BrO_2$, $M = 467.34$ g.mol $^{-1}$, monoclinic space group P 21/c, $a = 14.6897$ (5) Å, $b = 14.0457$ (6) Å, $c = 20.6528$ (7) Å, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 104.4410^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 4126.6$ (3) Å 3 , $Z = 8$, $T = 120$ K, $MoK\alpha = 0.71073$, $2.43 < \theta < 27.89$, 31304 reflections measured, $R_1 = 2.94\%$, $wR_2 = 7.6\%$, $GoF = 1.00626$.

Synthesis of the 2-formyl-1,4-dimethoxyhexahelicene (\pm) **102**



Chemical Formula: $C_{29}H_{20}O_3$
Exact Mass: 416.1412
Molecular Weight: 416.4760

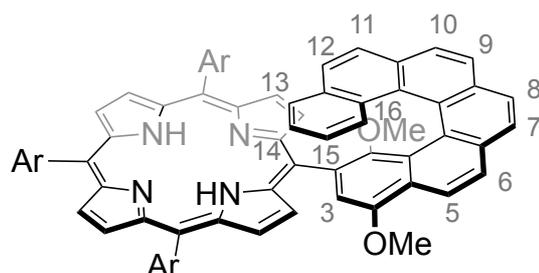
Under argon at $-78\text{ }^\circ\text{C}$, a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.74 mL, 1.18 mmol, 1.1 eq.) was added to a solution of 2-bromo-1,4-dimethoxyhexahelicene (\pm) **101** (500 mg, 1.07 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (20 mL). After 1 h of stirring at this temperature, dry DMF (0.3 mL, 3.2 mmol, 3 eq.) was added, the solution was allowed to warm to room temperature and H_2O (10 mL) was added. The solution was concentrated under reduced pressure and CH_2Cl_2 (20 mL) was added. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (5 x 30 mL), dried over $MgSO_4$, filtered, and the solvents were removed under reduced pressure. The crude solid was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 40/60) to give **102** as a yellow solid (355 mg, 0.85 mmol, 79%).

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ_H (ppm) = 9.63 (s, 1H, CHO), 8.46 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H_5), 8.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_9), 8.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H_6), 8.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{10}), 8.03 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{7-8}), 7.99 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{7-8}), 7.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{11}), 7.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{12}), 7.75 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H, H_{13}), 7.11 (ddd, $J = 8.0, 6.9, 1.2$ Hz, 1H, H_{14}), 7.06 (s, 1H, H_3), 7.02 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H, H_{16}), 6.55 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 1.4$ Hz, 1H, H_{15}), 4.07 (s, 3H, OCH_{3-out}), 2.15 (s, 3H, OCH_{3-in}).

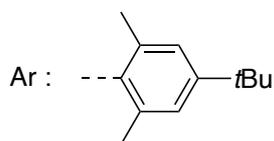
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 190.1 (CH), 156.9, 152.0, 132.7, 132.2, 131.9, 130.7, 129.5 (CH), 129.4, 129.1, 129.0, 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 126.51 (CH), 126.48 (CH), 126.0 (CH), 125.6 (CH), 125.5, 125.4 (CH), 125.0, 124.5, 124.4, 123.6 (CH), 121.5 (CH), 100.9 (CH), 60.9 (OCH_3), 56.3 (OCH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M+K^+]$) 455.1044; found 455.1041.

Synthesis of the porphyrin **103**



Chemical Formula: $C_{84}H_{80}N_4O_2$
Exact Mass: 1176.63
Molecular Weight: 1177.59



Following the general method I and starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (137 mg, 0.72 mmol, 3 eq.), **102** (100 mg, 0.24 mmol, 1 eq.), pyrrole (67 μ L, 0.96 mmol, 4 eq.), $BF_3 \cdot OEt_2$ (25 μ L, 5.7 mM) and *p*-chloranil (177 mg, 0.72 mmol, 3 eq.) in $CHCl_3$ (50 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **103** (25 mg, 0.24 mmol, 9%) as a purple solid.

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.81 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H_5), 8.62 – 8.57 (m, 3H, H_{pyrr}), 8.53 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.50 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.29 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.20 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H_6), 8.10 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_9), 8.05 – 8.02 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{10}), 7.87 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H_{13}), 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_8), 7.70 – 7.61 (m, 4H, H_{Ar} + H_{14} + H_{16} + H_7), 7.56 (s, 1H, H_3) 7.52 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.42 – 7.35 (m, 4H, 2* H_{Ar} + H_{11} + H_{12}), 7.30 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, J = 4.7 Hz, H_{pyrr}) 7.17 (ddd, J = 8.4, 6.7, 1.4 Hz, 1H, H_{15}), 4.08 (s, 3H, OCH_{3out}), 2.14 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.94 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.88 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.81 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.79 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.69 (s, 9H, H_{tBu}), 1.62 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.36 (s, 3H, OCH_{3in}), -2.74 (s, 2H, NH).

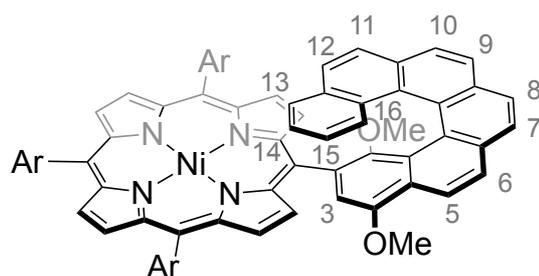
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 151.4, 151.2, 151.0, 150.9, 149.2, 139.3, 139.2, 139.1, 139.00, 139.95, 138.8, 138.6, 138.4, 138.3, 132.7, 132.33, 132.31, 132.2, 131.4, 129.7, 129.1 (CH), 128.6, 127.52 (CH), 127.48 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 126.5, 126.4 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 125.4, 125.33, 125.26, 125.1, 124.74 (CH), 124.67 (CH), 124.1 (CH), 124.03 (CH), 123.98 (CH), 123.94 (CH), 123.91 (CH), 123.88 (CH), 122.2 (CH), 117.82, 117.80, 117.7, 115.9, 112.7 (CH), 58.0 (OCH_3), 56.4 (OCH_3), 35.0, 34.8, 34.7, 32.0 (*t*Bu), 31.84 (*t*Bu), 31.77 (*t*Bu), 22.4 (CH_3), 22.3 (CH_3), 22.24 (CH_3), 22.18 (CH_3), 22.16 (CH_3), 21.9 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M+H]^+$) 1177.6354; found 1177.6405.

UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 421 nm (ϵ = 211000 $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$), 519 (13400), 552 (4700), 593 (4600), 647 (2900).

Crystal data: From CH_2Cl_2 -MeOH, $C_{84}H_{80}N_4O_2$, M = 1177.52 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinic space group P 21/c, a = 13.2857 (5) Å, b = 15.5135 (6) Å, c = 35.8022 (15) Å, α = 90.0°, β = 95.347°, γ = 90.0°, V = 7347.0 (5) Å³, Z = 4, T = 120 K, $CuK\alpha$ = 1.54178, $2.48 < \theta < 66.33$, 86405 reflections measured, R_1 = 6.49%, wR_2 = 23.2%, GoF = 1.21705.

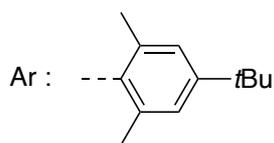
Synthesis of the porphyrin **104**



Chemical Formula: C₈₄H₇₈N₄NiO₂

Exact Mass: 1232.5478

Molecular Weight: 1234.2674



Following the general method II and starting from the free-base porphyrin **103** (20 mg, 17 μmol , 1 eq.) and Ni(acac)₂ (22 mg, 85 μmol , 5 eq.) in toluene (20 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **104** (21 mg, 17 μmol , quant.) as a red solid.

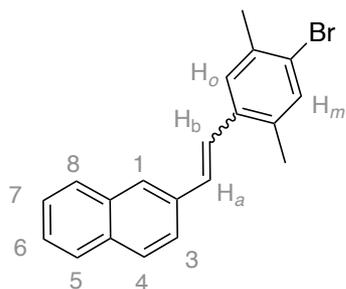
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.68 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₅), 8.48 – 8.42 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.38 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.34 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.16 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₆), 7.99 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.93 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.81 – 7.69 (m, 3H, 2*H₇₋₁₂ + H₁₃), 7.61 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.55 – 7.50 (m, 2H, H_{Ar} + H₁₄), 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₁₆), 7.46 (s, 1H, H₃), 7.40 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.35 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.32 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.31 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.21 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.17 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.12 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.01 (ddd, J = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 4.00 (s, 3H, OCH_{3out}), 2.21 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.00 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.71 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.56 (s, 12H, CH_{3Ar} + H_{tBu}), 1.52 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.51 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.45 (s, 9H, H_{tBu}), 1.39 (s, 9H, H_{tBu}), 1.31 (s, 3H, OCH_{3in}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 151.0, 150.9, 150.8, 149.3, 143.1, 142.6, 142.5, 142.44, 142.42, 142.37, 142.0, 138.82, 138.79, 138.62, 138.60, 138.4, 137.7, 137.5, 137.4, 134.2 (CH), 132.7, 132.31, 132.29, 131.43 (CH), 131.39 (CH), 131.20 (CH), 131.18 (CH), 131.11 (CH), 131.09, 131.0 (CH), 130.4 (CH), 129.5, 128.8 (CH), 128.7, 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 125.4, 125.3, 125.2, 125.0 (CH), 124.9, 124.5 (CH), 124.05 (CH), 123.97 (CH), 123.94 (CH), 123.87 (CH), 122.1 (CH), 117.07, 117.04, 115.4, 112.9 (CH), 58.3 (OCH₃), 56.4 (OCH₃), 34.9, 34.74, 34.71, 31.9 (tBu), 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.81 (CH₃), 21.78 (CH₃), 21.7 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1233.5551; found 1233.5568.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 418 nm (ϵ = 182000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 515 (9900), 548 (3000), 591 (3000), 646 (1800).

Synthesis of the stilbene **110**



Chemical Formula: C₂₀H₁₇Br
Exact Mass: 336.0514
Molecular Weight: 337.2600

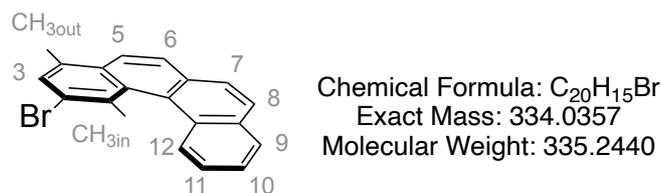
Under argon, NaH (60% in mineral oil) (237 mg, 5.92 mmol, 1.1 eq.) was added to a solution of diethyl 4-bromo-2,5-dimethylbenzylphosphonate **99** (2.02 g, 5.49 mmol, 1.1 eq.) in freshly distilled THF (50 mL). After 15 min of stirring at room temperature, a solution of 2-naphthaldehyde **84** (0.84 g, 5.38 mmol, 1.0 eq.) in freshly distilled THF (30 mL) was added dropwise. The resulting solution was heated at 50 °C for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (50 mL) was added. The solution was concentrated under reduced pressure. The resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and the solution was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL), dried over MgSO₄, and filtered. Subsequent purification of the crude product by column chromatography afforded the desired product **110** as a yellow solid (1.68 g, 4.98 mmol, 93%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 7.87 – 7.81 (m, 4H, H₁+ H₄+ H₅+ H₈), 7.74 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1H, H₃), 7.54 – 7.42 (m, 3H, H_o+ H₆+ H₇), 7.38 (s, 1H, H_m), 7.34 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H, H_a), 7.16 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H, H_b), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 135.7, 135.5, 135.2, 135.1, 134.0 (CH), 133.8, 133.2, 130.5 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 126.9 (CH), 126.6 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 123.9, 123.6 (CH), 22.6 (CH₃), 19.3 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 336.0333; found 336.0349.

Synthesis of the helicene **111**



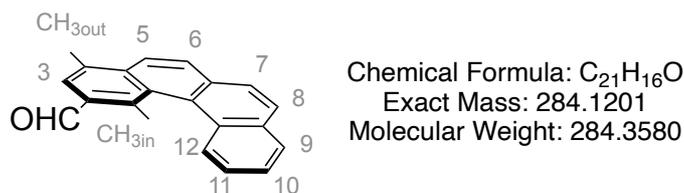
A solution of **110** (1.6 g, 4.74 mmol, 1 eq.) and iodine (\approx 0.015 eq.) in cyclohexane (400 mL) was irradiated in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150 W) for 10 h. Sodium thiosulfate (5 g) was added and the solution was stirred overnight. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60) to afford **111** as a yellow solid (969 mg, 2.89 mmol, 61%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.04 – 8.00 (m, 1H, H₁₂), 8.00 – 7.94 (m, 3H, H₅ + H_{7,8} + H₉), 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₆), 7.80 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H_{7,8}), 7.73 (s, 1H, H₃), 7.57 – 7.53 (m, 2H, H₁₀ + H₁₁), 2.77 (s, 3H, CH₃_{out}), 2.37 (s, 3H, CH₃_{in}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 133.2, 133.0, 132.1, 131.93, 131.90, 131.2, 131.1 (CH), 130.7, 129.8 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.2, 126.2 (CH), 125.81 (CH), 125.79, 125.7 (CH), 125.6 (CH), 123.3 (CH), 26.9 (CH₃), 19.4 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 334.0352; found 334.0354.

Synthesis of the helicene **112**



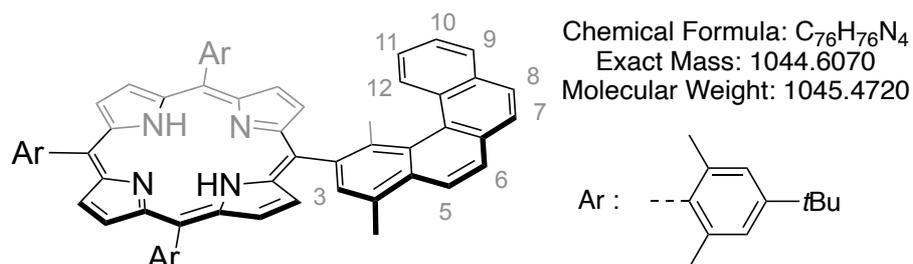
Under argon at -78 °C, a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.21 mL, 1.94 mmol, 1.3 eq.) was added to a solution of **111** (500 mg, 1.49 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (15 mL). After 1 h of stirring at this temperature, dry DMF (0.35 mL, 4.47 mmol, 3 eq.) was added, the solution was allowed to warm to room temperature and H₂O (10 mL) was added. The solution was concentrated under reduced pressure and CH₂Cl₂ (20 mL) was added. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (5 x 30 mL), dried over MgSO₄, filtered, and the solvents were removed under reduced pressure. The desired compound was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60) to give **112** as a yellow solid (295 mg, 1.04 mmol, 70%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) 10.65 (s, 1H, CHO), 8.06 – 7.93 (m, 5H, H₃ + H₅ + H_{7,8} + H₉ + H₁₂), 7.88 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₆), 7.85 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{7,8}), 7.63 – 7.51 (m, 2H, H₁₀ + H₁₁), 2.80 (s, 3H, CH_{3out}), 2.62 (s, 3H, CH_{3in}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 193.0 (CH), 138.5, 136.1, 132.23, 132.16, 132.1, 131.7, 130.6, 130.5, 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 127.83, 127.79 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 125.81 (CH), 125.79 (CH), 123.1 (CH), 21.8 (CH₃), 19.6 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺])285.1274; found 285.1274.

Synthesis of the porphyrin **113**



Following the general method I and starting from 2,6-dimethyl-4-*tert*-butylbenzaldehyde **A** (253 mg, 1.33 mmol, 3 eq.), **112** (126 mg, 0.44 mmol, 1 eq.), pyrrole (123 μ L, 1.77 mmol, 4 eq.), BF₃·OEt₂ (0.55 mL, 5.7 mM) and *p*-chloranil (327 mg, 1.33 mmol, 3 eq.) in CHCl₃ (100 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **113** (43 mg, 41 μ mol, 9%) as a purple solid.

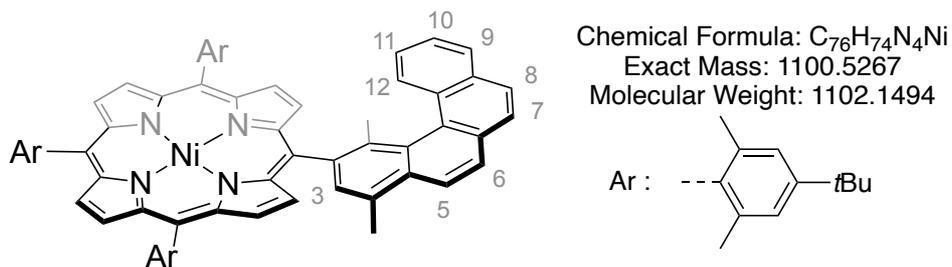
¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 500 MHz, 25°C): δ_{H} (ppm) = 9.30 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.96 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.70 – 8.61 (m, 5H, H_{pyrr}), 8.52 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₁₂), 8.41 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₅), 8.38 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.23 (s, 1H, H₃), 8.06 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₆), 8.03 (br s, 2H, H₇ + H₈), 8.00 – 7.98 (m, 1H, H₉), 7.60 – 7.54 (m, 1H, H₁₁), 7.53 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.53 – 7.48 (m, 1H, H₁₀), 7.47 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.42 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.39 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.06 (s, 3H, CH_{3out}), 2.12 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.09 (s, 3H, CH_{3in}), 1.95 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.91 (br s, 6H, CH_{3Ar}), 1.90 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.88 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.61 (s, 9H, H_{tBu}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), -2.47 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 150.87, 150.83, 150.79, 140.9, 138.75, 138.69, 138.66, 138.61, 138.5, 137.9, 137.74, 137.71, 135.2, 133.8, 132.7, 131.83, 131.80, 130.5, 129.8, 129.5, 129.3, 127.6, 127.5, 127.4, 126.1, 126.0, 125.5, 125.2, 124.0, 123.81, 123.77, 120.2, 118.5, 118.3, 118.1, 34.51, 34.46, 34.43, 31.63 (tBu), 31.59 (tBu), 31.56 (tBu), 25.2 (CH₃), 22.4 (CH₃), 22.22 (CH₃), 22.20 (CH₃), 22.16 (CH₃), 22.14 (CH₃), 18.8 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1045.6143; found 1045.6129.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 423 nm (ϵ = 197000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 519 (17700), 550 (6700), 592 (6100), 648 (4300).

