



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques, Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de
Bourgogne

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE
Discipline : Chimie organique
Présentée par

Abdou Khadre Djily DIME

***Réactivité électrochimique de la porphine de magnésium :
fonctionnalisation, oligo-polymérisation et application à la
synthèse de porphyrines et multi-porphyrines***

Directeur de thèse

Professeur Dominique LUCAS

Soutenue le 23 Novembre 2012 devant la commission d'examen

O. BURIEZ	<i>Chargé de Recherche CNRS à l'ENS de Paris</i>	Rapporteur
F. ODOBEL	<i>Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Nantes</i>	Rapporteur
Y. LE MEST	<i>Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Bretagne Occidentale, Brest</i>	Examineur
J. M. BARBE	<i>Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Bourgogne</i>	Examineur
C. DEVILLERS	<i>Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne</i>	Co-encadrant
D. LUCAS	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le groupe d'Electrochimie sous la direction de Dominique Lucas, Professeur de l'Université de Bourgogne et le co-encadrement de Charles Devillers, Maître de Conférence à l'Université de Bourgogne, au sein de l'équipe « Electrochimie, Matériaux Moléculaire et Dispositifs (E.M.M.D) » dirigé par Marcel Bouvet, Professeur de l'Université de Bourgogne.

Je souhaite rendre hommage tout particulier au Professeur émérite Yves Mugnier, pour ses conseils, son encouragement et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux au Professeur Dominique Lucas pour la grande confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce sujet de thèse, pour l'expérience qu'il m'a transmise et pour ses nombreuses qualités professionnelles et humaines qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans une bonne ambiance.

Mes plus vifs et sincères remerciements à Charles Devillers, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche. Il a su, à force de grande disponibilité, de patience et de rigueur scientifique, m'apporter le soutien nécessaire, à la pailasse comme au cours de la rédaction. Merci à toi Charles !

Je remercie Mikhail Vorotyntsev, Directeur de Recherche, pour l'intérêt porté à ce travail et son expertise dans le domaine des polymères conducteurs.

J'adresse aussi mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire et plus particulièrement à Sophie Fournier pour avoir participé étroitement à la réalisation de ces travaux de thèse.

Un grand merci aussi au Professeur Marcel Bouvet, au chargé de recherche Rita, à Didier Poinot, Guillaume, Isabelle, Thibault, Pierre, Emilie et Jean Suisse pour les très moments passés au laboratoire.

Je tiens à remercier Hélène Cattey pour le temps qu'elle a passé à résoudre nos nombreuses structures cristallographiques. Je remercie également Benoît Habermeyer pour la synthèse de la porphyrine tri-substituée.

Je remercie l'ensemble des membres du jury : le Chargé de Recherche Olivier Buriez et le Directeur de Recherche Fabrice Odobel pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie les Directeurs de Recherche Yves Le Mest et Jean-Michel Barbe pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'examiner ce travail.

Je ne peux clore ces remerciements sans avoir une pensée émue pour ma femme (Marie Ndiaye) et ma fille (Mame Diarra). Je tiens à remercier mon père (Mamadou Sourang Dimé) et ma mère (Anta Dieng Fall) ainsi que toute ma famille et tous mes amis mourides de Dijon pour le soutien qu'ils m'ont accordé pendant toutes ces années.

Articles parus

- 1- **Abdou. K. D. Dime**, Charles. H. Devillers, Hélène Cattey, Benoît Habermeyer and Dominique Lucas, *Dalton Trans.* , **2012**, 41, 929-936
- 2- Charles H. Devillers, **Abdou K. D. Dime**, Hélène Cattey and Dominique Lucas *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1893-1895
- 3- Charles. H. Devillers, Dominique. Lucas, **Abdou. K. D. Dime**, Yoann. Rousselin and Yves. Mugnier, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2404-2411

Communications orales ou par affiche

- 1- **Communication orale**, Alternative de synthèse en série porphyrinique par voie électrochimique, Abdou K. D. Dime, C. H. Devillers, D. Lucas, H. Cattey, *GECOM-CONCOORD, METABIEF-MONT D'OR, June 3-8th 2012*.
- 2- **Communication orale**, Redox reactivity of magnesium porphine, the totally unsubstituted porphyrin, C. H. Devillers, A. K. D. Dime, D. V. Konev, H. Cattey, Y. Rousselin, D. Lucas, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhy, O. Heintz, *2nd French-Czech Vltava Chemistry Meeting, Pardubice, Czech Republic, August 30th-31st 2011*.
- 3- **Communication orale**, Studies on the redox reactivity of magnesium(II) porphine and their outcomes in material chemistry and porphyrin synthesis, D. Lucas, C. H. Devillers, A. K. D. Dime, M. A. Vorotyntsev and D. V. Konev, *International Symposium on Heterocyclic Chemistry, Fès, Morocco, 2011*.

- 4- **Poster**, Electrosynthèse de dimères porphyriniques par couplages C-C oxydants. Approche mécanistique du couplage C-C par l'utilisation de méthodes électrochimiques analytiques et par simulation des courbes $i=f(E)$, C. H. Devillers, A. K. D. Dime, H. Cattey, B. Habermeyer and D. Lucas, *Journées d'électrochimie 2011, Grenoble, France, July 4th - July 8th 2011.*

- 5- **Communication orale**, Fonctionnalisation électrochimique de la porphine de magnésium, Abdou K. D. Dime, C. H. Devillers, D. Lucas, H. Cattey, *Journées d'Electrochimie - Grenoble, France, 4-8 Juillet 2011*

- 6- **Communication orale**, Couplage oxydant en série porphyrinique : Synthèse et étude mécanistique par voie électrochimique, Abdou K. D. Dime, C. H. Devillers , D. Lucas, B. Habermeyer, H. Cattey, *XI^{èmes} Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, Dijon, France, 5-6 Mai 2011*

- 7- **Poster**, Redox reactivity of magnesium(II) porphine, A. K. D. Dime, C. H. Devillers, D. Lucas, H. Cattey , Y. Mugnier, *XI^{èmes} Journées de rencontres Franco-Tchèques, Dijon, France, 9-10 Septembre 2010*

- 8- **Communication orale**, Redox reactivity of magnesium(II) porphine, D. Lucas, C. H. Devillers, A. K. D. Dime, M. A. Vorotyntsev, D. Konev, Y. Rousselin, H. Cattey, I. Bezverkhyy, O. Heintz, *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, September 26th - October 1st 2010.*

- 9- **Invité séminaire**, Réactivité rédox de la porphine de magnésium : fonctionnalisation et électrosynthèse de nouveaux matériaux électroactifs, C. H. Devillers, A. K. D. Dime, D. Lucas, M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. Rousselin, H. Cattey, I. Bezverkhyy, O. Heintz, *invited by Dr. Christophe Bucher, Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, June 7th 2010*

10-Communication orale, Réactivité rédox de la porphine de magnésium, C. H. Devillers, Abdou K. D. Dime, D. Lucas, M. A. Vorotynev, D. V. Konev, Y. Rousselin, H. Cattey, I. Bezverkhyy, O. Heintz, *GECOM-CONCOORD 2010, Lyon, France, May 30th - June 4th 2010*.