Synthesis of the porphyrin **114**



Following the general method II and starting from the free-base porphyrin **113** (40 mg, 38 μmol , 1 eq.) and Ni(acac)₂ (49 mg, 0.19 μmol , 5 eq.) in toluene (20 mL), the reaction afforded the desired porphyrin **114** (42 mg, 38 μmol , quant.) as a red solid.

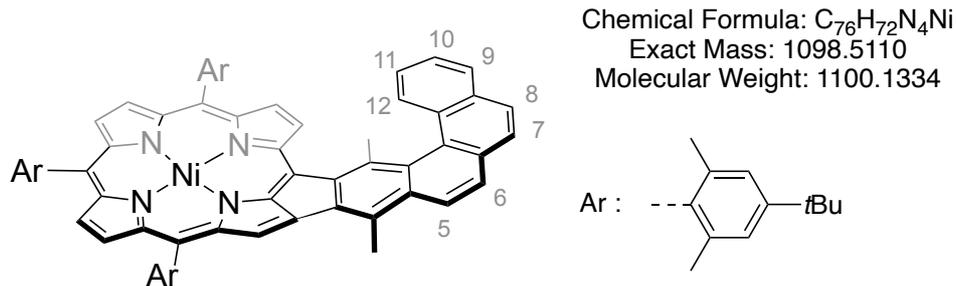
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) : δ_{H} (ppm) = 9.20 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.80 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.60 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.58 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.55 (br s, 2H, H_{pyrr}), 8.48 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.39 – 8.37 (m, 1H, H₉), 8.36 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₅), 8.33 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.24 (s, 1H, H₃), 8.02 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₆), 7.99 (br s, 2H, H₇ + H₈), 7.97 – 7.93 (m, 1H, H₁₂), 7.50 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 – 7.44 (m, 2H, H₁₀ + H₁₁), 7.43 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.40 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.37 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.36 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.34 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.04 (s, 3H, CH_{3out}), 2.16 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.03 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.93 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.91 (s, 3H, CH_{3in}), 1.81 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.78 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.76 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.59 (s, 9H, H_{tBu}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 150.87, 150.83, 150.79, 143.3, 142.7, 142.6, 140.2, 138.84, 138.78, 138.74, 138.6, 137.5, 137.43, 137.39, 135.3, 133.3 (CH), 133.0, 132.2, 132.1, 131.9 (CH), 131.8 (CH), 131.59 (CH), 131.55 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 130.9, 130.1 (CH), 129.9, 129.5, 127.8, 127.7 (CH), 127.6 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 124.11 (CH), 124.09 (CH), 124.02 (CH), 123.98 (CH), 123.8 (CH), 118.3, 117.5, 117.4, 117.3, 34.82, 34.78, 34.7, 31.84 (tBu), 31.81 (tBu), 31.78 (tBu), 24.9 (CH₃), 22.2 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.93 (CH₃), 21.92 (CH₃), 19.9 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1101.5340; found 1101.5295.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 417 nm (ϵ = 130000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 529 (11000), 561 (2100).

Synthesis of the porphyrin P-[4]-Me



Under argon, **114** (21 mg, 19 μmol , 1 eq.) was dissolved in chlorobenzene (6 mL) and degassed by argon bubbling for 30 minutes. In a second flask, anhydrous FeCl₃ (77 mg, 0.48 mmol, 25 eq.) was dissolved in MeNO₂ (1 mL) and degassed for 30 minutes by argon bubbling. The iron chloride solution was added to the porphyrin solution. The resulting solution instantly turned to dark green upon addition. The solution was heated for 4 h at 50 °C while maintaining the argon bubbling. The solution was allowed to cool to room temperature and NEt₃ (5 mL) and MeOH (5 mL) were added. The solvents were removed under reduced pressure and CH₂Cl₂ (50 mL) and H₂O (50 mL) were added. The organic layer was collected, washed thrice with H₂O (3 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1/1) to afford the desired product **P-[4]-OMe** (9 mg, 8.2 μmol , 43%) as a green solid.

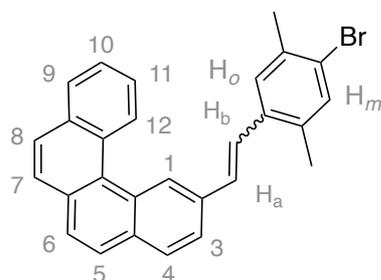
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.44 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.74 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H₁₂), 8.55 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.23 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.21 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.19 – 8.16 (m, 2H, H_{pyrr}), 8.06 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₅), 8.03 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₉), 7.98 (s, 1H, H_{pyrr}), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₇), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₈), 7.82 – 7.79 (m, 1H, H₁₁), 7.78 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₆), 7.67 (m, 1H, H₁₀), 7.51 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.48 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.44 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.25 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.02 (s, 3H, CH_{3out}), 2.81 (s, 3H, CH_{3in}), 2.41 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.35 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.28 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.67 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.58 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.58 (s, 9H, H_{tBu}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 155.2, 151.1, 151.0, 149.3, 147.9, 145.6, 144.7, 144.2, 143.8, 142.9, 141.4, 138.8, 138.6, 138.4, 138.3, 138.2, 137.0, 136.7, 135.8, 135.1, 135.0, 133.7, 133.4 (CH), 132.9 (CH), 132.7, 132.1, 131.0, 130.9 (CH), 130.52 (CH), 130.50 (CH), 130.2 (CH), 129.7, 128.9, 128.5 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 126.5, 126.3 (CH), 126.0 (CH), 125.1 (CH), 124.24 (CH), 124.20 (CH), 124.17 (CH), 124.09 (CH), 124.06 (CH), 123.6 (CH), 121.6 (CH), 121.0, 120.6, 117.9, 113.7, 34.83, 34.76, 34.7, 31.9 (tBu), 31.82 (tBu), 31.78 (tBu), 27.0 (CH₃), 22.26 (CH₃), 22.25 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.84 (CH₃), 21.78 (CH₃), 21.7 (CH₃), 17.1 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M^+]$) 1098.5105; found 1098.5088.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 483 nm (ϵ = 83000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 584 (7900), 627 (6300), 694 (1900).

Synthesis of the stilbene **115**



Chemical Formula: C₂₈H₂₁Br
Exact Mass: 436.0827
Molecular Weight: 437.3800

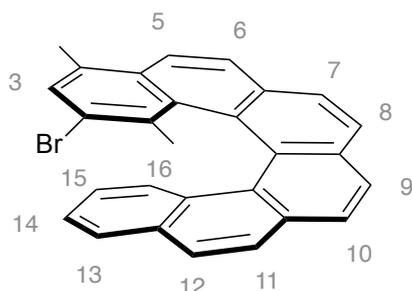
Under argon, NaH (60% in mineral oil) (414 mg, 10.4 mmol, 1.2 eq.) was added to a solution of diethyl 4-bromo-2,5-dimethylbenzylphosphonate **109** (3.15 g, 9.4 mmol, 1.1 eq.) in freshly distilled THF (50 mL). After 15 min of stirring at room temperature, a solution of benzo[*c*]phenanthrene-2-carbaldehyde **89** (1.28 g, 4.99 mmol, 1.0 eq.) in freshly distilled THF (30 mL) was added dropwise. The resulting solution was heated at 50 °C for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature, H₂O (50 mL) was added and the solution was concentrated under reduced pressure. The solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and the resulting solution was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL), dried over MgSO₄, and filtered. Subsequent purification of the crude product by column chromatography afforded the desired product **115** as a yellow solid (3.79 mg, 8.67 mmol, 92%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.21 – 9.08 (m, 2H, H₁ + H₁₂), 8.04 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₉), 8.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₅₋₈), 7.92 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₅₋₈), 7.88 – 7.84 (m, 2H, H₃ + H₅₋₈), 7.83 – 7.75 (m, 2H, H₄ + H₅₋₈), 7.73 (ddd, J = 8.6, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.65 (ddd, J = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 1H, H₁₀), 7.56 (s, 1H, H_o), 7.43 (d, J = 17.1 Hz, 1H, H_b), 7.40 (s, 1H, H_m), 7.28 (d, J = 17.1 Hz, 1H, H_a), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 135.7, 135.5, 135.4, 135.2, 134.1 (CH), 133.7, 133.3, 131.5, 130.9 (CH), 130.8, 130.5, 129.1 (CH), 128.8 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.52 (CH), 127.48, 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.4 (CH), 126.13 (CH), 126.11 (CH), 123.9, 123.4 (CH), 22.7 (CH₃), 19.3 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M^+]$) 436.0821; found 436.0804.

Synthesis of the helicene **116**



Chemical Formula: $C_{28}H_{19}Br$
Exact Mass: 434.0670
Molecular Weight: 435.3640

A solution of the stilbene derivative **115** (1.0 g, 2.29 mmol, 1 eq.) and iodine (≈ 0.015 eq.) in cyclohexane (400 mL) was irradiated in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150 W) for 10 h. Sodium thiosulfate (5 g) was added and the solution was stirred overnight. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 40/60) to afford **116** as a yellow solid (678 mg, 1.56 mmol, 68%).

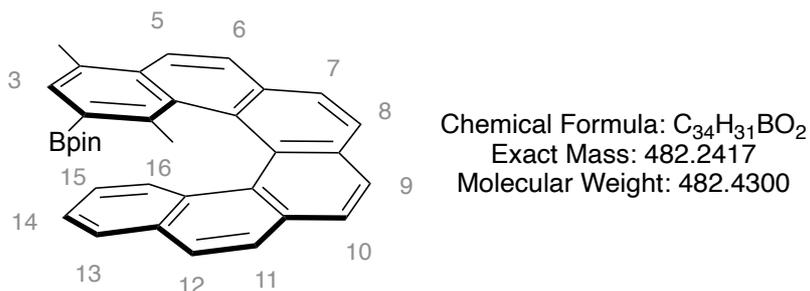
1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.08 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{7-12}), 8.07 – 8.02 (m, 2H, $H_5 + H_{7-12}$), 8.01 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{7-12}), 7.97 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H_{7-12}), 7.93 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H_6), 7.91 – 7.88 (m, 2H, H_{7-12}), 7.86 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1H, H_{13}), 7.30 (s, 1H, H_3), 7.19 (ddd, $J = 8.1, 6.8, 1.2$ Hz, 1H, H_{14}), 6.81 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1H, H_{16}), 6.47 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.3$ Hz, 1H, H_{15}), 2.78 (s, 3H, CH_{3out}), 0.88 (s, 3H, CH_{3in}).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 133.3, 132.8, 132.1, 131.5, 131.0, 130.8 (CH), 130.5, 128.49, 128.48, 128.0 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 125.9 (CH), 125.80, 125.77 (CH), 125.4 (CH), 124.6, 123.7 (CH), 123.5 (CH), 24.0 (CH_3), 19.4 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[M \cdot ^+]$) 434.0665; found 434.0640.

Crystal data: From CH_2Cl_2 - MeOH, $C_{28}H_{19}Br$, $M = 435.34$ g·mol $^{-1}$, monoclinic space group P 21/c, $a = 9.1618$ (4) Å, $b = 14.9465$ (6) Å, $c = 14.8348$ (6) Å, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 107.4080^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 1938.39$ (14) Å 3 , $Z = 4$, $T = 120$ K, $MoK\alpha = 0.71073$, $2.70 < \theta < 27.88$, 51809 reflections measured, $R_1 = 3.09\%$.

Synthesis of the helicene **117**



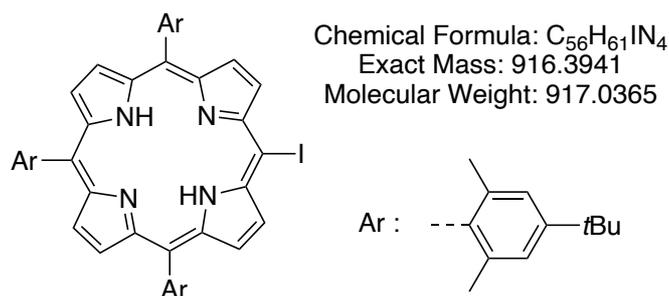
Under argon, at -78 °C, a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (1.03 mL, 1.65 mmol, 1.2 eq.) was added to a solution of **116** (600 mg, 1.38 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (15 mL). After 1 min of stirring at this temperature, *i*PrOBpin (0.33 mL, 1.79 mmol, 1.3 eq.) was added and the solution was allowed to warm to room temperature. H₂O (10 mL) was added and the solution was concentrated under reduced pressure. CH₂Cl₂ (50 mL) was added and the organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (5 x 30 mL). The solution was dried over MgSO₄, filtered, and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was then purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 50/50) to afford **117** as a yellow solid (454 mg, 0.94 mmol, 68%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_H (ppm) = 8.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₅), 8.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H₇₋₈), 8.04 – 7.99 (m, 2H, H₇₋₈ + H₉₋₁₀), 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₉₋₁₀), 7.92 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₆), 7.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₁₂), 7.68 – 7.62 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.46 (s, 1H, H₃), 7.07 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 6.77 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H₁₆), 6.39 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 2.79 (s, 3H, CH_{3out}), 1.22 (s, 6H, CH_{3Bpin}), 1.21 (s, 6H, CH_{3Bpin}), 1.03 (s, 3H, CH_{3in}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 141.5, 133.3 (CH), 132.9, 131.8, 131.6, 131.5, 130.8, 129.4, 129.0, 128.6, 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.83 (CH), 126.75 (CH), 126.48 (CH), 126.46 (CH), 126.36 (CH), 126.3, 126.1, 124.8 (CH), 123.8 (CH), 123.4 (CH), 83.0, 25.0 (CH₃), 24.7 (CH₃), 23.0 (CH₃), 19.5 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + K⁺]) 521.2049; found 521.2044.

Synthesis of the porphyrin **121**



Under argon and in the dark, a solution of iodine (450 mg, 1.77 mmol, 7 eq.) in CHCl₃ (75 mL) was added to a solution of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA) (805 mg, 202 mmol, 8 eq.) in CHCl₃ (75 mL). Pyridine (0.5 mL) was added, causing the decoloration of the solution to yellow. The mixture was added dropwise over 2 h to a stirred solution of the porphyrin (200 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) in CHCl₃ (300 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of Na₂S₂O₃ (30 mL), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvents were removed under reduced pressure and the resulting crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8) to afford the desired porphyrin **121** (211 mg, 230.1 mmol, 91%) as a purple solid.

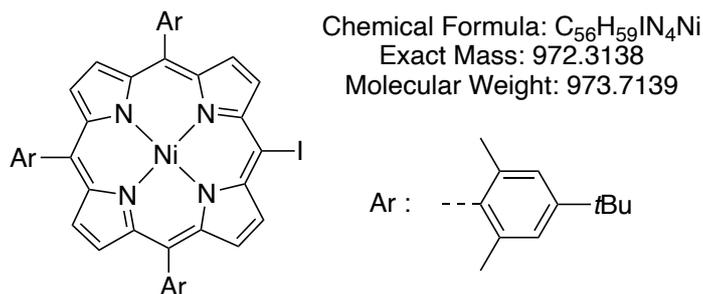
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_H (ppm) = 9.59 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.71 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.62 – 8.56 (m, 4H, H_{pyrr}), 7.45 (br s, 4H, H_{Ar}), 7.42 (s, 2H, H_{Ar}), 1.88 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.87 (s, 12H, CH_{3Ar}), 1.59 (s, 18H, H_{tBu}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), -2.48 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 151.24, 151.22, 139.03, 138.97, 138.1, 137.8, 124.1 (CH), 119.3, 119.1, 34.9, 34.8, 31.9 (tBu), 31.8 (tBu), 22.3 (CH₃), 22.2 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + H⁺]) 917.4014; found 917.4027.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 423 nm (ε = 280000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 522 (13100), 557 (7500), 597 (4200), 654 (4000).

Synthesis of the porphyrin **122**



Following the general method II and starting from the porphyrin **121** (80 mg, 86 μ mol, 1 eq.) and Ni(acac)₂ (110 mg, 0.43 mmol, 5 eq.), the reaction afforded the desired porphyrin **122** (85 mg, 86 μ mol, quant.) as a red solid.

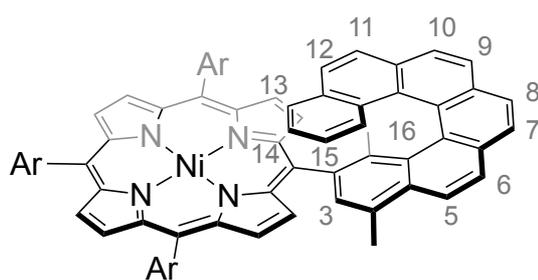
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_{H} (ppm) 9.49 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.60 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_{pyrr}), 8.51 (br s, 4H, H_{pyrr}), 7.43 – 7.38 (m, 6H, H_{Ar}), 1.89 (s, 12H, CH_{3Ar}), 1.88 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.57 (s, 9H, H_{tBu}), 1.56 (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 151.1, 144.5, 143.4, 142.8, 142.7, 138.6, 138.5 (CH), 136.8, 132.6 (CH), 132.20 (CH), 132.15 (CH), 124.1 (CH), 118.0, 117.9, 34.80, 34.75, 31.78 (tBu), 31.76 (tBu), 22.0 (CH₃), 21.9 (CH₃).