11-Poster, Réactivité rédox de la porphine de magnésium(II), A. K. D. Dime, C. H. Devillers, D. Lucas, H. Cattey, Y. Mugnier, *XI^{èmes} Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, Besançon, France, 6-7 Mai 2010*

Abréviations

NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
COSY	CORrelation Spectroscopy
TPP	TétraPhénylPorphyrine
OEP	OctaEthylPorphyrine
VC	Voltammétrie Cyclique
VS	Voltammétrie Stationnaire
TBAPF ₆	Hexafluorophosphate de Tétra- <i>n</i> -ButylAmmonium
ECS	Electrode au Calomel Saturé
DMF	<i>N,N</i> -DiMéthylFormamide
MgP	Porphine de Magnésium
Py	Pyridine
ECS	Electrode au Calomel Saturé
DDQ	2,3-Dichloro-5,6,-Dicyano-1,4-benzoQuinone
MgP	Porphine de Magnésium
Py	Pyridine
Å	Angstrom (10^{-10} m)
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
E_{app}	Potentiel appliqué
éq.	Equivalent
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague $((E_{pa} + E_{pc})/2)$

λ	Longueur d'onde
P	Porphyrine
RX	Rayons X
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TFA	Acide TriFluoroAcétique
THF	TétraHydroFurane
UV	UltraViolet
RDE	Rotating Disk Electrode
ESI	ElectroSpray Ionisation
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique

Sommaire

Remerciements	2
Abréviations.....	7
Sommaire.....	9
Introduction générale	14
Chapitre I : Rappels bibliographiques sur la chimie et l'électrochimie des porphyrines ..	17
1. GENERALITES SUR LES PORPHYRINES	19
1.1. Structure et nomenclature	19
1.2. Synthèse.....	20
1.3. Caractérisation spectroscopique des porphyrines	25
1.3.1. Caractérisation spectroscopique d'absorption UV-visible des monomères porphyriniques	25
1.3.2. Caractérisation spectroscopique d'absorption UV-visible des oligomères porphyriniques	29
1.3.3. Caractérisation par spectroscopie RMN du proton ¹ H des porphyrines.....	32
2. FONCTIONNALISATION DE L'ANNEAU PORPHYRINIQUE.....	33
2.1. Substitution électrophile	33
2.1.1. Halogénéation des porphyrines	34
2.1.2. Nitration des porphyrines	37
2.1.3. Formylation des porphyrines	38
2.2. Substitution nucléophile	39
2.2.1. Substitution en position <i>méso</i>	39
2.2.2. Addition versus substitution nucléophile.....	40
3. REACTIVITE REDOX DES PORPHYRINES	41
3.1. Electrochimie des porphyrines	41
3.1.1. Comportement général.....	41
3.1.2. Réactivité oxydante	42
3.2. Fonctionnalisation de porphyrines par substitution nucléophile oxydante	45

3.2.1. Substitution par voie chimique	45
3.2.2. Substitution par voie électrochimique	48
4. CAS PARTICULIER DE LA PORPHINE	53
4.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique	53
4.2. Quelques exemples de réactivité	55
4.3. Electrochimie de la porphine	58
Chapitre II : Réactivité rédox de la porphine de magnésium	60
1. INTRODUCTION	62
2. Synthèse et caractérisation de la porphine de magnésium.....	62
2.1. Synthèse de la porphine de magnésium.....	62
2.2. Caractérisation spectroscopique de la porphine de magnésium	66
2.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	66
2.2.2. Spectroscopie RMN ¹ H	67
3. Etude électrochimique de la porphine de magnésium	68
3.1. Analyse voltammétrique	68
3.2. Oxydation au premier stade suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible.	74
3.3. Relation au mécanisme d'électropolymérisation.....	82
4. Electropolymérisation de la porphine de magnésium.....	84
4.1. Formation et électroactivité des films électrogénérés à bas (polymère type 1) et haut (polymère type 2) potentiel d'oxydation	84
4.2. Conductivités des films type 1 et 2.....	90
4.3. Analyse XPS des polymères type 1 et 2	93
4.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge des polymères type 1 et 2.....	95
4.5. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible des polymères type 1 et 2.	96
4.6. Structure moléculaire des polymères type 1 et 2	98
5. Conclusion	101
Chapitre III : Fonctionnalisation de la porphine de magnésium par substitution nucléophile aromatique anodique.....	103

1. INTRODUCTION	105
2. La pyridine comme nucléophile	106
2.1. Etudes électrochimiques dans la pyridine comme solvant	107
2.2. Caractérisation du produit mono-substitué.....	109
2.3. Alternative par voie chimique	112
2.4. Effet de la proportion de pyridine sur la sélectivité de la réaction	112
3. La triphénylphosphine comme nucléophile.....	115
4. Conclusion	120
Chapitre IV : Réactivité anodique de porphyrines comportant une seule position <i>méso</i> libre.....	122
1. INTRODUCTION	124
2. Synthèse et caractérisation du modèle 1-Zn et de ses dérivés	125
2.1. Synthèse en série de Zn	125
2.2. Synthèse de porphyrines de nickel et de magnésium	126
2.3. Caractérisations spectroscopiques et cristallographiques.....	128
2.3.1. Spectroscopie UV-visible	128
2.3.2. Caractérisation par spectroscopie RMN.....	130
2.3.3. Cristallographie.....	135
3. Réactivité anodique du monomère	140
3.1. Analyse voltammétrique	140
3.2. Electrosynthèse et accès sélectif au dimère en série Zn	143
3.3. Mécanisme de la réaction de couplage	147
3.4. Modulation de la réactivité en série Ni.....	153
3.4.1. Analyse voltammétrique	153
3.4.2. Electrosynthèse et caractérisation.....	155
3.5. Substitution nucléophile anodique sur différents complexes de la porphyrine 1	159
3.5.1. Phosphination de 1-Zn	159
3.5.2. Phosphination de 1-Ni.....	162

3.5.3. Nitration et amination de 1-Mg par substitution nucléophile anodique.....	163
3.5.3.1. Dérivation du macrocycle par la fonction nitro	163
3.5.3.2. Hydrogénation électrocatalytique de la fonction nitro.....	166
3.6. Approche par compétition cinétique.....	168
4. Conclusion	171
Conclusion générale et perspectives	173
Chapitre V : Partie expérimentale.....	175
1. INSTRUMENTATION	177
1.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	177
1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	177
1.3. Spectrométrie de masse Maldi-Tof.....	177
1.4. Electrospray ionisation (ESI).....	177
1.5. Spectrométrie Infrarouge	178
1.6. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique.....	178
1.7. Simulations	178
2. Etude électrochimique	178
2.1. Conditionnement des solvants et de l'électrolyte support	178
2.2. Appareillage et méthodes	179
3. Synthèses	180
4. Index des structures	194
Références bibliographiques.....	207

Introduction générale

Les porphyrines existent à l'état naturel (chlorophylle, hémoglobine...) et leurs propriétés physico-chimiques (UV-visible, fluorescence, rédox...) les rendent particulièrement attractives dans de très nombreux domaines. L'intérêt pour les porphyrines au cours des dernières décennies n'a cessé de croître en raison de leur implication dans des processus biologiques tels que la photosynthèse ou le transport de l'oxygène dans le sang mais également du fait de leur intégration à des technologies en développement telles que le stockage ou la conversion d'énergie, l'optoélectronique moléculaire ou le domaine des capteurs. Les porphyrines sont également présentes dans le cytochrome P450, vaste famille de métalloenzymes comportant un hème dont la principale fonction est de catalyser l'oxydation d'une grande variété de composés. Ces domaines d'applications nécessitent des architectures moléculaires toujours plus complexes et des schémas de substitution du noyau porphyrinique toujours plus élaborés.

En série porphyrinique, le schéma de synthèse classique pour accéder à des porphyrines fonctionnalisées consiste à condenser un pyrrole ou un dipyrrométhane sur un aldéhyde. En règle générale, les principales difficultés rencontrées lors de ces synthèses sont les faibles rendements globaux mais également les problèmes de sélectivité conduisant à des mélanges statistiques difficilement purifiables. Partant de ce constat d'efficacité limitée de la stratégie « classique », de nouvelles voies de synthèse sont en cours de développement. Une alternative originale prend appui sur la fonctionnalisation de la porphine (Schéma 1), homologue inférieur de la famille des porphyrines, absent de toute substitution en périphérie du macrocycle. Cette molécule représente une véritable plateforme synthétique, qu'il sera possible d'« habiller » par une grande variété de fonctions (hétérocycles azotés, alcools, amines, thiols, phosphines, alcynes, halogénures, cyanures...) au niveau des 12 positions périphériques libres.

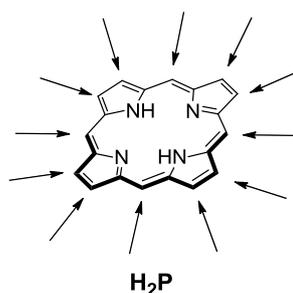


Schéma 1 Formule développée de la porphine

En raison de la difficulté de synthèse de la porphine ainsi que sa très mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels, il existe peu de publications qui évoquent sa substitution par voie chimique. Cependant, des progrès notables dans l'accessibilité de la porphine ont été apportés en 2007 par Lindsey et permettent d'obtenir la porphine de magnésium en partant du pyrrole avec un rendement global de l'ordre de 17 %.

Au moment où a débuté ce travail, la méthode publiée par Lindsey facilitant grandement la synthèse préalable aussi bien que la transformation de la porphine a représenté une opportunité de nous investir dans un sujet consacré à la réactivité anodique de la porphine. Nous confortant dans cette direction, l'étude de la bibliographie nous avait montré que l'oxydation électrochimique n'était décrite que de façon sommaire, ce qui ouvrait de très larges perspectives de découvertes.

Historiquement, les seules fonctionnalisations de porphyrines par voie électrochimique ont été réalisées dans les années 70-90 exclusivement sur l'octaéthylporphyrine (OEP) et sur la tétraphénylporphyrine (TPP). Ces études ont démontré l'excellente sélectivité et les très bons rendements obtenus lors de la substitution nucléophile aromatique du macrocycle porphyrinique par des hétérocycles azotés mais également par des phosphines. Dans le cas de ces deux porphyrines, la fonctionnalisation a lieu au niveau des positions non substituées.

Parallèlement, il avait été montré, en particulier sous l'impulsion d'Osuka et de ses collaborateurs, que l'oxydation de porphyrines moins protégées (mono-, di- ou tri-substituées sur les positions *méso*, dégageant ainsi une ou plusieurs liaisons C_{sp2}-H réactives) conduisait par couplage carbone-carbone à des architectures multi-porphyriniques.

Source d'inspiration lorsqu'a débuté cette thèse, ces travaux antérieurs n'en suscitaient pas moins de multiples questions. Ce type de réactivité serait-il transposable à la porphine, nue de toute protection périphérique? Dans l'hypothèse positive, cette multiplicité de sites

réactifs ne serait-elle pas un obstacle au contrôle de la réaction, et donc à la sélectivité (possibilité d'introduire une ou plusieurs fonctions données sur les positions choisies du macrocycle)? Eu égard à notre ambition de faire émerger un nouvel outil en synthèse des porphyrines, ce problème de contrôle réactionnel nous a paru d'emblée central, et c'est pourquoi la connaissance du mécanisme, et de la maîtrise de celui-ci, est une préoccupation permanente qui nous a accompagné dans ce travail.

Ainsi définies les principes directeurs de cette recherche, les potentialités de cette nouvelle proposition de méthode seront illustrées par la préparation de molécules et matériaux existants ou originaux dérivant du synthon porphine.

Ce manuscrit s'organisera selon le plan suivant :

Dans le chapitre I de ce document, après avoir rappelé les différentes voies de synthèse de porphyrines ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques, nous détaillerons la fonctionnalisation du macrocycle par substitution nucléophile ou électrophile, ainsi que les propriétés électrochimiques des métalloporphyrines, telles que rapportées dans la littérature. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons en particulier la synthèse et quelques exemples de réactivité de la porphine.

Le chapitre II concerne la réactivité du radical cation $\text{MgP}^{\bullet+}$ généré électrochimiquement à partir de la porphine de magnésium. La formation des oligomères et des polymères obtenue dans le cadre de ce travail sera présentée.

Le chapitre III traite de substitution nucléophile anodique de la porphine de magnésium par la pyridine et la triphénylphosphine. Dans cette partie, nous décrirons la compétition du processus d'oligomérisation/polymérisation avec la substitution nucléophile.

Enfin la dernière partie de ce mémoire décrit les résultats obtenus sur la fonctionnalisation d'un dérivé modèle, une porphyrine tri-substituée en position *méso*, ne possédant qu'un seul site *méso* disponible, choisie afin de faciliter l'étude mécanistique du couplage oxydant C-C.

Chapitre I : Rappels bibliographiques sur la chimie et l'électrochimie des porphyrines

1. GENERALITES SUR LES PORPHYRINES

1.1. Structure et nomenclature

Une porphyrine est un macrocycle organique constitué de quatre cycles pyrroliques reliés par quatre ponts méthènes. Cette molécule comporte 22 électrons π mais seuls 18 électrons participent à l'aromaticité selon la règle de Hückel ($4n+2$, $n = 4$). Cette forte conjugaison lui confère une intense coloration. Les porphyrines, et plus précisément le noyau porphyrinique (Schéma I-1), possède trois positions principales appelées *méso*, β et α . Selon la nomenclature de l'IUPAC, les positions sont numérotées de 1 à 24.

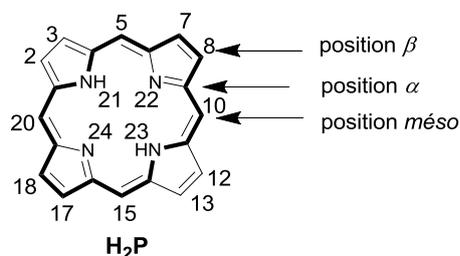


Schéma I-1

Les porphyrines sont des dérivés de la porphine (Schéma I-2) portant des groupements périphériques en position *méso* et/ou β . Parmi les plus répandues, la tétraphénylporphyrine (TPP) et l'octaéthylporphyrine (OEP) sont substituées respectivement par 4 groupements phényle en position *méso* et par 8 fragments éthyle en position β -pyrrolique (Schéma I-2). Dans le premier cas, les groupements phényle adoptent une conformation non planaire avec le macrocycle à cause des interactions stériques avec les atomes d'hydrogène situés en positions β .

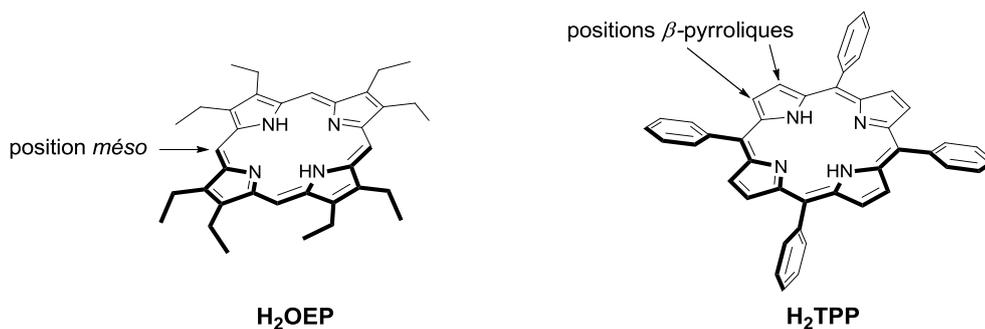


Schéma I-2

1.2. Synthèse

Les porphyrines sont des molécules qui existent à l'état naturel (chlorophylle, hémoglobine...). Elles peuvent être également synthétisées par condensation du pyrrole sur un aldéhyde en présence d'un acide de Lewis et d'un oxydant. Par exemple, la TPP, une porphyrine totalement symétrique, est synthétisée en partant du pyrrole et du benzaldéhyde en milieu acide. Le mécanisme fait intervenir un intermédiaire linéaire issu de quatre pyrroles et quatre benzaldéhydes^[1], à partir duquel s'effectue la cyclisation pour former le *méso*-tétraphénylporphyrinogène (Schéma I-3). La porphyrine est ensuite obtenue par oxydation de cet intermédiaire réactionnel (Schéma I-3).

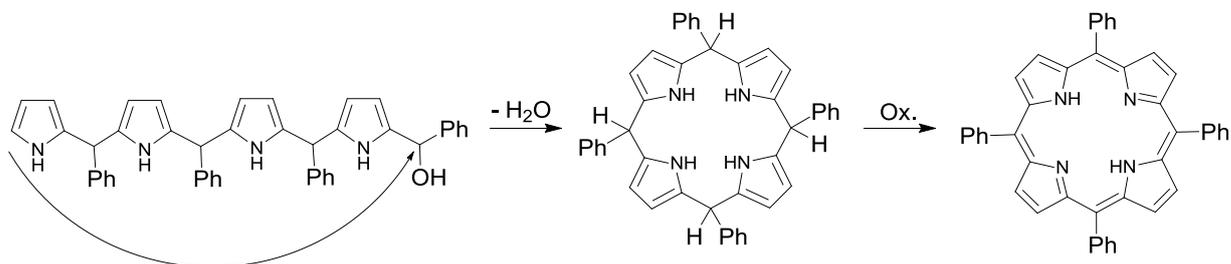


Schéma I-3 Etape de cyclisation dans la synthèse de la H₂TPP

Le rendement de la TPP, synthétisée en 1967 selon la méthode d'Adler et Longo, dépend de l'acidité du milieu, de la température, de la présence d'oxygène, de la nature du

solvant et des concentrations des réactifs^[2]. Un rendement d'environ 20 % est obtenu en présence d'acide propionique, à la température de 141°C (reflux).