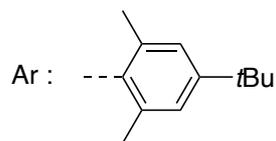
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + H⁺]) 972.3132; found 972.3126.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 419 nm ($\epsilon = 258000$ L.cm⁻¹.mol⁻¹), 531 (18500), 564 (4400).

Synthesis of the porphyrin **123**



Chemical Formula: C₈₄H₇₈N₄Ni
Exact Mass: 1200.5580
Molecular Weight: 1202.2694



Under argon, the boronate ester **117** (51 mg, 106 μ mol, 1.5 eq.) and the porphyrin **122** (65 mg, 71 μ mol, 1 eq.) were dissolved in a mixture toluene/DMF (30 mL, 2/1) and the resulting solution was degassed by argon bubbling for 30 minutes. K₂CO₃ (78 mg, 0.57 mmol, 8 eq.) and Pd(PPh₃)₄ (41 mg, 35 μ mol, 0.5 eq.) were added and the resulting mixture was refluxed for 24 h. Solvents were removed under reduced pressure. H₂O (50 mL) and CH₂Cl₂ (50 mL) were added. The organic layer was collected, washed with water (3 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 20/80 to 40/60) to afford the desired product **123** as a red solid (20 mg, 17 μ mol, 25%).

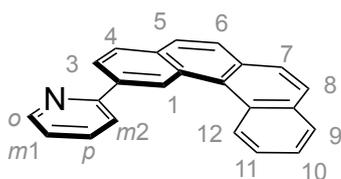
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C): δ_{H} (ppm) = 8.52 – 8.47 (m, 3H, H_{pyrr} + H₅), 8.44 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.41 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.38 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.23 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.14 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H₆), 8.09 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 8.04 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.99 (s, 1H, H₃), 7.97 – 7.92 (m, 1H, H₁₃), 7.91 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.85 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.72 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.65 – 7.54 (m, 4H, H₁₄ + H_{Ar} + 2*H₇₋₁₂), 7.39 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.32 – 7.27 (m, 3H, H_{Ar} + H₁₆), 7.22 (br s, 1H, H_{Ar}), 7.01 – 6.92 (m, 2H, H_{pyrr} + H₁₅), 3.06 (s, 3H, CH_{3out}), 2.25 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.06 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.85 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.64 (br s, 12H, CH_{3Ar} + H_{tBu}), 1.57 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.46 (s, 9H, H_{tBu}), 0.38 (s, 3H, CH_{3in}).

¹³C DEPT (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) 133.6 (CH), 133.2 (CH), 131.3 (CH), 131.2 (CH), 131.04 (CH), 131.01 (CH), 130.8 (CH), 130.5 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.33 (CH), 126.26 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (CH), 124.49 (CH), 124.47 (CH), 123.93 (CH), 123.89 (CH), 123.8 (CH), 123.73 (CH), 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 31.6 (tBu), 22.6 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.0 (CH₃), 21.73 (CH₃), 21.72 (CH₃), 21.71 (CH₃), 21.66 (CH₃), 20.0 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M + H⁺]) 1201.5653; found 1201.5653.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 408 nm (ϵ = 143000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 523 (13000), 553 (4100).

Synthesis of the ligand [4]H



Chemical Formula: C₂₃H₁₅N
Exact Mass: 305.1204
Molecular Weight: 305.3800

Under argon, the boronate ester **[4]134** (0.50 g, 1.41 mmol, 1 eq.) and 2-bromopyridine (0.17 mL, 1.76 mmol, 1.25 eq.) were suspended in a mixture dimethoxyethane/H₂O (4/1, 50 mL) and the mixture was degassed by argon bubbling for 30 minutes. K₂CO₃ (0.43 mg, 3.11 mmol, 2.2 eq.) and Pd(PPh₃)₄ (82 mg, 0.07 mmol, 0.05 eq.) were introduced and the resulting mixture was refluxed for 24 h. The resulting solution was concentrated under reduced pressure. CH₂Cl₂ (50 mL) was added and the organic layer was collected, dried over Na₂SO₄, filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60 to 60/40) to afford the desired product **[4]H** as a yellow solid (320 mg, 1.05 mmol, 74%).

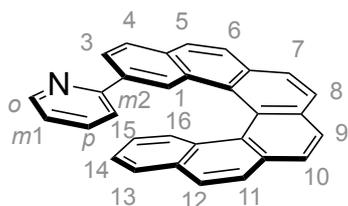
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.76 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H₁), 9.22 (dd, *J* = 8.5, 1.0 Hz, 1H, H₁₂), 8.80 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H, H_o), 8.32 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 1H, H₃), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H₄), 8.05 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₉), 7.97 – 7.91 (m, 3H, H_{m2} + H₅ + H₇), 7.86 (m, 2H, H₆ + H₈), 7.84 – 7.80 (m, 1H, H_p), 7.75 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.66 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.0 Hz, 1H, H₁₀), 7.29 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H_{m1}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 157.9, 150.1 (CH), 137.2, 137.0 (CH), 133.9, 133.7, 131.4, 130.6, 130.5, 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 128.0, 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 126.1 (CH), 124.7 (CH), 122.2 (CH), 121.0 (CH).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 306.1277; found 306.1264.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 249 nm (ε = 44000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 298 (52000), 303 (51000), 343 (10500), 371 (600), 388 (300).

Synthesis of the ligand [6]H



Chemical Formula: C₃₁H₁₉N
Exact Mass: 405.1517
Molecular Weight: 405.5000

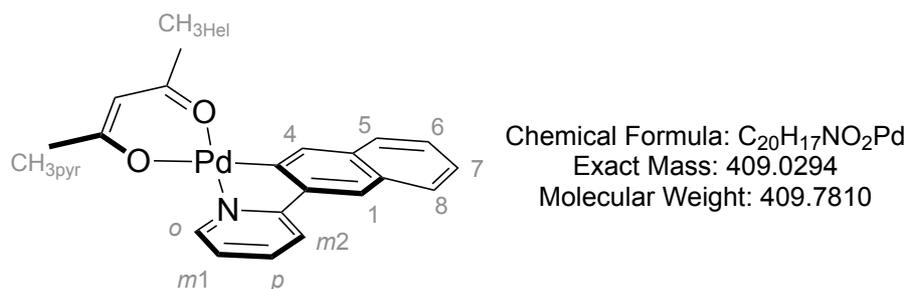
Under argon, the boronate ester **[6]134** (0.50 g, 1.10 mmol, 1 eq.), 2-bromopyridine (0.12 mL, 1.23 mmol, 1.12 eq.) and CsF (250 mg, 1.65 mmol, 1.5 eq.) were suspended in a mixture toluene/DMF (2/1, 10 mL). The solution was degassed by argon bubbling for 30 minutes. Cs₂CO₃ (538 mg, 1.65 mmol, 1.5 eq.) and Pd(PPh₃)₄ (64 mg, 0.055 mmol, 0.05 eq.) were introduced in this order and the resulting mixture was refluxed for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (50 mL) and CH₂Cl₂ (50 mL) were added. The organic layer was collected, washed with H₂O (3 x 20 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was then purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60 to 60/40) to afford **[6]H** as a yellow solid (376 mg, 0.93 mmol, 84%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.48 (dd, *J* = 4.8, 1.9 Hz, 1H, H_o), 8.22 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H₁), 8.06 – 7.93 (m, 10H, H₃ + H₄ + H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂), 7.75 – 7.70 (m, 2H, H₁₃ + H₁₆), 7.44 (ddd, *J* = 8.0, 7.5, 1.9 Hz, 1H, H_p), 7.16 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 7.04 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 1H, H_{m1}), 6.73 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 6.51 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, H_{m2}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 157.3, 149.2 (CH), 136.2 (CH), 136.0, 133.4, 132.4, 132.2, 131.7, 131.5, 129.8, 129.7, 128.44 (CH), 128.38, 128.2, 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.58 (CH), 127.57 (CH), 127.49 (CH), 127.46 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.82 (CH), 126.78 (CH), 126.2 (CH), 125.0 (CH), 124.6 (CH), 124.2, 121.7 (CH), 120.5 (CH).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 406.1590; found 406.1587.

Synthesis of the complex [2]H-Pd(acac)



The phenylpyridine derivative **[2]H** (300 mg, 1.46 mmol, 1 eq.) and Pd(acac)₂ (468 mg, 1.53 mmol, 1.05 eq.) were suspended in MeOH (30 mL) and refluxed overnight. The resulting solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by successive recrystallization from toluene/MeOH mixtures to afford the desired product **[2]H-Pd(acac)** as a yellow solid (127 mg, 0.31 mmol, 21%).

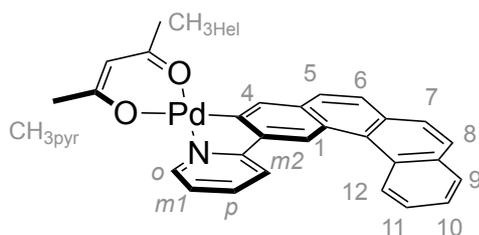
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.87 (dd, *J* = 5.8, 1.2 Hz, 1H, H_o), 7.93 (s, 1H, H₁) 7.91 (s, 1H, H₄), 7.89 – 7.83 (m, 2H, H_p + H_{m2}), 7.81 – 7.76 (m, 2H, H₅ + H₈), 7.43 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.3 Hz, 1H, H₆₋₇), 7.36 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₆₋₇), 7.22 (m, 1H, H_{m1}), 5.44 (s, 1H, H_{acac}), 2.19 (s, 3H, CH_{3Hel}), 2.08 (s, 3H, CH_{3pyr}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 188.5, 187.3, 165.5, 148.5 (CH), 147.8, 144.2, 138.5 (CH), 134.3, 131.8, 129.3 (CH), 128.7 (CH), 127.4 (CH), 126.9 (CH), 124.7 (CH), 122.5 (CH), 122.3 (CH), 119.1 (CH), 100.8 (CH), 28.3 (CH₃), 28.0 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 409.0297; found 409.0272.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 248 nm (ε = 55000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 299 (63000), 304 (62000), 344 (11500), 369 (350).

Synthesis of the complex [4]H-Pd(acac)



Chemical Formula: C₂₈H₂₁NO₂Pd
Exact Mass: 509.0607
Molecular Weight: 509.9010

The phenylpyridine derivative [4]H (16 mg, 52 μ mol, 1 eq.) and Pd(acac)₂ (16 mg, 52 μ mol, 1.0 eq.) were suspended in MeOH (10 mL) and refluxed overnight. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting yellow solid was purified by successive recrystallizations from toluene/MeOH mixtures to afford [4]H-Pd(acac) (12 mg, 23 μ mol, 44%) as a yellow solid.

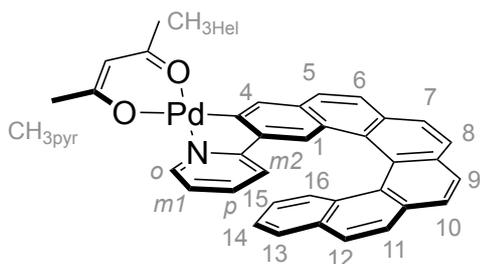
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ _H (ppm) = 9.22 (s, 1H, H₁), 9.08 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H₁₂), 8.97 – 8.80 (m, 1H, H_o), 8.10 (s, 1H, H₄), 8.03 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H₉), 7.95 – 7.89 (m, 3H, H_{m2} + H_p + H₅), 7.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₇), 7.83 – 7.78 (m, 2H, H₆ + H₈), 7.70 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.63 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₀), 7.23 (m, 1H, H_{m1}), 5.47 (s, 1H, H_{acac}), 2.22 (s, 3H, CH_{3Hel}), 2.11 (s, 3H, CH_{3pyr}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ _C (ppm) = 188.6, 187.3, 166.1, 149.1, 148.7 (CH), 144.2, 138.7 (CH), 134.4, 133.8, 130.5, 130.4, 130.3 (CH), 128.8 (CH), 128.4, 128.2, 128.0 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 122.7 (CH), 122.2 (CH), 119.1 (CH), 100.9 (CH), 28.3 (CH₃), 28.0 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for ([M+K⁺]) 548.0249; found 548.0249.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ _{max} = 255 nm (ϵ = 51000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 317 (54000), 322 (55000), 365 (21000), 395 (3700), 420 (3200).

Synthesis of the complex [6]H-Pd(acac)



Chemical Formula: C₃₆H₂₅NO₂Pd
Exact Mass: 609.0920
Molecular Weight: 610.0210

The phenylpyridine derivative [6]H (130 mg, 0.32 mmol, 1 eq.) and Pd(acac)₂ (205 mg, 0.67 mmol, 2.1 eq.) were suspended in MeOH (50 mL) and refluxed overnight. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting yellow solid was purified by successive recrystallization from toluene/MeOH mixtures to afford the desired product [6]H-Pd(acac) as a yellow solid (101 mg, 0.17 mmol, 52%).

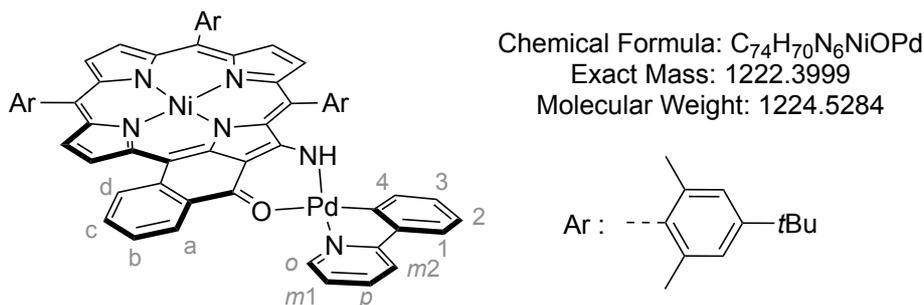
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.64 (dd, *J* = 5.6, 1.6, Hz, 1H, H_o), 8.04–7.87 (m, 9H, H₄ + H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂), 7.81 (s, 1H, H₁), 7.75 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 1H, H₁₆), 7.60 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.52 (ddd, *J* = 8.1, 7.2, 1.6 Hz, 1H, H_p), 7.08 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 7.02 (ddd, *J* = 7.2, 5.6, 1.3 Hz, 1H, H_{m1}), 6.74 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 6.55–6.41 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H, H_{m2}), 5.41 (s, 1H, H_{acac}), 2.19 (s, 3H, CH_{3Hel}), 2.04 (s, 3H, CH_{3pyr}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = δ 188.5, 187.2, 165.5, 148.5, 148.0 (CH), 142.7, 137.9 (CH), 133.4, 132.9, 132.0, 131.3, 131.1, 129.7, 129.2 (CH), 128.9, 128.3, 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.31 (CH), 127.27 (CH), 127.25, 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 125.5 (CH), 124.0, 123.3 (CH), 121.7 (CH), 118.2 (CH), 100.8 (CH), 28.3 (CH₃), 28.0 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for ([M⁺]) 609.0915; found 609.0918.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 247 nm (ε = 52000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 294 (61000), 303 (60000), 332 (12000).

Synthesis of the porphyrin complex P(Ni)-Pd-[1]H



Under argon, a solution of **P-Ni-H** (40 mg, 41 μ mol, 1 eq.) and **[1]H-Pd(acac)** (15 mg, 41 μ mol, 1eq.) in toluene (20 mL) was heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Ni)-Pd-[1]H** as a green solid (50 mg, 41 μ mol, quant.).

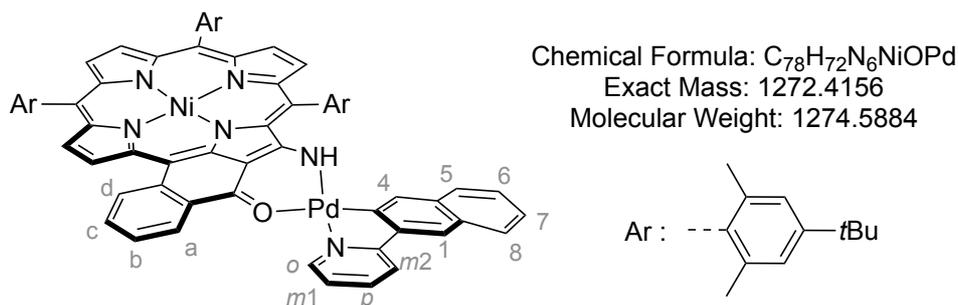
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.58 (dd, J = 5.6, 1.6 Hz, 1H, H_o), 9.03 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.84 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H_a), 8.37 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.33 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H, H_d), 8.08 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.05 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.00 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.89 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.6 Hz, 1H, H_p), 7.79 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_c), 7.75 (d, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, H_{m2}), 7.61 (ddd, J = 8.0, 7.0, 1.1 Hz, 1H, H_b), 7.53 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H₁), 7.52 – 7.50 (m, 3H, H_{pyrr} + 2H_{Ar}), 7.42 (ddd, J = 7.1, 5.6, 1.3 Hz, 1H, H_{m1}), 7.34 – 7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 7.26 (br s, 2H, H_{Ar}), 7.13 (ddd, J = 7.8, 7.5, 1.2 Hz, 1H, H₂), 7.08 (ddd, J = 7.5, 7.5, 1.5 Hz, 1H, H₃), 6.19 (dd, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H₄), 2.03 (s, 6H, CH_{3Ar}), 2.00 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.91 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.54 (s, 9H, H_{tBu}), 1.50 (s, 9H, H_{tBu}), 1.47 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 168.7, 166.7, 165.5, 152.7, 152.4, 150.9, 148.4 (CH), 146.2, 145.3, 143.7, 143.4, 142.8, 140.4, 139.2, 139.1, 138.7 (CH), 138.4, 138.1, 137.6, 136.4, 136.3, 134.3 (CH), 134.2, 133.7, 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 127.5 (CH), 126.3 (CH), 125.8 (CH), 124.9 (CH), 124.4 (CH), 124.1 (CH), 124.0 (CH), 123.8 (CH), 122.8 (CH), 122.1, 119.5, 118.5 (CH), 113.9, 113.7, 99.1, 35.0, 34.72, 34.69, 31.9 (tBu), 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 21.8 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.5 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 1222.4012; found 1222.4038.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 262 nm (ϵ = 59000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 310 (36000), 362 (38000), 485 (104000), 629 (19000), 684 (36500).