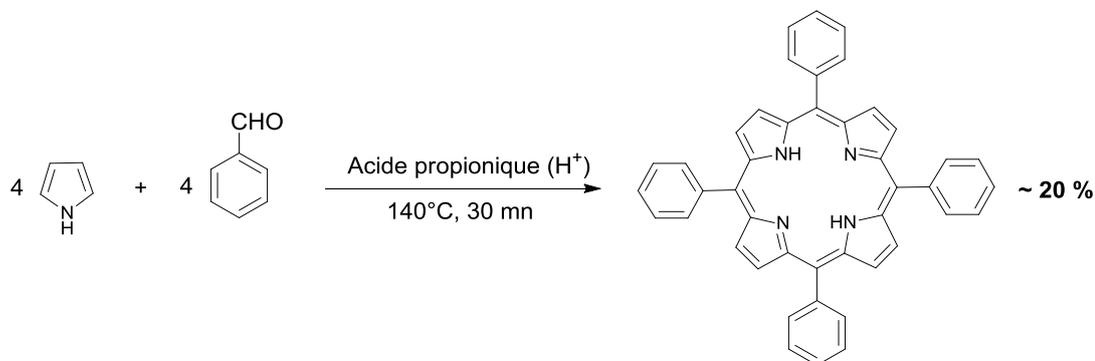


Schéma I-4 Synthèse de la H₂TPP selon la méthode d'Adler et Longo

En plus de son relativement faible rendement, cette méthode présente certains inconvénients. Elle ne s'applique pas dans le cas d'aldéhydes portant des groupements sensibles et/ou ionisables. De surcroît, l'oxydation du porphyrinogène par l'oxygène de l'air est incomplète conduisant à la formation d'un produit secondaire, la *méso*-tétraphénylchlorine, diminuant ainsi le rendement.

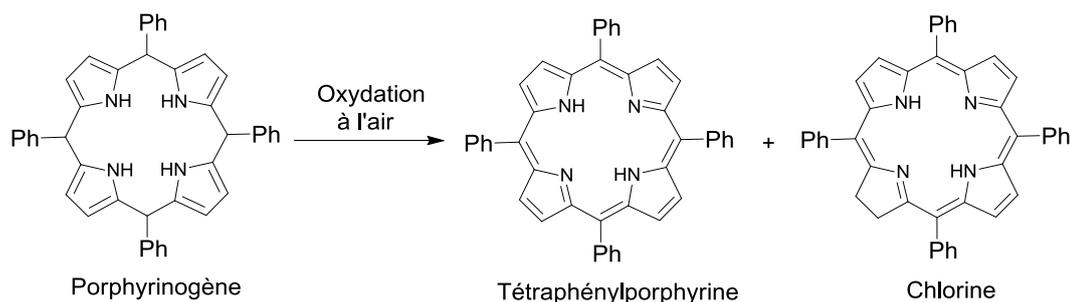


Schéma I-5 Oxydation à l'air de l'intermédiaire porphyrinogène

L'acide propionique joue le rôle de donneur de protons, mais il est également avantageux comme solvant. En effet, dans ces conditions, la porphyrine précipite lors du refroidissement après reflux, ce qui facilite grandement sa purification.

Une méthode alternative a été proposée dans les années 80 par Lindsey. Elle est réalisée dans des conditions douces, à température ambiante, sous atmosphère contrôlée dans le CH_2Cl_2 ou le CHCl_3 ^[3]. La réaction n'est pas modifiée reposant toujours sur la condensation du pyrrole sur un aldéhyde en présence d'un acide et d'un oxydant. Tenant compte de la compétition des réactions de cyclisation et de polymérisation, les concentrations du benzaldéhyde et du pyrrole sont optimisées à 10 mM. Une série de catalyseurs de 45 acides a été examinée, servant à activer la fonction carbonyle du benzaldéhyde. Les acides permettant d'obtenir les meilleurs rendements en TPP sont le $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ et le TFA^[4]. Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des rendements de l'ordre de 50 %, nettement supérieurs à ceux de la méthode d'Adler et Longo. La synthèse de Lindsey nécessite l'utilisation d'oxydants plus puissants que l'oxygène. Ainsi la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) est très souvent utilisée pour effectuer la déshydrogénation des protons du *méso*-tétraphénylporphyrinogène^[5] situés en position *méso* ($4 e^-$ et $4 H^+$).

La synthèse la plus basique consiste à condenser un pyrrole, substitué ou non en position β -pyrrolique, sur un aldéhyde. Cette méthode permet d'accéder aux porphyrines symétriques telles que la TPP. Précédemment détaillée sur l'exemple de la TPP, cette stratégie de base consistant à condenser un pyrrole sur un aldéhyde s'appliquera à toute porphyrine possédant un axe de symétrie (OEP,).

Opposer simultanément deux types d'aldéhydes A et B^[6] au pyrrole conduit à un mélange statistique de six porphyrines (A_4 , A_3B , *cis*- A_2B_2 , *trans*- A_2B_2 , AB_3 et B_4) (Schéma I-6). Cette façon de procéder est peu utilisée car la séparation des produits est généralement laborieuse.

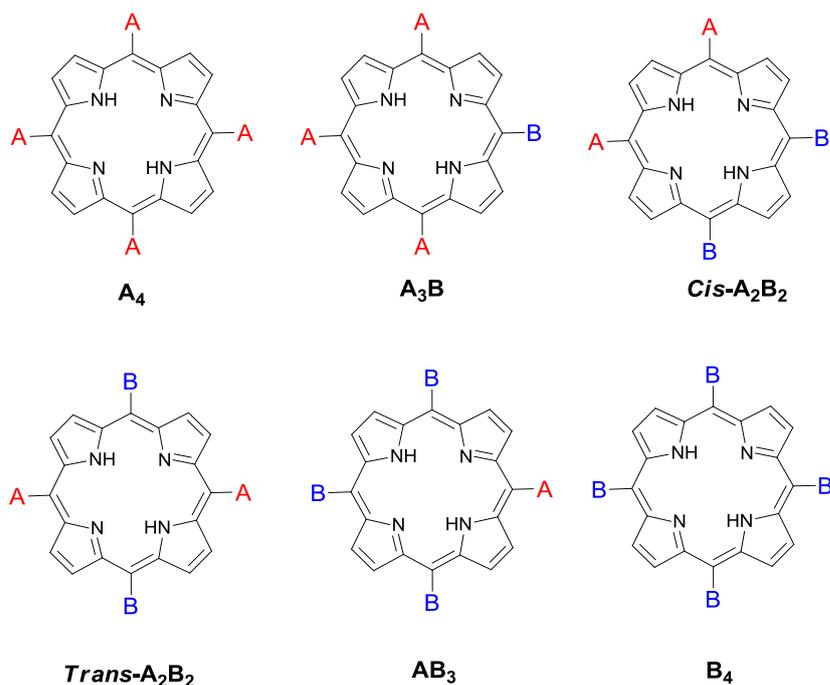


Schéma I-6 Les six possibilités de produits par la méthode dite aldéhydes mixtes

Parmi les voies d'accès aux porphyrines de moindre symétrie que C₄ (notamment le type *trans*-A₂B₂, (Schéma I-6) peut être mentionnée la méthode dite [2+2]^[7] (Schéma I-7). En règle générale, des rendements relativement élevés sont attendus avec ce type de synthèse, du fait de la préorganisation relative au fragment dipyrrométhane. Différents précurseurs de type dipyrrométhane sont disponibles et, avec ces derniers, différentes voies de synthèse sont envisageables. La première (Schéma I-7, voies A et B) consiste à condenser un équivalent du précurseur préformé de type dipyrrométhane^[8-9] sur un équivalent d'aldéhyde conduisant préférentiellement à la formation de la porphyrine dite *trans*-A₂B₂ (Schéma I-6). Une méthode alternative repose sur l'utilisation d'un dipyrrométhane mono-fonctionnalisé en position α du pyrrole par une fonction aldéhyde^[10-11] (Schéma I-7, voie C) ou carbinol (Schéma I-7, voies E et F). Dans ce cas, le dipyrrométhane est le seul réactif présent lors de la synthèse (hormis l'acide et l'oxydant). Bien que généralement efficace, cette stratégie nécessite la synthèse de dérivés mono-fonctionnalisés non symétriques assez difficiles à séparer de leurs homologues di-fonctionnalisés.

Dans le cas d'un dipyrrométhane fonctionnalisé en position α par deux fonctions aldéhydes, la condensation n'a lieu qu'en présence d'un autre dérivé dipyrrométhane non fonctionnalisé en position α ^[12-13] (Schéma I-7, voie D).

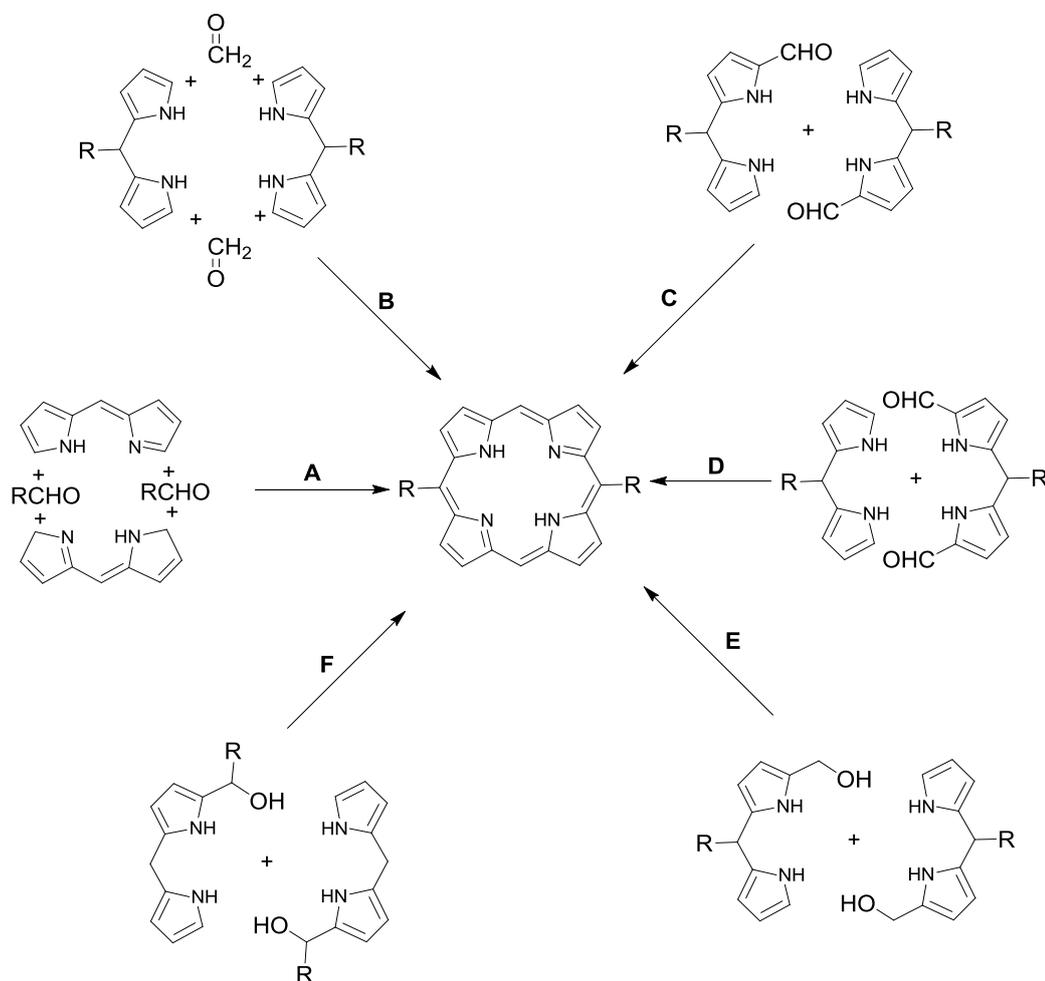


Schéma I-7 Stratégie de synthèse dite [2+2]

La stratégie de synthèse conduisant à une porphyrine mono-substituée en position *méso* consiste à condenser le dipyrrométhane sur un aldéhyde portant un groupement R (Schéma I-8). Cette voie de synthèse appelée [2+1+1] fournit des rendements acceptables compris entre 2 et 12 %^[14]. En adoptant cette méthode, la porphyrine di-substituée est également obtenue mais elle reste facilement séparable par chromatographie.

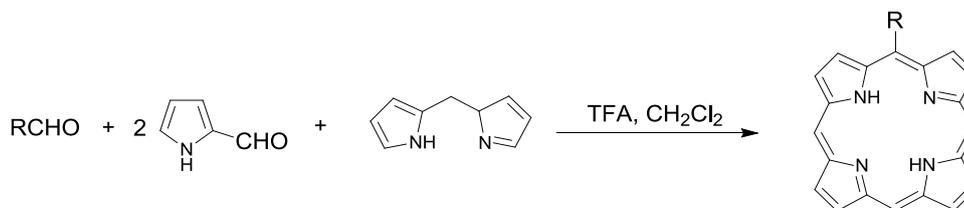


Schéma I-8 Stratégie de synthèse dite [2+1+1]

Senge a développé une autre voie de synthèse appelée synthèse [3+1] permettant de former une porphyrine di-substituée^[6] *cis*-A₂B₂. Cette voie de synthèse repose sur la condensation d'un équivalent de tripyrrane et de pyrrole sur deux équivalents d'aldéhydes RCHO. En fonction de la solubilité de l'aldéhyde, le rendement atteint jusqu'à 12 %.

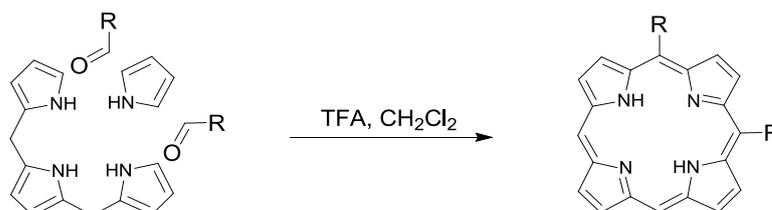


Schéma I-9 Stratégie de synthèse dite [3+1]

1.3. Caractérisation spectroscopique des porphyrines

1.3.1. Caractérisation spectroscopique d'absorption UV-visible des monomères porphyriniques

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique de choix pour étudier les porphyrines en raison de leur intense coloration. Cette dernière résulte d'un courant de cycle et d'une conjugaison étendue à travers le macrocycle. Le spectre d'absorption comporte des bandes situées dans le proche ultraviolet et dans le visible. Une bande très intense apparaît entre 370 et 450 nm, appelée bande de Soret ou bande B^[15]. Par ailleurs, une ou plusieurs bandes de moindre intensité appelées bandes Q ou bandes annexes se situent dans le

visible^[16], généralement dans un domaine compris entre 450 nm et 700 nm. Ces bandes sont responsables de la forte coloration des porphyrines.

La présence de la bande de Soret sur le spectre d'absorption UV-visible est caractéristique de l'aromaticité de la porphyrine. Son intensité et sa position sont modifiées lorsque le macrocycle est déformé ou lorsque la conjugaison est interrompue^[17] (Figure I-1).