Synthesis of the porphyrin complex P(Ni)-Pd-[2]H



Under argon, **P-Ni-H** (32 mg, 37 μ mol, 1.1 eq.) and **[2]H-Pd(acac)** (15 mg, 33 μ mol, 1 eq.) were dissolved in toluene (20 mL) and heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Ni)-Pd-[2]H** as a green solid (42 mg, 33 μ mol, quant.).

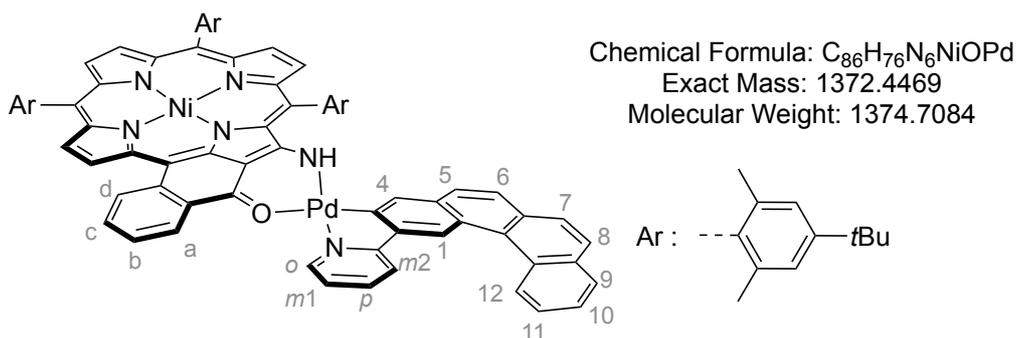
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.57 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H_o), 9.05 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.82 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_a), 8.39 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.30 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_d), 8.09 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.02 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.95 (br s, 2H, NH + H₁), 7.86 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, 1H, H_{m2}), 7.81 – 7.76 (m, 1H, H_p), 7.76 – 7.68 (m, 3H, H_c + H₅ + H₈), 7.57 (m, 1H, H_b), 7.52 (m, 3H, H_{pyrr} + H_{Ar}), 7.45 (m, 1H, H₆), 7.38 (ddd, J = 7.1, 5.6, 1.3 Hz, 1H, H_{m1}), 7.33 (m, 3H, H_{Ar} + H₇), 7.28 (s, 2H, H_{Ar}), 6.72 (s, 1H, H₄), 2.12 (s, 6H, CH_{3Ar}), 2.02 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.93 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.51 (s, 9H, H_{tBu}), 1.47 (s, 9H, H_{tBu}), 1.21 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 168.5, 166.9, 164.9, 152.2, 150.9, 148.4 (CH), 146.9, 145.5, 144.9, 143.5, 143.3, 142.7, 140.4, 139.4, 138.9, 138.4 (CH), 138.1, 137.6, 136.41, 136.36, 134.4 (CH), 134.3, 134.2 (CH), 134.0, 131.3, 131.21, 131.18 (CH), 131.1 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 124.9 (CH), 124.1 (CH), 124.0 (CH), 123.1 (CH), 122.9, 122.6 (CH), 119.5, 119.1 (CH), 113.9, 113.8, 98.5, 34.73, 34.69, 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 31.2 (tBu), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.6 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 1272.4170; found 1272.4219.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 344 nm (ϵ = 76000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 374 (62000), 428 (107000), 488 (174000), 640 (30000), 689 (61000).

Synthesis of the porphyrin complex P(Ni)-Pd-[4]H



Under argon, **P-Ni-H** (15 mg, 16 μmol , 1 eq.) and **[4]H-Pd(acac)** (8.3 mg, 16 μmol , 1.05 eq.) were dissolved in toluene (3 mL) and heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Ni)-Pd-[4]H** as a green solid (21 mg, 16 μmol , quant.).

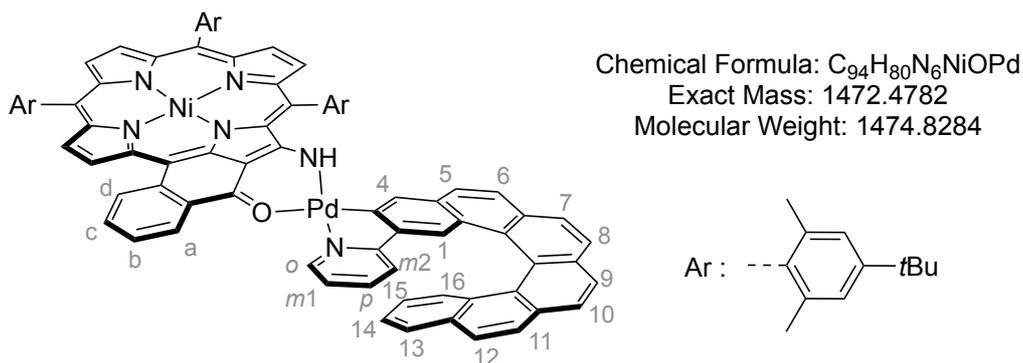
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.57 (d, J = 5.7 Hz, 1H, H_o), 9.15 (s, 1H, H₁), 9.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H₁₂), 8.95 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.73 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H_a), 8.34 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.20 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_d), 8.10 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.08 – 7.99 (m, 3H, H₉ + 2H_{pyrr}), 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₅), 7.85 (m, 3H, H₆ + H₇ + H₈), 7.73 (m, 2H, H_{m2} + H₁₁), 7.68 – 7.59 (m, 3H, H_c + H_p + H₁₀), 7.55 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.52 (s, 2H, H_{Ar}), 7.46 (m, 1H, H_b), 7.35 (s, 2H, H_{Ar}), 7.31 (ddd, J = 7.2, 5.7, 1.3 Hz, 1H, H_{m1}), 7.28 (s, 2H, H_{Ar}), 6.95 (s, 1H, H₄), 2.15 (s, 6H, CH_{3Ar}), 2.03 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.93 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.48 (s, 9H, H_{tBu}), 1.13 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 168.5, 166.8, 165.2, 152.3, 150.9, 148.6, 148.5 (CH), 145.5, 144.9, 143.5, 143.3, 142.7, 140.5, 138.9, 138.8, 138.4 (CH), 138.1, 137.5, 136.4, 136.42, 134.35 (CH), 134.2, 134.0 (CH), 133.8, 131.19 (CH), 131.17 (CH), 131.1, 130.5, 130.4 (CH), 130.3, 130.1 (CH), 129.6 (CH), 128.94 (CH), 128.86 (CH), 128.3, 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.8, 127.6 (CH), 127.22 (CH), 127.16 (CH), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 126.10 (CH), 126.07 (CH), 126.0 (CH), 124.8 (CH), 124.1 (CH), 124.0 (CH), 123.4 (CH), 122.3 (CH), 119.4, 118.9 (CH), 113.8, 98.6, 34.74, 34.69, 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 31.2 (tBu), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.6 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M^{•+}]) 1372.4477, found 1372.4474.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 319 nm (ϵ = 80000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 366 (54000), 425 (65000), 487 (110000), 633 (20000), 687 (38000).

Synthesis of the porphyrin complex P(Ni)-Pd-[6]H



Under argon, **P-Ni-H** (20 mg, 21 μ mol, 1 eq.) and **[6]H-Pd(acac)** (13 mg, 21 μ mol, 1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) and heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Ni)-Pd-[6]H** as a green solid (31 mg, 21 μ mol, quant.).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.25 (dd, J = 5.7, 1.8 Hz, 1H, H_o), 8.69 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.51 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H_a), 8.32 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.11 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.09 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.05 – 7.85 (m, 10H, NH + H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂ + H_d), 7.74 – 7.70 (m, 3H, H₁₆ + H₁ + H_{Ar}), 7.62 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, 1H, H₁₃), 7.58 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 7.56 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.35 (m, 1H, H_c), 7.32 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (m, 1H, H_b), 7.21 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.16 (ddd, J = 8.0, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 6.99 (m, 1H, H_p), 6.90 (m, 1H, H_{m1}), 6.74 – 6.67 (m, 2H, H₁₅ + H₄), 6.05 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{m2}), 2.37 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.26 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.19 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.14 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.72 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.63 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.40 (s, 9H, H_{tBu}).

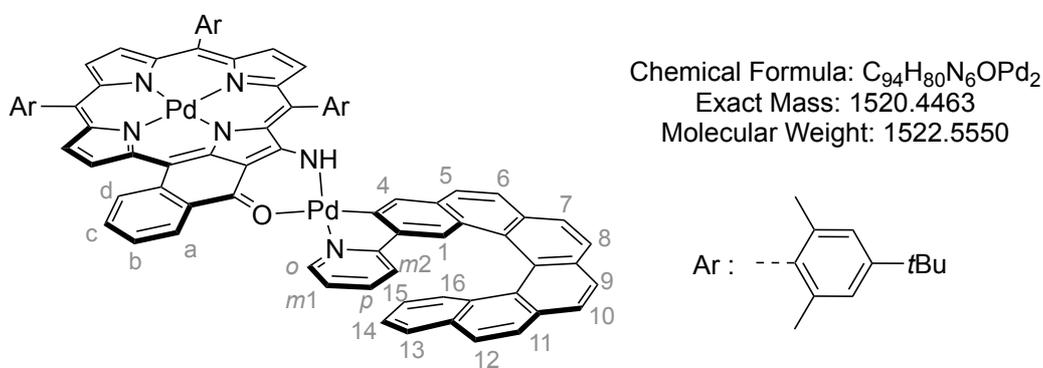
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = δ 168.4, 166.6, 164.6, 152.2, 150.93, 150.85, 148.0, 147.8 (CH), 145.4, 143.6, 143.4, 143.3, 142.6, 140.4, 139.3, 138.89, 138.85, 138.7, 138.6, 138.3, 138.2, 138.0, 137.5 (CH), 137.1, 136.5, 136.4, 134.5 (CH), 134.4, 133.9, 133.6 (CH), 133.5, 132.7, 132.0, 131.4, 131.12 (CH), 131.08, 131.06 (CH), 130.05, 130.0 (CH), 129.5, 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.89 (CH), 128.85, 128.6 (CH), 128.2, 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.23 (CH), 127.16 (CH), 127.07 (CH), 127.06, 127.04, 126.7 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.5 (CH), 124.11 (CH), 124.10 (CH), 124.03 (CH), 123.99 (CH), 123.97, 123.8 (CH), 122.7, 121.5 (CH), 119.1, 117.8 (CH), 113.8, 113.5, 98.5, 34.9, 34.8, 34.7, 31.8 (tBu), 31.7 (tBu), 31.4 (tBu), 21.91 (CH₃), 21.84 (CH₃), 21.82 (CH₃), 21.79 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.5 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1473.4855; found 1473.4801.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 271 nm (ϵ = 75000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 340 (40000), 424 (25000), 463 (83000), 486 (35000), 645 (3500), 689 (7000).

Crystal data: From CH₂Cl₂-hexane-MeOH, C₁₀₀H₉₄N₆NiOPd, M = 1560.92 g.mol⁻¹, triclinic space group P-1, a = 16.7441 (12) Å, b = 16.8536 (12) Å, c = 19.6213 (14) Å, α = 66.516°, β = 81.999°, γ = 75.869°, V = 4919.3 (6) Å³, Z = 2, T = 120 K, MoK α = 0.71073, 2.023 < θ < 27.987, 136692 reflections measured, R₁ = 6.26 %, wR₂ = 6.25%, GoF = 1.021.

Synthesis of the porphyrin complex P(Pd)-Pd-[6]H



Under argon, **P-Pd-H** (12 mg, 12 μ mol, 1 eq.) and **[6]H-Pd(acac)** (8 mg, 13 μ mol, 1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) and heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Pd)-Pd-[6]H** as a green solid (18 mg, 12 μ mol, quant.).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 9.39 (dd, J = 5.7, 1.5 Hz, 1H, H_o), 9.17 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.81 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_a), 8.58 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_d), 8.46 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.31 (s, 1H, NH), 8.23 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.20 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.18 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.09 – 7.98 (m, 7H, H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁), 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₁₂), 7.87 (s, 1H, H_{Ar}), 7.86 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.80 (dd, J = 8.5, 1.2 Hz, 1H, H₁₆), 7.77 – 7.72 (m, 2H, H_{pyrr} + H_c), 7.68 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.64 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.59 – 7.52 (m, 1H, H_b), 7.46 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 – 7.38 (m, 2H, H_p + H_{Ar}), 7.35 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.20 (ddd, J = 7.9, 6.9, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 7.16 (m, 1H, H_{m1}), 6.94 (s, 1H, H₄), 6.75 (ddd, J = 8.5, 6.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 6.40 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{m2}), 2.26 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.18 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.09 (s,

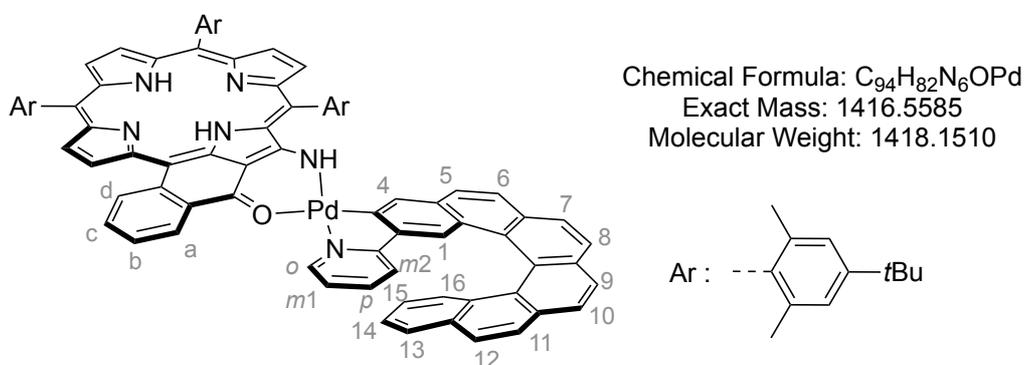
3H, CH_{3Ar}), 1.77 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.77 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.56 (s, 9H, H_{tBu}), 1.53 (s, 9H, H_{tBu}), 1.44 (s, 9H, H_{tBu}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_c (ppm) = 168.8, 165.7, 164.9, 152.4, 151.0, 148.0, 147.9 (CH), 143.9, 143.7, 143.6, 142.9, 140.8, 139.3, 139.0, 138.7, 138.45, 138.41, 138.40, 138.3, 137.9 (CH), 137.5 (CH), 137.3, 135.5 (CH), 135.3, 133.5, 133.1, 132.8, 132.4 (CH), 132.1, 131.4, 131.2, 131.1, 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.6, 129.5 (CH), 128.9, 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.2, 128.0 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.44 (CH), 127.39 (CH), 127.36 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.09 (CH), 127.04, 126.9 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (CH), 124.9 (CH), 124.8, 124.1 (CH), 124.03, 123.98 (CH), 123.9 (CH), 121.90 (CH), 121.87, 118.2 (CH), 114.8, 113.4, 102.2, 35.0, 34.8, 34.8, 31.83 (tBu), 31.78 (tBu), 31.5 (tBu), 22.1 (CH₃), 22.02 (CH₃), 21.96 (CH₃), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1521.4536; found 1521.4510.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 280 nm (ϵ = 81000 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 343 (53000), 364 (53000), 424 (63000), 463 (65000), 490 (155000), 586 (11000), 619 (18000), 636 (15000), 669 (46000).

Synthesis of the porphyrin complex P(H₂)-Pd-[6]H



Under argon, **P-H₂-H** (12 mg, 13 μ mol, 1 eq.) and **[6]H-Pd(acac)** (8 mg, 13 μ mol, 1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) and heated at 80 °C for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(H₂)-Pd-[6]H** as a green solid (19 mg, 13 μ mol, quant.).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.43 (dd, J = 5.8, 1.5 Hz, 1H, H_o), 9.31 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.85 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_a), 8.76 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_d), 8.49 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.37 (br s, 1H, NH), 8.29 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.19 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.15 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H_{pyrr}),

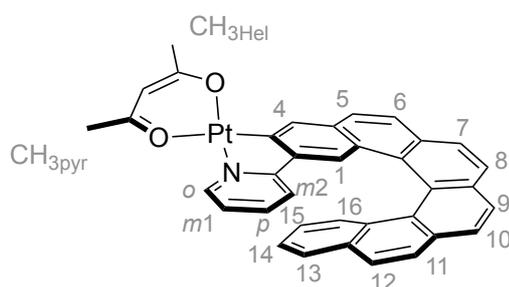
8.06 – 7.93 (m, 8H, H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂), 7.89 – 7.86 (m, 3H, H₁ + H_{pyrr} + H_{Ar}), 7.84 (ddd, *J* = 8.0, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H_c), 7.79 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H₁₆), 7.72 – 7.67 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H, H₁₃), 7.66 – 7.61 (m, 2H, H_b + H_{Ar}), 7.57 (m, 1H, H_p), 7.42 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.34 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.25 (m, 1H, H_{m1}), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 6.99 (s, 1H, H₄), 6.75 (ddd, *J* = 8.6, 6.8, 1.3 Hz, 1H, H₁₅), 6.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{m2}), 2.27 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.11 (br s, 6H, CH_{3Ar}), 2.04 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.84 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.80 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.54 (br s, 18H, H_{tBu}), 1.52 (s, 9H, H_{tBu}), -0.17 (br s, 2H, NH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 168.6, 165.0, 152.4, 151.0, 150.9, 148.1 (CH), 148.05, 143.7, 139.6, 139.3, 139.1, 139.0, 138.7, 138.6, 138.5, 138.03 (CH), 137.96, 137.8, 135.71 (CH), 135.67, 133.5, 132.8, 132.1, 131.7, 131.4, 131.1, 130.0 (CH), 129.70 (CH), 129.67, 128.9, 128.3 (CH), 128.2, 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.2 (CH), 127.40 (CH), 127.39 (CH), 127.29 (CH), 127.26 (CH), 127.14 (CH), 127.05, 126.7 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 124.1 (CH), 124.02 (CH), 123.99 (CH), 123.95, 123.9 (CH), 122.0 (CH), 121.1, 118.3 (CH), 114.9, 111.7, 102.4, 35.0, 34.8, 34.80, 31.83 (*t*Bu), 31.81 (*t*Bu), 31.50 (*t*Bu), 22.2 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.02 (CH₃), 21.99 (CH₃), 21.94 (CH₃), 21.92 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1417.5658; found 1417.5670.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 280 nm (ε = 81000 L·cm⁻¹·mol⁻¹), 342 (50000), 374 (55000), 430 (66000), 450 (66000), 474 (70000), 499 (102000), 584 (11000), 631 (17000), 666 (5000), 730 (16000).