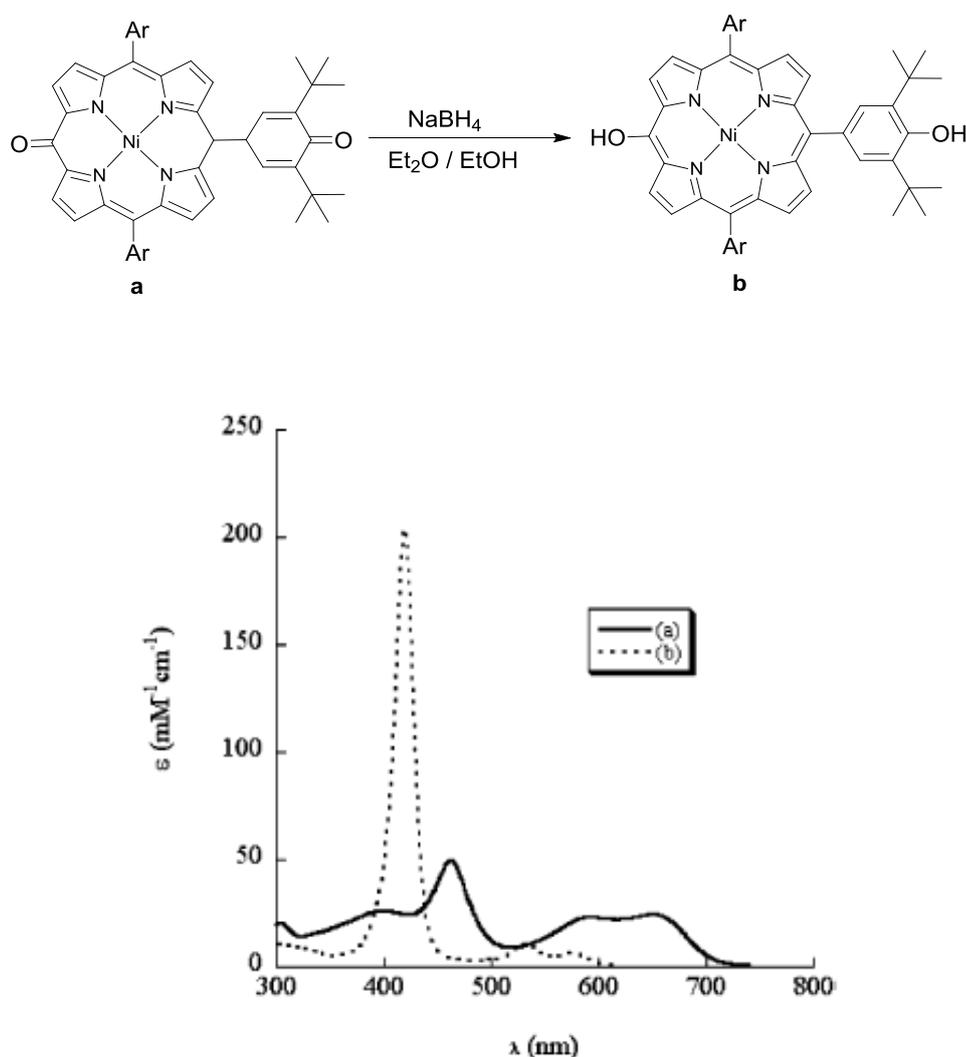


Figure I-1 Influence de la conjugaison du macrocycle sur les spectres d'absorption UV-visible^[17]

Pour les porphyrines de type base libre, quatre bandes Q sont classiquement observées dont l'intensité relative varie selon la nature et la position des substituants, la déformation du macrocycle, et le solvant utilisé. Ainsi, quatre types de profil sont généralement observés : les types etio, rhodo, oxorhodo et phyllo.

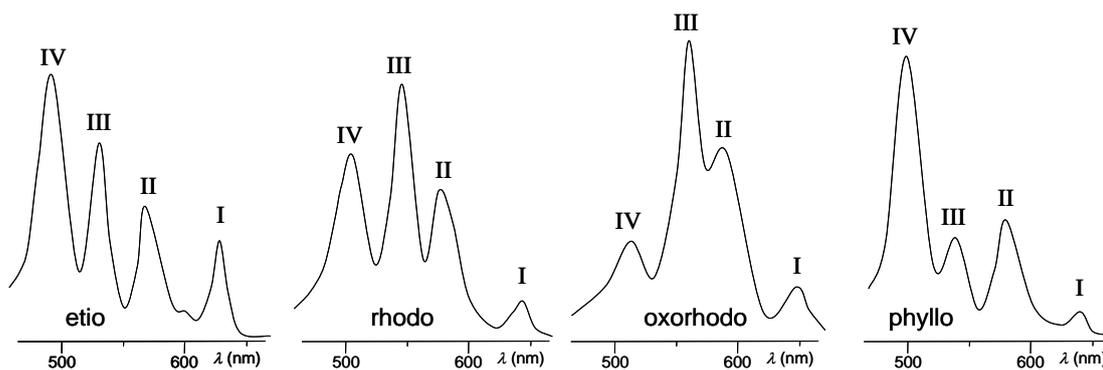


Figure I-2 Les quatre principaux types de profil UV-visible observés pour les bandes Q^[16]

Le type etio est habituellement rencontré dans le cas des porphyrines β -substituées par au moins six groupements et dans le cas des *méso*-arylporphyrines. La présence d'un groupement électroattracteur en position β -pyrrolique génère un profil rhodo tandis que l'introduction d'un deuxième groupement électroattracteur sur la diagonale opposée se traduit par un profil de type oxorhodo. Par ailleurs, l'insertion d'un unique groupement alkyle en position *méso* engendre généralement un profil de type phyllo^[16].

Les figures suivantes représentent les spectres UV-visible de la *méso*-tétraphénylporphyrine base libre H₂TPP et de la *méso*-tétraphénylporphyrine de zinc (II) (ZnTPP).

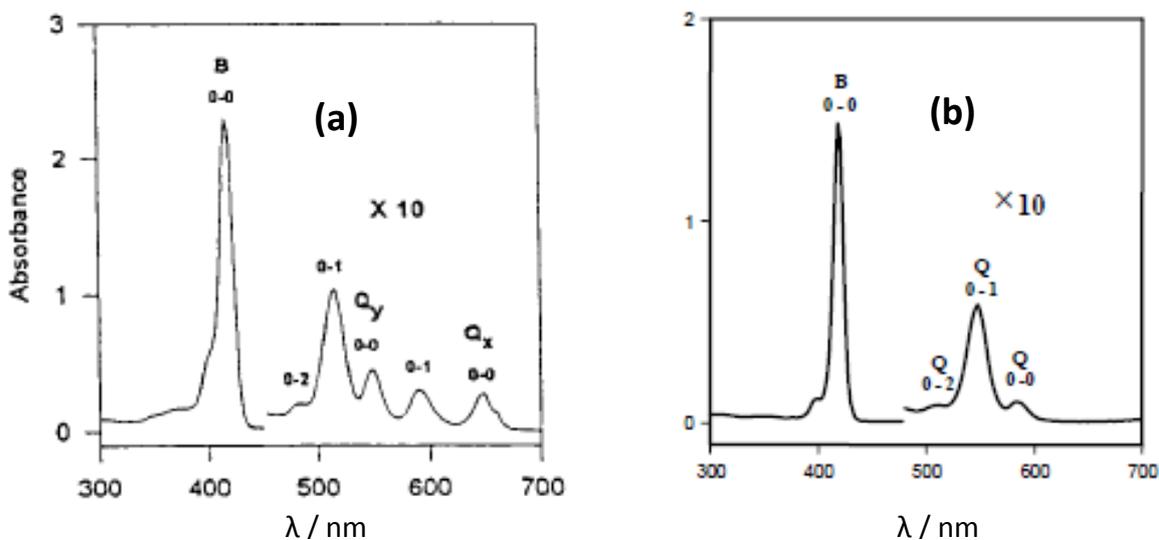


Figure I-3 Spectres UV-visible de H₂TPP (a) et ZnTPP (b)

Les deux bandes B et Q correspondent à des transitions type $\pi\text{-}\pi^*$ permises et quasi-permises respectivement et peuvent s'expliquer en considérant le modèle à quatre orbitales frontières (HOMO et LUMO) de Platt-Gouterman (Figure I-4)^[18]. De manière générale la situation énergétique de ces orbitales dépend des substituants des positions *méso* ou β -pyrroliques de la porphyrine. Dans le cas d'une métalloporphyrine symétrique (symétrie D_{4h} comme la Zn-TPP), les deux LUMO e_{gx} et e_{gy} sont dégénérées. Pour des porphyrines substituées en position *méso* par des groupes phényles ou alkyles, la HOMO a_{2u} est généralement plus haute en énergie que l'orbitale a_{1u} . Dans le spectre d'absorption d'une porphyrine, la bande de Soret correspond à la transition d'un électron de son état fondamental S_0 ou a_{1u} à son deuxième état excité singulet, orbitales anti-liantes et vacantes de symétrie eg^* . La bande Q exprime des transitions faibles entre l'état fondamental a_{2u} et son premier état excité singulet. La transition électronique correspondant à la bande de Soret est fortement permise et celles relatives à la bande Q quasi-permises^[16].

Les porphyrines base libre sont de symétrie D_{2h} et présente une géométrie d'axes N-N et NH-NH non équivalents. Les transitions vibrationnelles 0-0 et 0-1 sont responsables du dédoublement des deux bandes Q (Q_x et Q_y). Ces observations illustrent parfaitement la décomposition en quatre pics de la bande Q sur le spectre UV-visible de la tétraphénylporphyrine base libre H_2TPP .

Le spectre du complexe métalloporphyrine de zinc présente une plus grande symétrie (D_{4h}) autour d'un seul axe de symétrie N-Zn-N. Les métalloporphyrines se caractérisent par deux bandes Q_α et Q_β correspondant aux transitions vibrationnelles 0-0 et 0-1. La valeur du rapport α/β peut également être corrélée à la stabilité du complexe métalloporphyrinique. Ainsi, un rapport α/β proche ou inférieur à 1 est fréquemment observé pour des complexes métalliques peu stables tandis que les complexes stables sont caractérisés par un rapport α/β supérieur à 1.

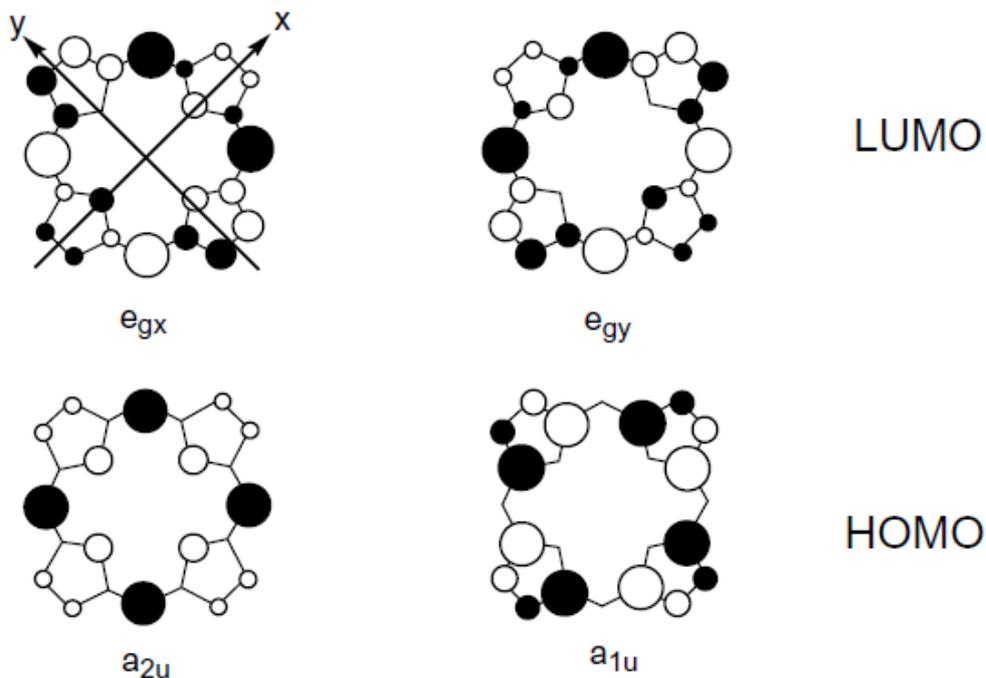


Figure I-4 Orbitales frontières des porphyrines

1.3.2. Caractérisation spectroscopique d'absorption UV-visible des oligomères porphyriniques

La connexion directe, notamment *méso-méso*, entre deux ou plusieurs unités porphyriniques induit des changements importants sur les propriétés optiques des porphyrines.

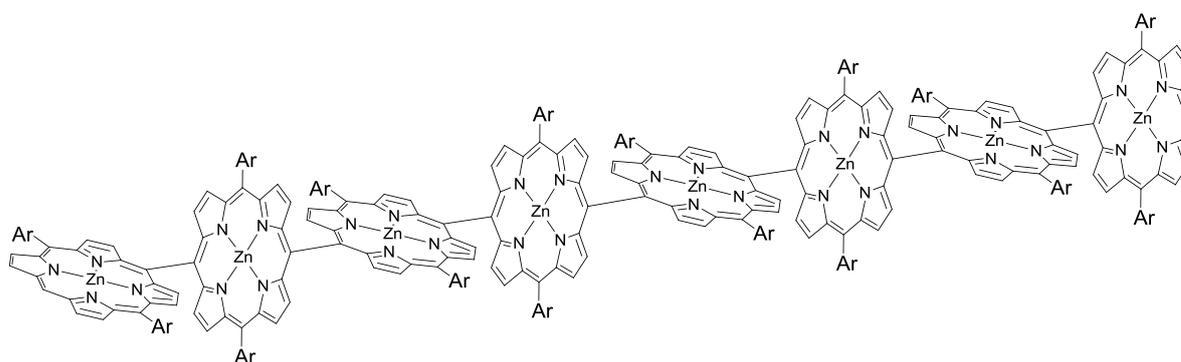


Schéma I-10 Exemple d'oligomère « *méso-méso* » à 8 unités porphyriniques (Ar = 3,5-dioctylphényle)^[19]

Dans le cas du dimère *méso-méso*, relativement au monomère, le spectre d'absorption UV-visible est caractérisé par un dédoublement de la bande de Soret ainsi qu'une diminution d'un facteur ~ 2 de leur intensité. Parmi les deux pics, celui de plus haute énergie se situe à une longueur d'onde environ identique au monomère correspondant^[19].

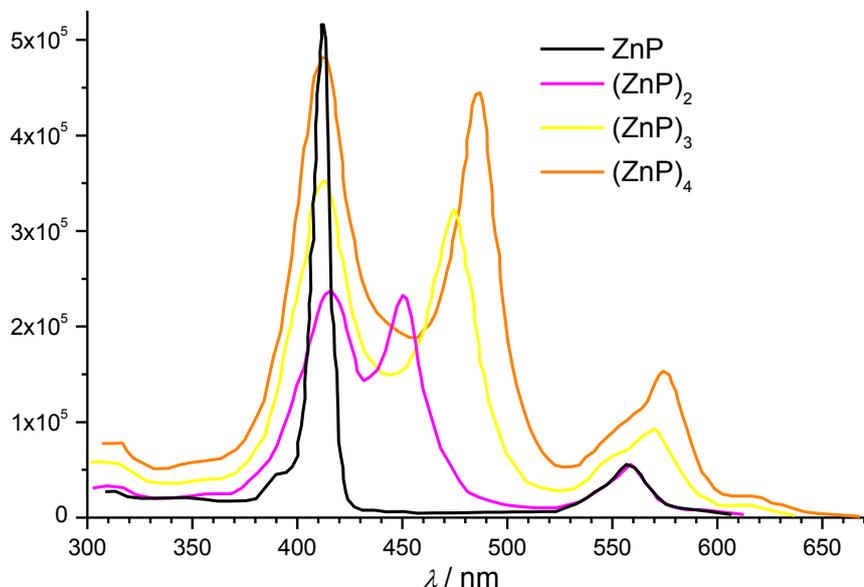


Figure I-5 Spectre d'absorption d'une série d'oligomères (Ar = 3,5-*t*Bu₂C₆H₃) dans le THF^[20-22]

La modification des propriétés spectroscopiques du dimère et oligomères peut s'expliquer par le modèle théorique développé par Kasha dans les années 50^[19,23], relatif au couplage excitonique. Une porphyrine possède deux composantes du moment dipolaire, B_x et B_y , perpendiculaires et dégénérées en énergie (Figure I-6). Pour les systèmes dimérique ou oligomérique, les transitions dipolaires B_y et B_x de chaque unité porphyrinique sont couplés de manières différentes (Figure I-6). Par exemple, si les deux unités porphyrines sont covalentes et coplanaires suivant l'axe x (Figure I-6), les transitions B_y sont parallèles et face-à-face tandis que les transitions B_x sont placées de façon « tête-à-queue ». Seules les transitions pour les deux états de plus basse énergie de B_x et également pour les deux composantes B_y et B_z sont permises. La bande relative à la transition dipolaire B_x correspond au déplacement vers le rouge alors que celle de B_y caractérise le déplacement vers le bleu.