Synthesis of the complex [6]H-Pt(acac)



Chemical Formula: C₃₆H₂₅NO₂Pt
 Exact Mass: 698.1533
 Molecular Weight: 698.6850

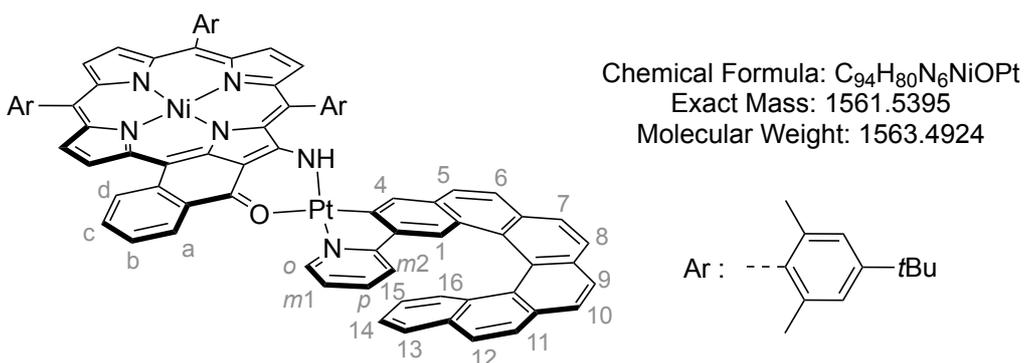
Under argon, K₂PtCl₄ (85 mg, 0.21 mmol, 1 eq.), acacH (103 mg, 1.03 mmol, 5 eq.) and Na₂CO₃ (109 mg, 1.03 mmol, 5 eq.) were suspended in a mixture of 2-ethoxyethanol/H₂O (3/1, 16 mL). The suspension was heated at reflux for 24 h. [6]H (100 mg, 0.25 mmol, 1.2 eq.) was added and the mixture was further refluxed for 24 h. The solution was cooled to room temperature and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column

chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1/1) to afford **[6]H-Pt(acac)** as a yellow solid (54 mg, 77 μmol, 38%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.86 (dd, *J* = 5.8, 1.4 Hz, 1H, H_o), 8.03 – 7.83 (m, 9H, H₄ + H₅ + H₆ + H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂), 7.83 (s, 1H, H₁), 7.80 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 1H, H₁₆), 7.60 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.52 (ddd, *J* = 8.1, 7.3, 1.4 Hz, 1H, H_p), 7.06 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 1H, H₁₄), 6.98 (ddd, *J* = 7.3, 5.8, 1.4 Hz, 1H, H_{m1}), 6.74 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 6.44 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{m2}), 5.48 (s, 1H, H_{acac}), 2.09 (s, 3H, CH_{3Hel}), 1.98 (s, 3H, CH_{3pyr}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) 185.9, 184.4, 167.5, 147.0 (CH), 142.9, 137.6 (CH), 133.5, 133.24, 133.15, 132.0, 131.2, 130.8, 129.7, 129.1, 128.30, 128.26 (CH), 128.1 (CH), 127.79 (CH), 127.78 (CH), 127.4 (CH), 127.20 (CH), 127.18 (CH), 127.0 (CH), 126.68 (CH), 126.66 (CH), 126.10 (CH), 126.08 (CH), 125.4 (CH), 123.9, 123.5 (CH), 121.3 (CH), 118.2 (CH), 102.7, 28.4 (CH₃), 27.4 (CH₃).

Synthesis of the porphyrin complex P(Ni)-Pt-[6]H



Under argon, **P-Ni-H** (23 mg, 23 μmol, 1 eq.) and **[6]H-Pt(acac)** (18 mg, 26 μmol, 1 eq.) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (3 mL) and heated at reflux for 12 h. The solution was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 2/8 to 3/7) to afford **P(Ni)-Pt-[6]H** as a green solid (36 mg, 23 μmol, quant.).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.95 – 9.26 (m, 1H, H_o), 8.79 (m, 2H, H_{pyrr} + NH), 8.65 – 8.58 (m, 1H, H_a), 8.36 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.13 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.10 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H_{pyrr}), 8.06 (m, 2H, H_{pyrr} + H₇₋₁₀), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H_d), 8.00 (br s, 2H, H₇₋₁₀), 7.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₀), 7.95 – 7.85 (m, 4H, H₅ + H₆ + H₁₁ + H₁₂), 7.83 – 7.74 (m, 3H, H₁ + H₁₆ + H_{Ar}), 7.63 (m, 1H, H₁₃), 7.59 (m, 2H, H_{pyrr} + H_{Ar}), 7.51 (m, 1H, H_c), 7.48 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.37 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.36 – 7.29 (m, 2H, H_b + H_{Ar}), 7.22 – 7.19 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 7.10 (m, 1H, H_p), 6.97 (m, 1H, H_{m1}), 6.76 – 6.67 (m, 2H, H₄ + H₁₅), 6.15 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{m2}), 2.35

(s, 3H, CH_{3Ar}), 2.25 (s, 3H, CH_{3Ar}), 2.17 (s, 6H, CH_{3Ar}), 1.71 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.63 (s, 3H, CH_{3Ar}), 1.55 (s, 9H, H_{tBu}), 1.49 (s, 9H, H_{tBu}), 1.43 (s, 9H, H_{tBu}).

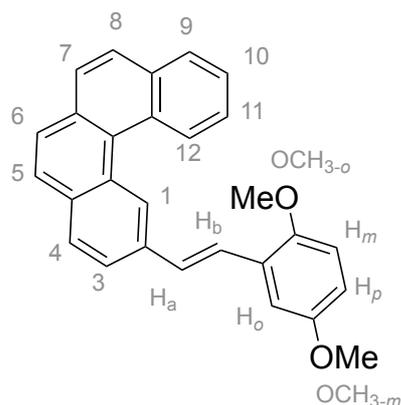
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_c (ppm) = 166.1, 164.6, 161.1, 152.3, 150.9, 150.8, 146.6 (CH), 145.6, 143.5, 143.1, 142.6, 142.2, 140.6, 139.7, 138.9, 138.70, 138.68, 138.5, 138.2, 138.0, 137.8, 137.3 (CH), 136.6, 136.31, 136.28, 134.5 (CH), 134.1, 134.0 (CH), 133.4, 132.9, 131.9, 131.3, 131.23 (CH), 131.18, 130.9 (CH), 130.8, 130.0 (CH), 129.4, 129.1 (CH), 129.0, 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.2, 127.9 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 127.02 (CH), 126.97 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 124.0 (CH), 123.89 (CH), 123.85 (CH), 123.8 (CH), 122.5, 121.2 (CH), 119.5, 117.8 (CH), 115.4, 113.7, 99.1, 34.8, 34.7, 34.6, 31.7 (tBu), 31.6 (tBu), 31.3 (tBu), 21.8 (CH₃), 21.72 (CH₃), 21.68 (CH₃), 21.5 (CH₃), 21.4 (CH₃).

ESI-TOF-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 1562.5389; found 1562.5365.

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 281 nm (ϵ = 67300 L.cm⁻¹.mol⁻¹), 364 (42200), 423 (48000), 471 (56500), 494 (85500), 633 (11700), 691 (26000).

Crystal data: From CH₂Cl₂-hexane-MeOH, C₉₄H₈₀N₆NiOPT, M = 1563.44 g.mol⁻¹, triclinic space group P-1, a = 16.2245 (7) Å, b = 16.6358 (7) Å, c = 20.1051 (9) Å, α = 66.753°, β = 82.473°, γ = 77.190°, V = 4856.13 (4) Å³, Z = 2, T = 120 K, CuK α = 1.54178, 2.395 < θ < 66.659, 193125 reflections measured, R₁ = 4.07%, wR₂ = 10.9%, GoF = 1.071.

Synthesis of 2-(2,5-dimethoxystyryl)benzo[*c*]phenanthrene **143**



Chemical Formula: C₂₈H₂₂O₂
Exact Mass: 390.1620
Molecular Weight: 390.4820

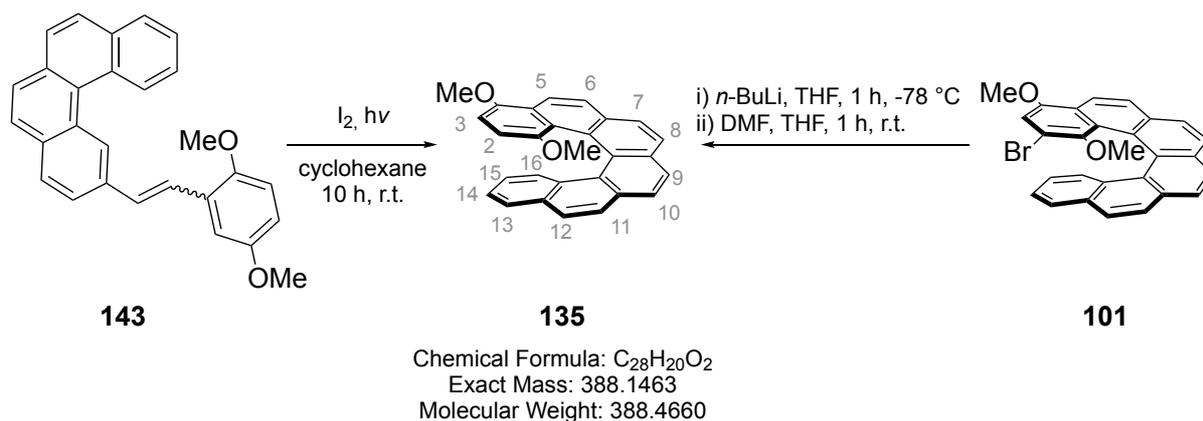
Under argon, NaH (60% in mineral oil) (277 mg, 6.92 mmol, 1.32 eq.) was added to a solution of diethyl 2,5-dimethoxybenzylphosphonate **142** (1.96 g, 6.81 mmol, 1.30 eq.) in freshly distilled THF (50 mL). After 15 min of stirring at room temperature, a solution of benzo[*c*]phenanthrene-2-carbaldehyde **89** (1.34 g, 5.24 mmol, 1 eq.) in freshly distilled THF (30 mL) was added dropwise. The resulting solution was heated at 50 °C for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H₂O (50 mL) was added. The THF was removed under reduced pressure. The resulting precipitate was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and the resulting solution was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL), dried over MgSO₄, and filtered. Subsequent purification of the crude product by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 30/70) afforded the desired product **143** as a yellow solid (1.91 mg, 4.89 mmol, 93%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 9.18 (dd, *J* = 8.5, 1.1 Hz, 1H, H₁₂), 9.15 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H₁), 8.04 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H₉), 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H₄), 7.95 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 1H, H₃), 7.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₅₋₈), 7.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₅₋₈), 7.82 (m, 2H, H₅₋₈), 7.74 (ddd, *J* = 8.5, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₁), 7.68 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H, H_a), 7.66 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.1 Hz, 1H, H₁₀), 7.39 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H, H_b), 7.27 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H_o), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H_m), 6.84 (dd, *J* = 8.9, 2.9 Hz, 1H, H_p), 3.90 (s, 3H, OCH_{3-m}), 3.87 (s, 3H, OCH_{3-o}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 153.9, 151.6, 135.8, 133.7, 133.1, 131.4, 130.8, 130.5, 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.5, 127.4 (CH), 127.31 (CH), 127.28, 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.4 (CH), 126.0 (CH), 123.9 (CH), 123.5 (CH), 114.0 (CH), 112.5 (CH), 111.7 (CH), 56.5 (CH₃), 56.0 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 390.1614; found 390.1633.

Synthesis of 1,4-dimethoxyhexahelicene (\pm) **135**



Method 1:

A solution of 2-(2,5-dimethoxystyryl)benzo[c]phenanthrene **143** (1.0 g, 2.56 mmol, 1 eq.) and iodine (49 mg, 0.38 mmol, 15 mol%) in cyclohexane (400 mL) was irradiated in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150 W) for 10 h. Sodium thiosulfate (5 g) was added and the solution was stirred overnight. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60) to afford **135** as a yellow solid (337 mg, 0.87 mmol, 34%).

Method 2:

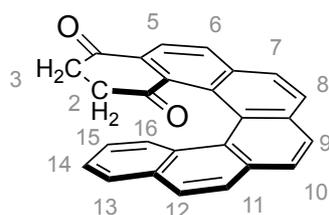
Under argon at -78 °C, to a solution of 2-bromo-1,4-dimethoxyhexahelicene (\pm) **101** (500 mg, 1.07 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (20 mL) was added *n*-BuLi (1.6 M in hexanes) (0.74 mL, 1.18 mmol, 1.1 eq.). After 1 h of stirring at this temperature, dry DMF (0.3 mL, 3.2 mmol, 3 eq.) was added and the solution was allowed to warm to room temperature. H₂O (10 mL) was added. The solution was concentrated under reduced pressure, CH₂Cl₂ (20 mL) was added. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (5 x 30 mL), dried over MgSO₄, filtered, and the solvents were removed under reduced pressure. The crude solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60) to give **135** as a yellow solid (76 mg, 0.2 mmol, 18%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H₅), 8.05 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 8.02 – 7.95 (m, 4H, H₆ + 3*H₇₋₁₂), 7.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.78 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₃), 7.15 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₄), 7.11 (dd, *J* = 8.5, 1.2 Hz, 1H, H₁₆), 6.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₂₋₃), 6.58 (ddd, *J* = 8.5, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₅), 6.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₂₋₃), 4.02 (s, 3H, OCH_{3out}), 2.53 (s, 3H, OCH_{3in}).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 149.6, 132.2, 132.0, 131.8, 130.9, 128.9, 128.6, 127.3 (CH), 127.01 (CH), 126.96 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 126.44 (CH), 126.42 (CH), 126.1 (CH), 125.7, 125.1 (CH), 124.6, 124.2, 123.6 (CH), 122.9, 121.2 (CH), 105.8 (CH), 104.8 (CH), 56.4 (CH_3), 53.8 (CH_3).

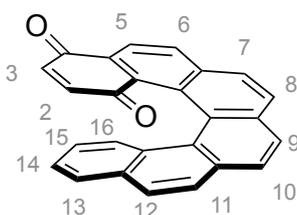
ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[\text{M}^{*+}]$) 388.1458; found 388.1448.

Synthesis of 2,3-dihydrohexahelicene-1,4-dione (\pm) (**136**), hexahelicene-1,4-dione (\pm) (**137**) and 4-ethoxyhexahelicene-1-ol (\pm) (**138**)



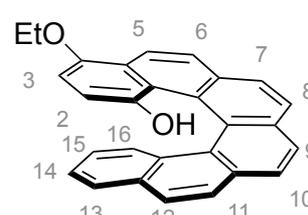
136

Chemical Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$
Exact Mass: 360.1150
Molecular Weight: 360.4120



137

Chemical Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2$
Exact Mass: 358.0994
Molecular Weight: 358.3960



138

Chemical Formula: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$
Exact Mass: 388.1463
Molecular Weight: 388.4660

Attempt 1: Purification with CH_2Cl_2 stabilized with EtOH

Under argon, a solution of BBr_3 (4 mL, 1 M in CH_2Cl_2) was added to the solid 1,4-dimethoxyhexahelicene **135** (160 mg, 0.41 mmol, 1 eq.) and the resulting solution was stirred at room temperature for 1 h. The solution was poured in water (50 mL). The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (2 x 20 mL), dried over MgSO_4 and filtered. The solvents were evaporated under reduced pressure and the resulting solid was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 (EtOH stabilized)/cyclohexane 40/60) to afford **136** (m = 46 mg, 0.13 mmol, 43%), **137** (51 mg, 0.14 mmol, 34%) and **138** (80 mg, 0.21 mmol, 51%) as orange solids.

Attempt 2: Purification with distilled CH_2Cl_2

Under argon, a solution of BBr_3 (4 mL, 1M in CH_2Cl_2) was added to the solid 1,4-dimethoxyhexahelicene **135** (160 mg, 0.41 mmol, 1 eq.) and the resulting solution was stirred at room temperature for 1 h. The solution was poured in water (50 mL). The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (2 x 20 mL), dried over MgSO_4 and filtered. The solvents were evaporated under reduced pressure and the resulting solid was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 (distilled)/cyclohexane 40/60) to afford **136** (71 mg, 0.20 mmol, 48%) and **137** (77 mg, 0.21 mmol, 51%) as orange solids.

2,3-dihydrohexahelicene-1,4-dione (\pm) 136

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.14 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H₅), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H₆), 8.08 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H₁₃), 8.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H₇₋₁₂), 7.99 – 7.93 (m, 2H, H₇₋₁₂ + H₁₆), 7.91 (m, 2H, H₇₋₁₂), 7.87 (bs, 2H, H₇₋₁₂), 7.47 (ddd, J = 8.0, 7.0, 1.2 Hz, 1H, H₁₅), 7.29 – 7.19 (m, 1H, H₁₄), 2.95 (ddd, J = 16.8, 8.0, 4.8 Hz, 1H, H₂₋₃), 2.69 (ddd, J = 16.8, 9.6, 6.7 Hz, 1H, H₂₋₃), 2.06 (ddd, J = 14.8, 6.7, 4.8 Hz, 1H, H₂₋₃), 1.78 (ddd, J = 14.8, 9.6, 8.0 Hz, 1H, H₂₋₃).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 196.7, 195.9, 139.2, 135.9, 133.5, 133.03, 132.99, 132.6 (CH), 131.1, 130.3 (CH), 130.1, 129.9, 129.1 (CH), 129.0 (CH), 127.90 (CH), 127.86 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.18, 126.17 (CH), 125.4 (CH), 125.2, 123.5 (CH), 38.3 (CH₂), 35.8 (CH₂).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+K⁺]) 399.0782; found 399.0793.

hexahelicene-1,4-dione (\pm) 137

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H₅), 8.19 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H₆), 8.14 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H₁₃), 8.04 – 7.83 (m, 7H, H₇ + H₈ + H₉ + H₁₀ + H₁₁ + H₁₂ + H₁₆), 7.40 (ddd, J = 7.9, 6.8, 1.2 Hz, 1H, H₁₅), 7.14 (ddd, J = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H, H₁₄), 6.54 (d, J = 10.1 Hz, 1H, H₂), 6.00 (d, J = 10.1 Hz, 1H, H₃).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 185.6, 185.2, 140.0 (CH), 135.9, 134.9 (CH), 134.4, 133.6, 133.0 (CH), 132.5, 131.3, 130.5 (CH), 130.0, 129.7, 129.4 (CH), 128.9 (CH), 127.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 126.1, 125.2, 123.0 (CH).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 359.1067; found 359.1063.

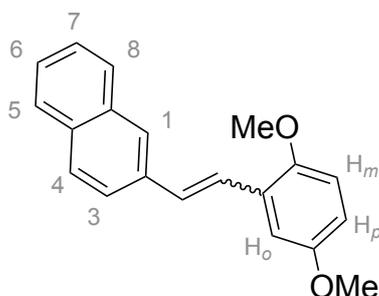
Crystal data: From CH_2Cl_2 -MeOH, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2$, $M = 358.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0.26 x 0.22 x 0.08, orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$, $a = 20.3727$ (10) Å, $b = 7.2318$ (4) Å, $c = 11.4509$ (5) Å, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 1687.08$ (14) Å³, $Z = 4$, $T = 120 \text{ K}$, $\text{Mo}\backslash\text{K}\alpha = 0.71073$, $2,676 < \theta < 28.002$, 26683 reflections measured, $R_1 = 4.16\%$.

4-ethoxyhexahelicene-1-ol (\pm) 138

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.51 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₅₋₁₂), 8.16 – 8.05 (m, 3H, H₅₋₁₂), 8.03 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H₅₋₁₂), 7.96 (bs, 2H, H₅₋₁₂), 7.94 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₅₋₁₂), 7.83 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₃), 7.21 (ddd, J = 8.0, 7.0, 1.3 Hz, 1H, H₁₄), 7.03 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₂₋₃), 6.71 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₁₆), 6.63 (ddd, J = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₅), 6.20 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₂₋₃), 4.28 (dq, J = 8.5, 6.9 Hz, 1H, CH₂), 4.13 (dq, J = 8.7, 6.9 Hz, 1H, CH₂), 3.86 (s, 1H, OH), 1.59 (t, J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 148.9, 146.1, 132.5, 132.4, 132.0, 130.6, 128.7 (CH), 128.5, 127.50 (CH), 127.47 (CH), 127.3 (CH), 127.23, 127.22 (CH), 127.17 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 125.7 (CH), 125.6 (CH), 124.4, 123.9 (CH), 123.4, 123.0, 122.4 (CH), 121.6, 111.8 (CH), 108.7 (CH), 65.1 (CH_2), 15.2 (CH_3).

2-(2,5-dimethoxystyryl)naphthalene **145**



Chemical Formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$
Exact Mass: 290.1307
Molecular Weight: 290.3620

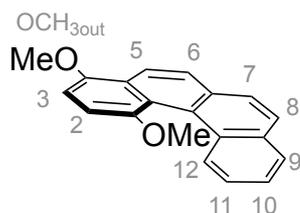
Under argon, NaH (60% in mineral oil) (277 mg, 6.92 mmol, 1.32 eq.) was added to a solution of diethyl 2,5-dimethoxybenzylphosphonate **142** (2.47 g, 9.0 mmol, 1.3 eq.) in freshly distilled THF (50 mL). After 15 min of stirring at room temperature, a solution of 2-naphthaldehyde **84** (1.34 g, 8.6 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (30 mL) was added dropwise and the resulting solution was heated at 50 °C for 16 h. The solution was allowed to cool to room temperature and H_2O (50 mL) was added. The THF was removed under reduced pressure. The solid was dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL) and the resulting solution was washed with $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat.})}$ (3 x 20 mL), dried over MgSO_4 , and filtered. Subsequent purification of the crude solid by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$ 40/60) afforded the desired product **145** as a yellow solid (2.08 g, 7.1 mmol, 83%).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 7.91 – 7.80 (m, 5H, $\text{H}_1 + \text{H}_3 + \text{H}_4 + \text{H}_5 + \text{H}_8$), 7.62 (d, J = 16.4 Hz, 1H, H_{alkene}), 7.47 (m, 2H, $\text{H}_6 + \text{H}_7$), 7.29 (d, J = 16.4 Hz, 1H, H_{alkene}), 7.24 (d, J = 2.9 Hz, 1H, H_o), 6.92 – 6.72 (m, 2H, $\text{H}_m + \text{H}_p$), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 153.9, 151.6, 135.4, 133.8, 133.1, 129.5 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.3, 126.8 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 123.8 (CH), 123.7 (CH), 113.9 (CH), 112.4 (CH), 111.6 (CH), 56.4 (CH_3), 55.9 (CH_3).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ($[\text{M}^{*+}]$) 290.1301; found 290.1301

1,4-dimethoxybenzo[*c*]phenanthrene **146**



Chemical Formula: C₂₀H₁₆O₂
Exact Mass: 288.1150
Molecular Weight: 288.3460

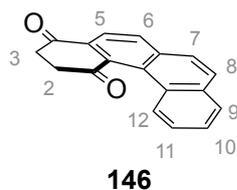
A solution of 2-(2,5-dimethoxystyryl)naphthalene **145** (1.0 g, 3.44 mmol, 1 eq.) and iodine (49 mg, 0.38 mmol, 15 mol%) in cyclohexane (400 mL) was irradiated in a photoreactor equipped with an immersion lamp (150 W) for 10 h. Sodium thiosulfate (5 g) was added and the solution was stirred overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 40/60) to afford **146** as a yellow solid (492 mg, 1.72 mmol, 49%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_{H} (ppm) = 8.35 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₅), 8.14 (dd, J = 8.4, 1.3 Hz, 1H, H₁₂), 7.98 – 7.89 (m, 2H, H₈ + H₉), 7.82 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₇), 7.81 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₆), 7.55 (ddd, J = 8.0, 6.8, 1.3 Hz, 1H, H₁₀), 7.51 (ddd, J = 8.4, 6.8, 1.6 Hz, 1H, H₁₁), 7.07 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₂), 7.02 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H₃), 4.06 (s, 3H, OCH_{3out}), 3.76 (s, 3H, OCH_{3in}).

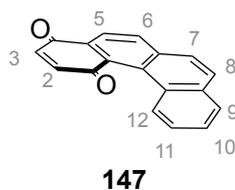
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_{C} (ppm) = 150.8, 150.2, 132.5, 131.9, 131.3 (CH), 130.3, 127.9 (CH), 127.1 (CH), 126.6 (CH), 126.4, 125.9 (CH), 125.8, 125.5 (CH), 123.5 (CH), 121.2, 120.9 (CH), 107.6 (CH), 105.7 (CH), 56.3 (CH₃), 55.1 (CH₃).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M⁺]) 288.1145; found 288.1151.

benzo[*c*]phenanthrene-1,4-dione (**146**) and 2,3-dihydrobenzo[*c*]phenanthrene-1,4-dione (**147**)



Chemical Formula: C₁₈H₁₂O₂
Exact Mass: 260.0837
Molecular Weight: 260.2920



Chemical Formula: C₁₈H₁₀O₂
Exact Mass: 258.0681
Molecular Weight: 258.2760

Under argon, a solution of BBr₃ (10 mL, 1M in CH₂Cl₂) was added to the solid 1,4-dimethoxybenzo[*c*]phenanthrene **145** (400 mg, 1.39 mmol, 1 eq.) and the resulting solution was stirred at room temperature for 1 h. The solution was poured in water (50 mL). The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (2 x 30 mL), dried over MgSO₄ and the solvents were removed under reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂(distillated)/cyclohexane 40/60) to afford **146** (189 mg, 0.72 mmol, 52%) and **147** (170 mg, 0.66 mmol, 47%) respectively as yellow and orange solids.

2,3-dihydrobenzo[*c*]phenanthrene-1,4-dione **146**

*Due to fast oxidation of the compound **146**, signals of the quinone **147** were always found in the NMR data of the reduced form.*

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.17 (m, 2H, H₅ + H₁₂), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H₆), 7.95 – 7.85 (m, 2H, H_{7/8} + H₉), 7.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H_{7/8}), 7.62 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₀), 7.52 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 3.52 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, H₂), 3.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, H₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 202.1, 195.1, 138.4, 137.1, 135.6, 133.8, 133.1 (CH), 131.4 (CH), 129.04 (CH), 128.97, 128.9 (CH), 128.0, 127.9 (CH), 126.08 (CH), 126.05 (CH), 123.8 (CH), 40.1 (CH₂), 39.3 (CH₂).

ESI-TOF-HR-MS (*m/z*): Calcd for ([M+H⁺]) 261.0910; found 261.0921.

benzo[*c*]phenanthrene-1,4-dione **147**

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ_H (ppm) = 8.34 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H₁₂), 8.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H₅), 8.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H₆), 7.91 – 7.85 (m, 2H, H_{7/8} + H₉), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H_{7/8}), 7.62 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.2 Hz, 1H, H₁₀), 7.48 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.4 Hz, 1H, H₁₁), 7.14 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, H₂), 6.98 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, H₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ_c (ppm) = 188.5, 185.3, 140.3 (CH), 136.9, 136.2 (CH), 134.0, 133.8 (CH), 132.9, 132.7, 131.2 (CH), 130.0 (CH), 129.4, 129.2, 128.32 (CH), 128.26 (CH), 125.9 (CH), 125.4 (CH), 123.3 (CH).

ESI-TOF-HR-MS (m/z): Calcd for ([M+H⁺]) 259.0754; found 259.0751.

LISTE DES FIGURES

Figure 1. a) modèle d'un acène simple, b) twistacène décrit par Pascal 1 et c) modèle de twistacène ponté décrit par le groupe de O. Gidron. ^{10,11}	9
Figure 2. Exemples de PAHs contenant des cycles à cinq, six et sept atomes.	11
Figure 3. a) Molécule déformée décrite par Itami et coll. 3 , ¹⁴ b) 4 analogue plan de 3 et c) Structure de 3 obtenue par diffraction des rayons X et observée de deux points de vue différents. Les atomes d'hydrogènes et les groupements R ont été omis pour plus de clarté.....	12
Figure 4. a) Réactions de Scholl menées dans différentes conditions pour former 6 et 7 et b) structures obtenues par diffraction des rayons X de 6 et 7 , les protons et les groupements <i>tert</i> -butyles ont été omis pour plus de clarté.....	13
Figure 5. Dimère d'hexabenzocoronènes préparés par les groupes de J. Crassous et N. Martín. ²² Les atomes d'hydrogène et les groupements <i>tert</i> -butyles ont été omis pour plus de clarté.....	14
Figure 6. Représentation des deux énantiomères du [6]héliène.	15
Figure 7. Réaction de photocyclisation du dérivé stilbénique 9	16
Figure 8. Synthèse d'un [5]héliène par une double réaction de Diels-Alder.....	16
Figure 9. Synthèse énantiosélective d'héliène développée par le groupe de I. Stary. ³³	17
Figure 10. Profil énergétique simplifié du processus d'isomérisation.....	17
Figure 11. Exemples d'héliènes et barrières de racémisation associées.	18
Figure 12. Spectres CD des deux énantiomères du 2-bromo-[6]héliène préparés selon la méthode de J. Sykora. ⁴⁴	21
Figure 13. Exemple de platinahéliène incorporé dans un système CP-OLED.	22
Figure 14. Nomenclature des porphyrines et aromaticité (en gras).	23
Figure 15. Orbitales frontières d'une porphyrine et transitions électroniques associées.	25
Figure 16. Voltampéramogramme classique d'une porphyrine de Ni (II), obtenu par voltampérométrie cyclique (CV) (cf. chapitre I).	25
Figure 17. Conformations adoptées par les porphyrines selon Scheidt et coll. ⁵²	26

Figure 18. a) Représentation de l'atropisomérisation des phényles en position <i>meso</i> et b) différenciation des faces de 26 selon les travaux de Collmann.	27
Figure 19. a) Auto-assemblage de porphyrines adoptant une structure hélicoïdale décrit par le groupe de T. Aida. ⁶⁶	29
Figure 20. a) Exemple de tétraporphyrine hélicoïdale préparée par le groupe de H. Shinokubo ³⁴ et b) structure obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène et les substituants <i>meso</i> ont été omis pour plus de clarté.	30
Figure 21. a) Phtalocyanines décrites par le groupe de T. J. Katz et b) hélicénocyanines et benzohélicénocyanines décrits par B. K. Mandal.	31
Figure 22. Porphyrines conjuguées à des hélicènes décrites par le groupe de A. Osuka.....	31
Figure 23. Hélicénophyrines préparées par le groupe de L. Latos-Grażyński, les substituants aryles, phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	32
Figure 24. a) [56]dodecaphyrine 43 décrite par Osuka et al. b) forme de « 8 » 44 décrite par L. Latos-Grażyński c) Structure d'un ruban de Möbius 45 et structure obtenue par diffraction des rayons X associée vue de profil (haut) et par le dessus (bas).....	33
Figure 25. a) Structure d'une indaphyrine hélicoïdale 46-M et b) structure de 46-Pt obtenue par diffraction des rayons X. Les groupements phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	34
Figure 26. a) Exemple d'une morpholinochlorine hélicoïdale préparée et b) structure obtenue par diffraction des rayons X associée. Les groupements phényles et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	35
Figure 27. a) Représentation du dimère 48 décrit par Osuka et al. et b) structure obtenue par diffraction des rayons X associée. Les atomes d'hydrogène et les substituants <i>meso</i> ont été omis pour plus de clarté.....	35
Figure 28. a) Trimère 49 décrit par Osuka et al. b) structure obtenue par diffraction des rayons X de l'isomère 49-B et c) zoom sur la structure d'un monomère. Les atomes d'hydrogènes non-pertinents et les substituants <i>meso</i> ont été omis pour plus de clarté.....	36
Figure 29. Synthèse d'assemblages multi-porphyriniques par liaison de coordination.	39

Figure 30. a) Structure obtenue par diffraction des rayons X d'une telle porphyrine. Les atomes d'hydrogène et les groupements toyles <i>meso</i> ont été omis pour conserver la clarté de la représentation, b) représentation de l'équilibre entre les deux hélices.....	40
Figure 31. a) Représentation schématique du phénomène de dédoublement spontané, b) structure d'une paire homochirale de deux points de vue orthogonaux. Les atomes d'hydrogène et les groupements toyles <i>meso</i> ont été omis pour conserver la clarté de la représentation	41
Figure 32. a) Structure des porphyrines hélicoïdales synthétisées et b) étude RMN ¹ H à température variable pour 50-Me	42
Figure 33. Encombrement stérique croissant selon la nature du substituant porté.....	43
Figure 34. Structure des nouvelles porphyrines cibles.....	43
Figure 35. Synthèse du 2,6-diméthyl-4- <i>tert</i> -butyl-benzaldéhyde A	45
Figure 36. Synthèse de l'acide 3,5-diéthylbenzoïque 58-Et à partir de 2,6-diéthylaniline 53-Et	45
Figure 37. Synthèse des différents précurseurs B-R selon les substituants (R = H, Me, Et).	46
Figure 38. Introduction de la fonction aldéhyde en utilisant le <i>tert</i> -butyllithium comme base.	47
Figure 39. Optimisation de la réaction d'introduction de l'aldéhyde par changement de la nature de l'amide.....	48
Figure 40. Formations des différentes porphyrines 65-R (R = H, Me, Et).....	49
Figure 41. Formation des porphyrines cyclisées 67-R (R = H, Me, Et).....	49
Figure 42. Synthèse des porphyrines cibles P-M-R	50
Figure 43. Spectres RMN ¹ H de la région aromatique de P-H₂-H à différentes températures (CD ₂ Cl ₂ , 600 MHz).	52
Figure 44. Spectres RMN ¹ H de la région aromatique de P-Pd-H à différentes températures (CD ₂ Cl ₂ , 600 MHz).	53
Figure 45. Spectres RMN ¹ H de la région aromatique de P-Ni-H à différentes températures (CD ₂ Cl ₂ , 600 MHz).	54
Figure 46. Spectres RMN ¹ H de la région aromatique de P-H₂-Me à différentes températures (C ₂ Cl ₄ D ₂ , 300 MHz).....	55

Figure 47. Spectres RMN ^1H de la région aromatique de P-Ni-Me à différentes températures ($\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, 300 MHz).....	56
Figure 48. Chromatogramme montrant la séparation des deux énantiomères de la porphyrine P-Pd-Et	57
Figure 49. a) Structure d'une tétraphényle porphyrine ($\text{H}_2\text{-TPP}$) et b) sa forme diacide ($\text{H}_4\text{-TPP}^{2+}$), ^{97,98} les groupements phényles, les atomes d'hydrogènes non-pertinents et le contre-ion associé à l'espèce $\text{H}_4\text{-TPP}^{2+}$ ont été omis pour conserver la clarté de la représentation.	59
Figure 50. a) Structure d'une porphyrine de nickel (II) mono-cyclisée adoptant une conformation « ruffled », b) Structure d'une porphyrine de palladium (II) doublement cyclisée adoptant une conformation plus plane (waved).....	60
Figure 51. a) Fragment étudié et b) valeurs des barrières énergétiques de racémisation calculées.	61
Figure 52. Représentation des états de transitions des fragments $\text{R} = \text{H}$ pour a) $\text{M} = \text{H}_2$ et b) $\text{M} = \text{Pd}$ (II), c) $\text{M} = \text{Ni}$ (II).....	62
Figure 53. a) Représentation des états de transition des [n]héliènes ($n = 4, 5$) et b) représentation des états de transition des fragments $\text{M} = \text{Ni}$ (II), Pd (II) et $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$	63
Figure 54. Spectres d'absorption UV/vis des différentes porphyrines étudiées P-Ni-R , P-H₂-R et P-Pd-R	65
Figure 55. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines de nickel (II) P-Ni-R-1 et P-Ni-R-2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).	66
Figure 56. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines bases libres P-H₂-R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).	67
Figure 57. Spectres de dichroïsme circulaire des porphyrines de palladium (II) P-Pd-R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).	68
Figure 58. Spectres d'absorption et d'émission des porphyrines P-H₂-H et P-Pd-H	69
Figure 59. Exemple de cyclovoltammogramme obtenu pour P-Ni-Et	70
Figure 60. Nouvelle structure de porphyrines cibles.....	71
Figure 61. Nouvelle synthèse de porphyrines envisagée avec un cycle à sept atomes.	72

Figure 62. Structures obtenues par diffraction des rayons X de porphyrines a) base libre, b) de Nickel possédant un cycle à sept atomes. Les atomes d'hydrogène, les substituants <i>meso</i> a) 4-éthylphényle et b) 3,5-di- <i>tert</i> butylphényle ont été omis pour plus de clarté.....	73
Figure 63. Synthèse d'une porphyrine portant un lien coordinant 72	73
Figure 64. Premier exemple de réaction de Scholl appliquée à une porphyrine et décrit par le groupe de M. J. Scott. ¹⁰⁰	78
Figure 65. Exemples de porphyrines dont le système aromatique est étendu grâce à une ou plusieurs réactions de Scholl ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸	78
Figure 66. Synthèse d'une porphyrine doublement cyclisée par une réaction de Scholl décrite par le groupe de A. Osuka. ¹⁰⁹	79
Figure 67. Synthèse de porphyrines dont les systèmes aromatiques sont étendus par une réaction de Scholl et décrit par le groupe de N. Jux ¹¹⁰	79
Figure 68. Mécanisme radicalaire proposé de la réaction de Scholl. ¹¹¹	80
Figure 69. Représentation de l'encombrement a) sur les positions périphériques d'une porphyrine et b) aux positions 1 et 2 d'un dérivé [6]héliène.....	80
Figure 70. Étape clé de la synthèse envisagée d'une porphyrine hélicoïdale.....	81
Figure 71. Synthèse du porphyrine-[4]héliène 92 et première tentative de cyclisation.....	82
Figure 72. Synthèse de 2-bromo-[6]héliène adaptée des travaux de J. Sýkora ¹¹²	82
Figure 73. a) Avantages structuraux apportés par la nouvel héliène cible et b) cyclisation d'un substituant aryle <i>meso</i> avec son pyrrole voisin par une réaction de Scholl.....	83
Figure 74. Spectres électroniques des espèces 95 et P-[1]-OMe	84
Figure 75. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ¹ H de 95 et P-[1]-OMe	85
Figure 76. Synthèse du 1,4-diméthoxy-2-bromo-[6]héliène 101	85
Figure 77. Structure de 101 obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.....	86
Figure 78. Synthèse statistique du porphyrine-héliène 103	86
Figure 79. Zone aromatique du spectre RMN ¹ H de 103 (CDCl ₃ , 500 MHz).....	87

Figure 80. Structure de 103 obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène non-pertinents et les substituants <i>meso</i> ont été omis pour plus de clarté.	87
Figure 81. Tentative de synthèse de la porphyrine P-[6]-OMe par une réaction de Scholl.	88
Figure 82. Synthèse du 1,4-diméthyl-2-formyl-[4]héliène 112	88
Figure 83. Synthèse de la porphyrine 114	89
Figure 84. Extension du système aromatique de 114 par la conjugaison à un [4]héliène grâce à une réaction de Scholl.	89
Figure 85. Zone aromatique du spectre RMN ¹ H de P-[4]-Me à différentes températures.	90
Figure 86. Spectres électroniques des composés 114 et P-[4]-Me	91
Figure 87. Synthèse du précurseur héliénique 117	91
Figure 88. Synthèse d'une porphyrine halogénée 122 comme précurseur de couplage de Suzuki-Miyaura.	92
Figure 89. Synthèse de la porphyrine P-[6]-Me par une réaction de couplage pallado-catalysée et tentative de cyclisation par une réaction de Scholl.	93
Figure 90. Exemple de dimère de porphyrines décrit par le laboratoire.	95
Figure 91. Architectures en carré décrites par J.-M Lehn et C. M. Drain. ¹¹⁶	96
Figure 92. Dimère de porphyrine 126 décrit par S. Richeter et structure associée obtenue par diffraction des rayons X. ¹¹⁷ Les groupements <i>meso</i> et les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour plus de clarté.	97
Figure 93. Dimère de porphyrines préparés le groupe de Y. Matano. ¹¹⁸	97
Figure 94. a) Structure d'un dimère classique développé par le laboratoire et b) représentation schématique du recouvrement orbitalaire entre les différentes entités.	98
Figure 95. Exemples de complexes de coordination à base d'héliènes CPL-actifs.	99
Figure 96. Équilibre redox entre le complexe 129 et sa forme oxydée 129²⁺	100
Figure 97. Représentation des changements conformationnels de 130 selon différents stimuli. .	101
Figure 98. Structure de 131 et réaction de référence.	101
Figure 99. Choix de la structure du ligand héliénique.	102
Figure 100. Structures des complexes porphyrines-héliènes cibles et précurseurs requis.	103

Figure 101. Exemples de dimères non-désirés.....	104
Figure 102. Synthèse du complexe de coordination [1]H-Pd(acac) à partir de [1]H	104
Figure 103. Synthèse du premier complexe P(Ni)-Pd-[1]H à partir de [1]H et P-Ni-H	105
Figure 104. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ¹ H des composés [1]H-Pd(acac) (haut), P(Ni)-Pd-[1]H (milieu), P-Ni-H (bas).....	105
Figure 105. Zoom du spectre ROESY ¹ H- ¹ H de P(Ni)-Pd-[1]H sur les corrélations spatiales de a) le proton de la pyridine (bleu) et b) le proton du phényle (orange).	106
Figure 106. Superposition des spectres électroniques normalisés des espèces P-Ni-H , P(Ni)-Pd(PPh₃)Cl et P(Ni)-Pd-[1]H	107
Figure 107. Synthèse des dérivés 2-([n]hélécène-2-yl)-2-pyridine [n]H	107
Figure 108. Synthèse des complexes précurseurs [n]H-Pd(acac)	108
Figure 109. a) Représentations des différents sites de cyclométallation et b) régiosélectivité de la réaction de coordination de [2]H	109
Figure 110. Synthèse des complexes porphyrine-hélécène P(M)-Pd-[n]H	109
Figure 111. Superposition des zones aromatiques des spectres RMN ¹ H des composés [6]H (haut), P(Ni)-Pd-[6]H (milieu) et P-Ni-H (bas).	110
Figure 112. Zoom du spectre ROESY ¹ H- ¹ H de P(Ni)-Pd-[6]H sur les corrélations spatiales de a) le proton de la pyridine (bleu) et b) le proton du phényle (orange).	111
Figure 113. a) et b) Structure de P(Ni)-Pd-[6]H obtenue par diffraction des rayons X, vue selon deux angles différents et c) Les atomes d'hydrogène et les substituants aryles <i>meso</i> ne sont représentés que si leur présence est pertinente.....	112
Figure 114. Structure d'une paire de porphyrines P(Ni)-Pd-[6]H , vue selon deux angles de vues orthogonaux, les atomes d'hydrogène et les substituants aryles ont été omis pour plus de clarté.	113
Figure 115. Formation de complexes de type (2-phénylpyridine)Pt(acac).	113
Figure 116. Synthèse d'un complexe intermédiaire (P)-[6]H-Pt(acac)	114
Figure 117. Réaction de formation du conjugué P(Ni)-Pt-[6]H à partir de P-Ni-H et [6]H-Pt(acac)	114

Figure 118. Structure de P(Ni)-Pt-[6]H obtenue par diffraction des rayons X vue a) isolée et b) sous forme de paire. Les atomes d'hydrogènes ont été omis et les groupements aryles n'ont été représentés que lorsqu'ils ne perturbaient pas la clarté de la représentation.	115
Figure 119. Superposition des spectres électroniques des composés P(Ni)-Pd-[n]H pour n = 1, 2, 4, 6.....	116
Figure 120. Superposition des spectres électroniques des composés P(Ni)-Pd-[6]H , P(H₂)-Pd-[6]H , P(Pd)-Pd-[6]H	116
Figure 121. a) Superposition des spectres électroniques des composés P(Ni)-Pd-[6]H et P(Ni)-Pt-[6]H et b) zoom sur leurs bandes de Soret.....	117
Figure 122. Récapitulatif des potentiels redox des composés P(M)-M'-[n]H	118
Figure 123. Structures obtenues par rayons X des composés 91 , 101 , 119 . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	121
Figure 124. a) Représentation d'un hélicène et de ses angles significatifs et b) tableau récapitulatif des valeurs des angles de torsions.	122
Figure 125. a) Représentation des interactions non covalentes présentes au sein des composés 91 , 101 , 119 obtenus grâce à une collaboration avec le Dr. C. Gourlaouen (Institut de Chimie, Université de Strasbourg) et b) structures obtenues par rayons X de ces trois composés, les atomes d'hydrogène non-pertinents ont été omis pour plus de clarté.	123
Figure 126. Spectres électroniques des composés 91 , 101 , 119	125
Figure 127. Superposition des spectres CD des énantiomères des espèces 91 , 101 et 119 et b) variation de leurs facteurs de dissymétrie d'absorption selon la longueur d'onde.	126
Figure 128. Réaction de formation de 102 et du produit secondaire 135	127
Figure 129. a) Accès envisagé à la 1,4-quinone 137 à partir du 1,4-diméthoxy-[6]hélicène 135 et b) réaction entre une 2-amino-porphyrine de nickel (II) 138 et un dérivé 1,4-benzoquinone décrite par J. A. S. Cavaleiro ¹³⁷ et c) hybrides porphyrine-hélicène ciblés par cette approche.	128
Figure 130. Accès au 1,2-dihydroxy[6]hélicène 140 décrit par le groupe de F. Diederich. ¹³⁶	129
Figure 131. Réaction de déméthylation du 1,4-diméthoxy-[6]hélicène 135 par le tribromure de bore BBr ₃	129

Figure 132. Représentation de l'équilibre tautomérique de l'acétone, de l'acétylacétone et du phénol.....	130
Figure 133. Synthèse de l'hélicène 136 à partir de 89 et 139	131
Figure 134. Déplacement de l'équilibre vers le tautomère dicétone 144'	131
Figure 135. Spectres RMN ¹ H des composés 135 (haut), 137 (milieu) et 136 (bas) (CDCl ₃ , 400 MHz).	132
Figure 136. Représentation schématique de la multiplicité des signaux CH ₂ de 136	133
Figure 137. Structure du composé 137 , obtenue par diffraction des rayons X. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. b) rappel des valeurs des différents angles des hélicènes 91 , 101 et 119	133
Figure 138. Réaction du 1,4-diméthoxynaphtalène avec BBr ₃	134
Figure 139. Synthèse du 1,4-diméthoxy[4]hélicène 146	134
Figure 140. Réaction de déméthylation de 146 par BBr ₃	135
Figure 141. a) Superposition des spectres ¹³ C et ¹³ C DEPT du composé 147 et b) zoom sur la région des signaux CH ₂ du spectre ¹ H.....	135
Figure 142. a) Nomenclature utilisée et b) population électronique des bassins de liaison C-C pour les différents composés.....	138
Figure 143. Analyse ELF du benzène et nature des bassins ELF.	138
Figure 144. Cartographie des interactions non-covalentes du tautomère diphérol (à gauche) et dicétone (à droite) selon des calculs DFT menés par le Dr. C. Gourlaouen.....	139

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Récapitulatif de la torsion des twistacènes selon la valeur de n.	9
Tableau 2. Récapitulatif des valeurs de pouvoir rotatoire spécifique de quelques espèces chirales.	20
Tableau 3. Tableau récapitulatif des barrières énergétiques de rotation en fonction des substituants portés pour des dérivés <i>meso-tetraaryl</i> porphyrine.	28
Tableau 4. Récapitulatif des barrières d'inversions de 46 selon la nature de M. a) valeurs mesurées et b) Valeurs calculées par la méthode B3LYP-D3/def2-SVP.	34
Tableau 5. Récapitulatif des temps de demi-vie et des barrières d'inversion des porphyrines.	58
Tableau 6. Récapitulatif des excès énantiomériques obtenus pour la séparation de chacun des atropisomères.	65
Tableau 7. Potentiels mesurés par rapport au couple Fc/Fc ⁺ , le nombre d'électrons échangés est indiqué entre parenthèses.	70
Tableau 8. Récapitulatif des valeurs des pouvoirs rotatoires molaires des hélicènes 91 , 101 , 119 et du [6]hélicène.	125
Tableau 9. Différences d'énergies entre les tautomères diphénols et dicétones selon les positions relatives des substituants.	136
Tableau 10. Récapitulatif des différences énergétiques entre les formes tautomères diphénols et dicétones selon le nombre de cycles aromatiques n, et leurs positions relatives.	137

PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

Publication :

A New Phenanthroline Ligand and the Spontaneous Resolution of its Homoleptic Copper(I) Complex

J.L. Appleton, V. Silber, J.-C. Chambron, J. Weiss, R. Ruppert, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 47, 7320-7326.
DOI : 10.1002/ejoc.202001126

Présentations orales :

Groupe de recherche sur les Macrocycles Pyrroliques (GDR MAPYRO)

27 Mai 2021

Communication orale

V. Silber, M.-A. Carvalho, R. Ruppert, M. Jean, N. Vanthuyne

International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP)

28 juin – 3 juillet 2021

Communication par affiche

V. Silber, M.-A. Carvalho, R. Ruppert, M. Jean, N. Vanthuyne

Journée des doctorants de l'école doctorale ED222

12 novembre 2020

Communication orale

V. Silber, M.-A. Carvalho, R. Ruppert, M. Jean, N. Vanthuyne

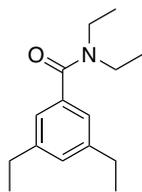
Journée des doctorants de l'école doctorale ED222

3 décembre 2019

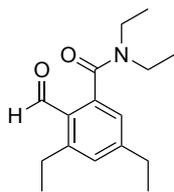
Communication orale

V. Silber, M.-A. Carvalho, R. Ruppert, M. Jean, N. Vanthuyne

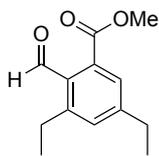
RECAPITULATIF DES MOLECULES



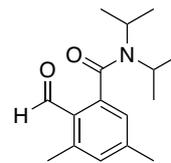
59-Et



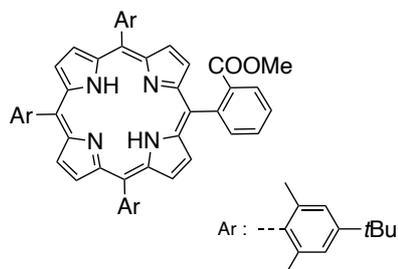
60-Et



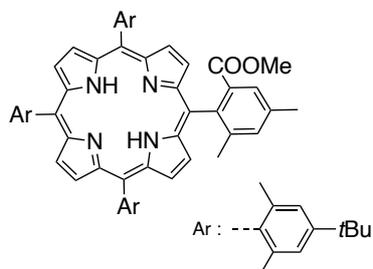
B-Et



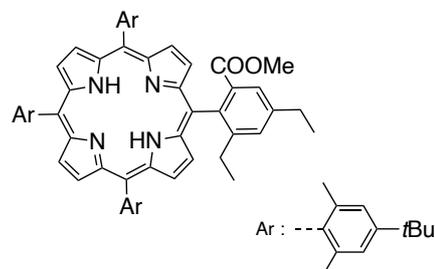
64-Me



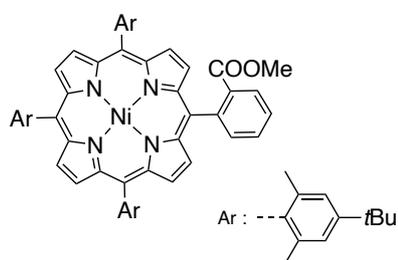
65-H



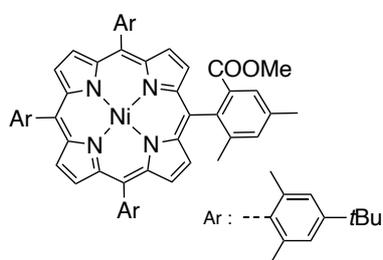
65-Me



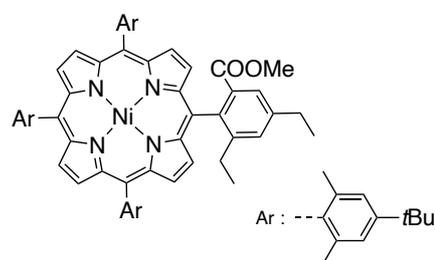
65-Et



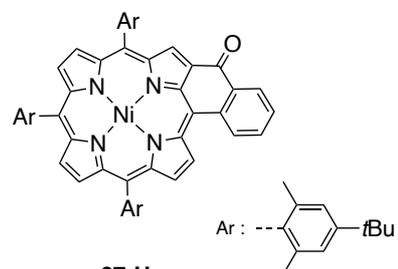
66-H



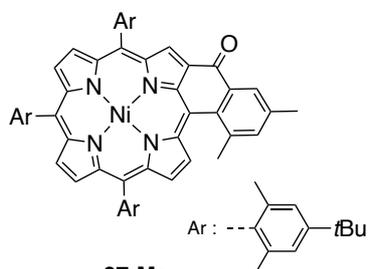
66-Me



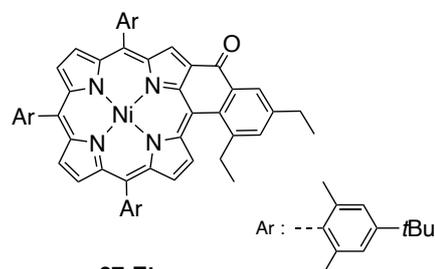
66-Et



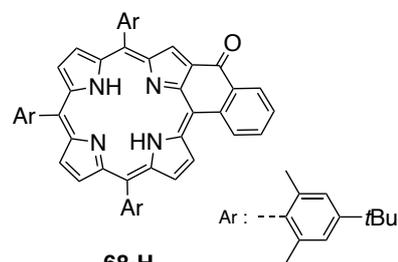
67-H



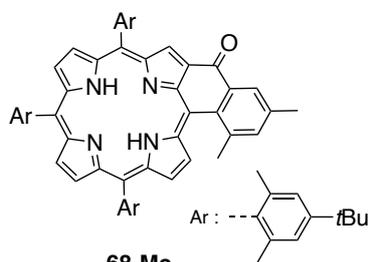
67-Me



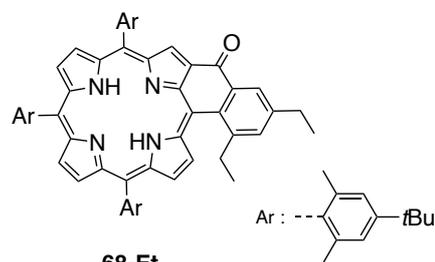
67-Et



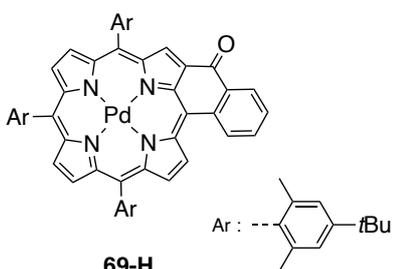
68-H



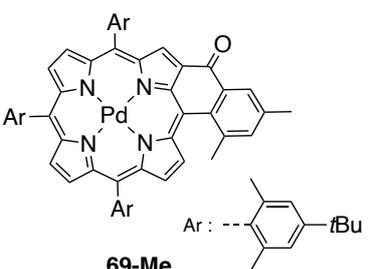
68-Me



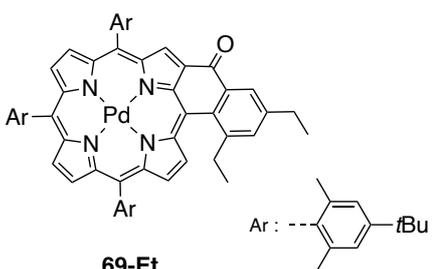
68-Et



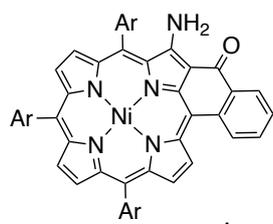
69-H



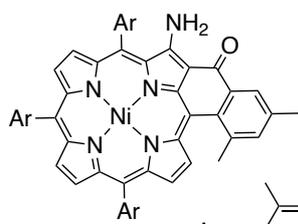
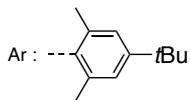
69-Me



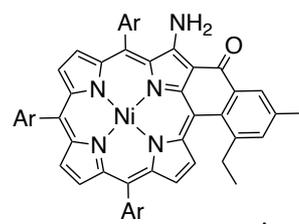
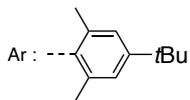
69-Et



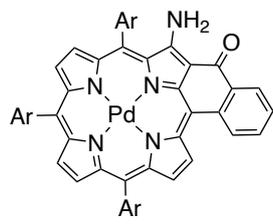
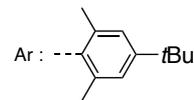
P-Ni-H



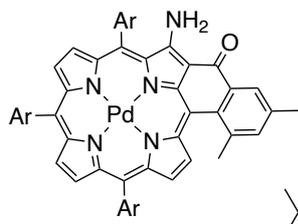
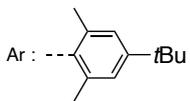
P-Ni-Me



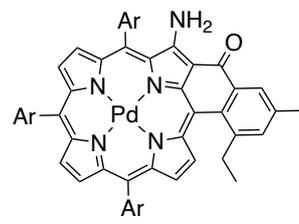
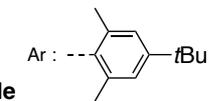
P-Ni-Et



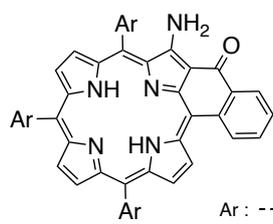
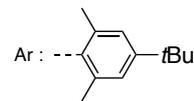
P-Pd-H



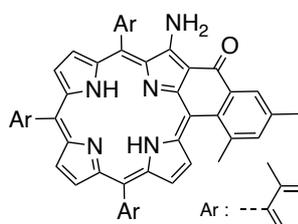
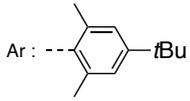
P-Pd-Me



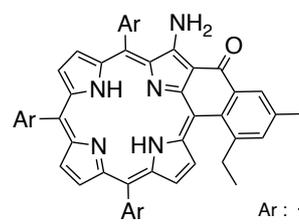
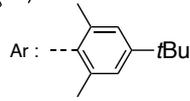
P-Pd-Et



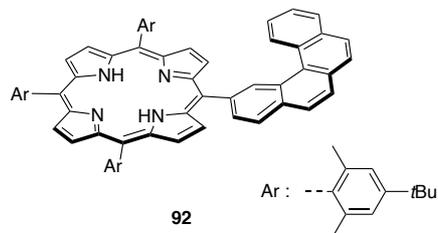
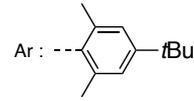
P-H₂-H



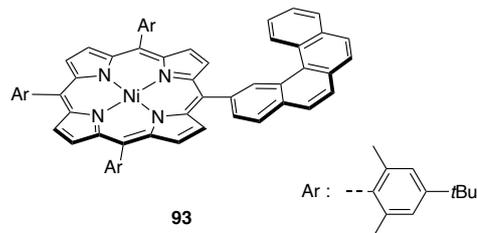
P-H₂-Me



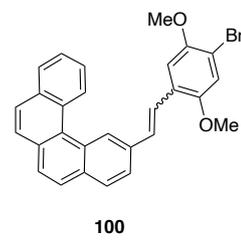
P-H₂-Et



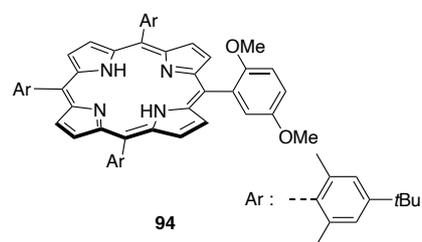
92



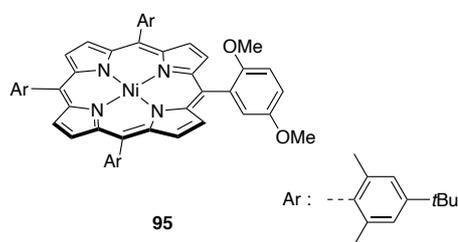
93



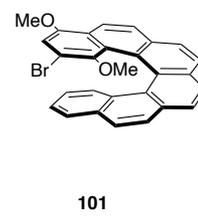
100



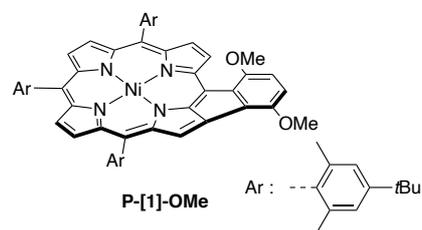
94



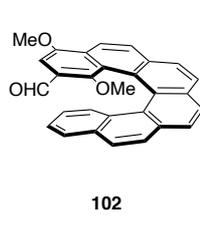
95



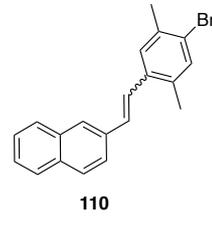
101



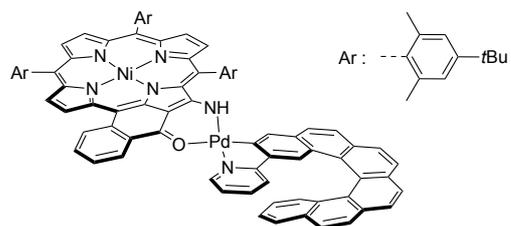
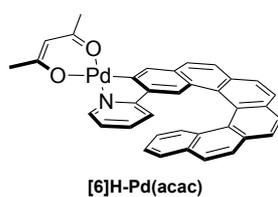
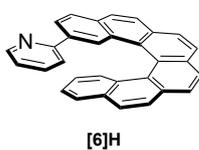
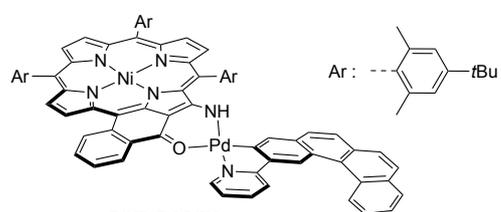
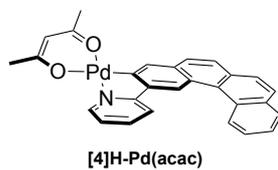
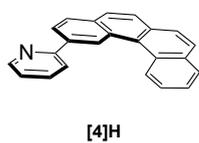
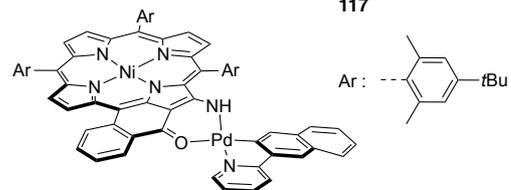
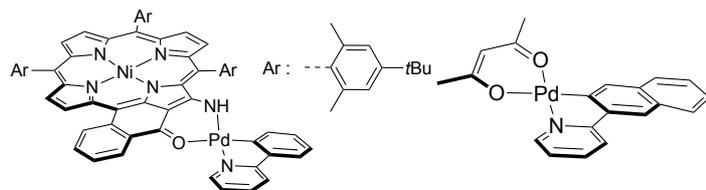
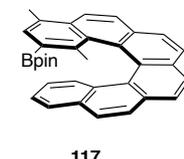
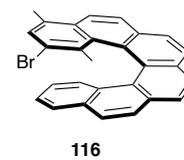
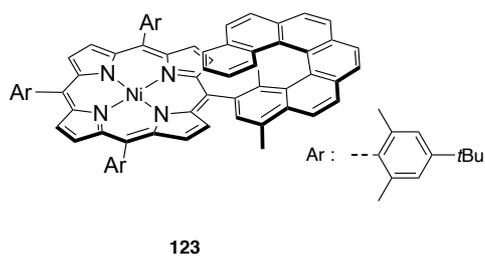
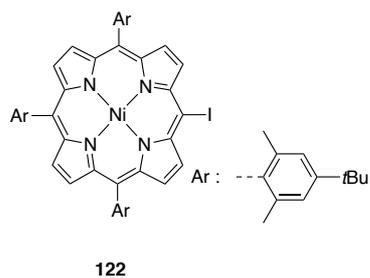
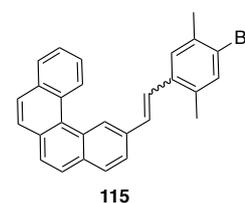
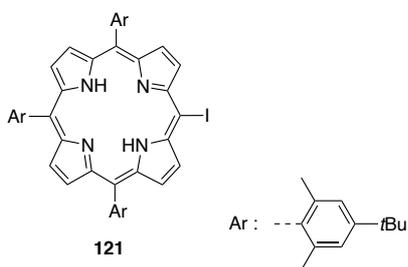
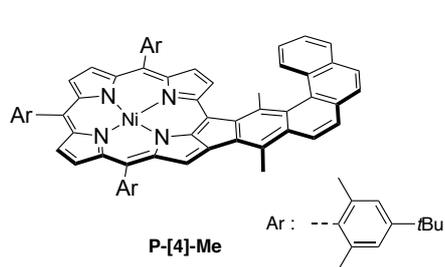
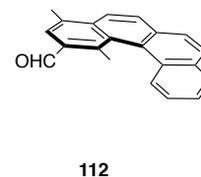
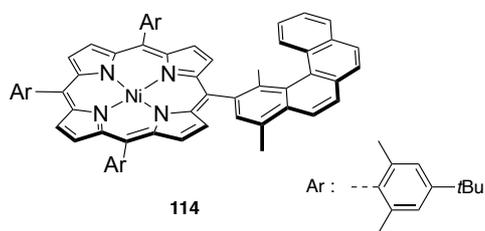
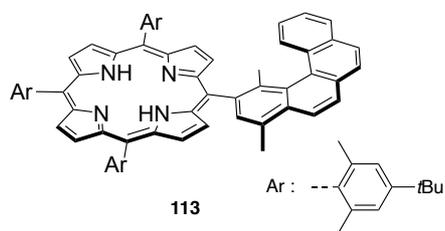
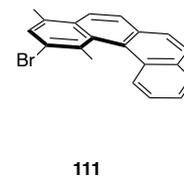
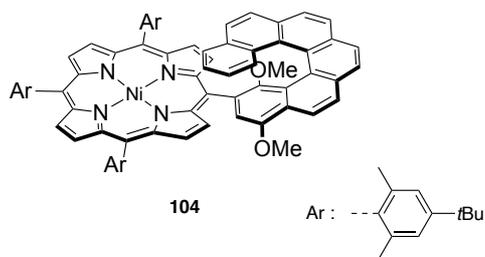
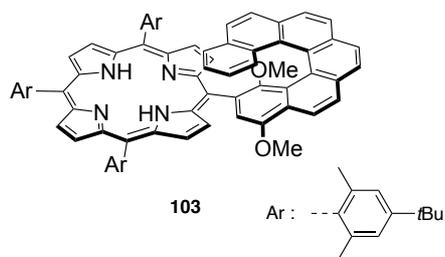
P-[1]-OMe



102



110



Porphyrines étendues et hélicité

Résumé

L'objectif général de cette thèse a été la synthèse et la caractérisation de porphyrines dont la délocalisation électronique s'étend à travers un système hélicoïdal. Au sein d'une porphyrine, une cyclisation intramoléculaire conduit à la formation de deux atropisomères hélicoïdaux en échange rapide. Les barrières énergétiques d'inversion de ces hélices ont été étudiées en fonction de différents éléments structuraux. Certains énantiomères ont été séparés et malgré leurs propriétés chiroptiques, les temps de demi-vie mesurés en solution sont trop modestes pour rendre ces composés exploitables. D'autres approches visant à s'affranchir du phénomène de racémisation ont alors été développées. Une stratégie alternative consiste à établir une communication électronique entre une porphyrine et un hélicène, un fragment hélicoïdal connu pour sa stabilité conformationnelle. La première approche a consisté à fusionner les deux entités de façon covalente et a permis de former une première porphyrine hélicoïdale. Une deuxième approche est basée sur l'utilisation d'un ion métallique connecteur comme relais électronique entre la porphyrine et l'hélicène. Grâce à cette méthode, plusieurs complexes ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X.

Mots-clefs : porphyrine, chiralité, hélicène, étude conformationnelle, synthèses multi-étapes, chimie de coordination

Résumé en anglais

The main goal of this thesis was to synthesise and to characterise π -extended helical porphyrins. An intramolecular cyclisation led to the formation of a porphyrin possessing two helical atropisomers which interconverts rapidly. Several series of porphyrins were prepared with varying the metal ions and/or by introducing bulky substituents and their racemisation barriers were evaluated. Several pairs of enantiomers were separated and their chiroptical properties were measured. However, their racemisation rates in solution remained high. As a second approach, the helicity source was switched to helicene derivatives. In this regard, two strategies were developed to fuse a porphyrin and an helicene. The first strategy relied on the covalent fusion of both entities and allowed access to a helical porphyrin. The second strategy was based on the formation of coordination complexes in which electronic communication was ensured by a metal ion acting as a relay. By varying structural features, several complexes were prepared and some of them were characterized by X-ray diffraction analysis.

Keywords: porphyrin, chirality, helicene, conformational studies, multi-step syntheses, coordination chemistry