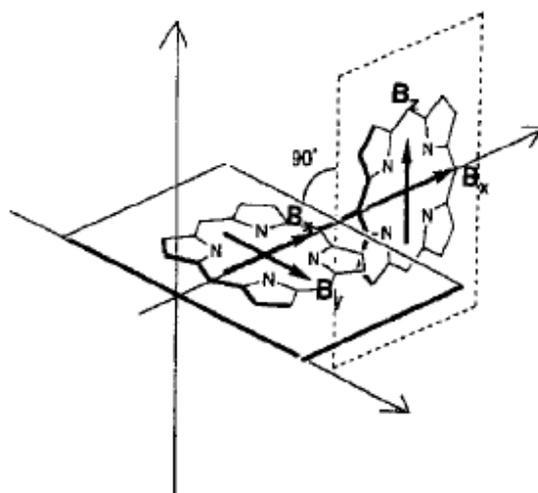


Figure I-6 Représentation des composantes du moment dipolaire dans le cas du dimère^[19]

Dans le cas d'une conformation non coplanaire des deux unités porphyrines, la bande B_y diminue en intensité, s'élargit proportionnellement avec $\cos \alpha$ (α angle de torsion) et disparaît quand les deux unités porphyrines sont orthogonales. Les composantes du moment dipolaire selon l'axe x sont indépendantes de l'angle de torsion : le pic correspondant ne subit pas de variation.

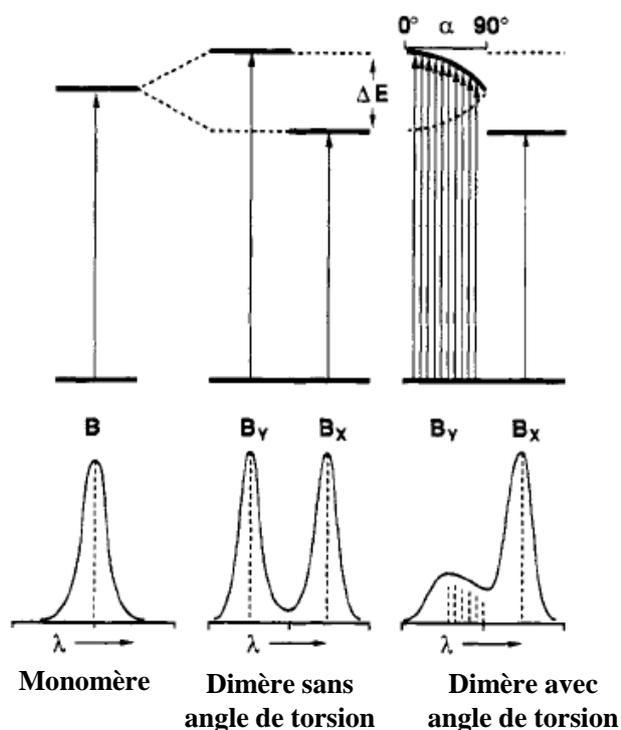


Figure I-7 Représentation des transitions dipolaires du monomère et du dimère (sans et avec angle de torsion)^[24]

Le spectre d'absorption UV-visible d'un dimère (ou des oligomères) est caractérisé par un dédoublement de la bande de Soret. L'écart entre ces deux bandes est révélateur du type de connexion entre les unités porphyriniques. Un écart compris entre 9 et 19 nm^[25-28] correspond à une connexion *méso-β* tandis qu'un écart compris entre 31 et 40 nm est typique d'une connexion *méso-méso*^[20,29-33].

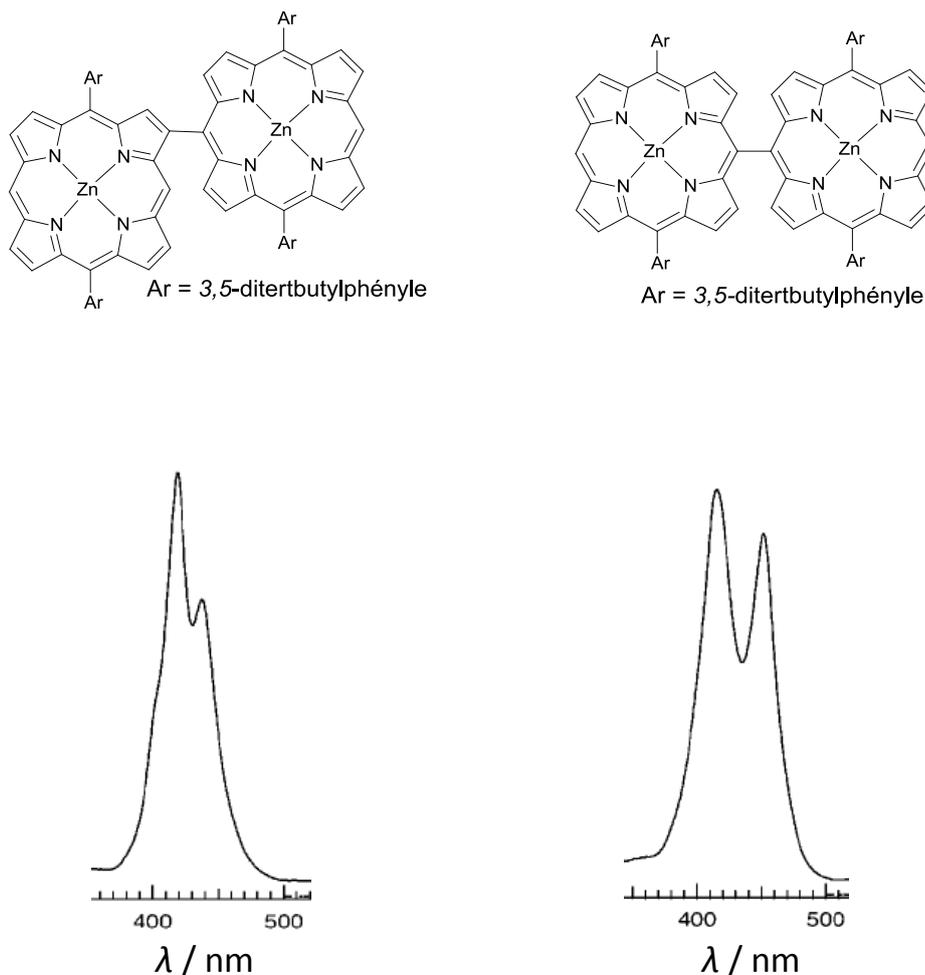


Figure I-8 Spectres d'absorption UV-visible des dimères *méso-β* et *méso-méso* centrés sur les bandes de Soret^[25]

1.3.3. Caractérisation par spectroscopie RMN du proton ¹H des porphyrines

Concernant la porphyrine base libre, sont différenciés sur le spectre les atomes d'hydrogène attachés aux positions *β*, *méso* et azotes pyrroliques. Ces derniers (N-H) situés à l'intérieur du cône d'anisotropie sont très blindés apparaissant vers -3 ppm en raison du

champ magnétique local généré par le courant de cycle. Les hydrogènes situés à l'extérieur (β et *méso*) du cycle sont très déblindés. Comme le montre le spectre RMN de la porphine, porphyrine totalement non substituée, les signaux des atomes d'hydrogène *méso* sont plus déblindés que les atomes d'hydrogène β -pyrroliques car ils sont portés par des carbones très pauvres en électrons.

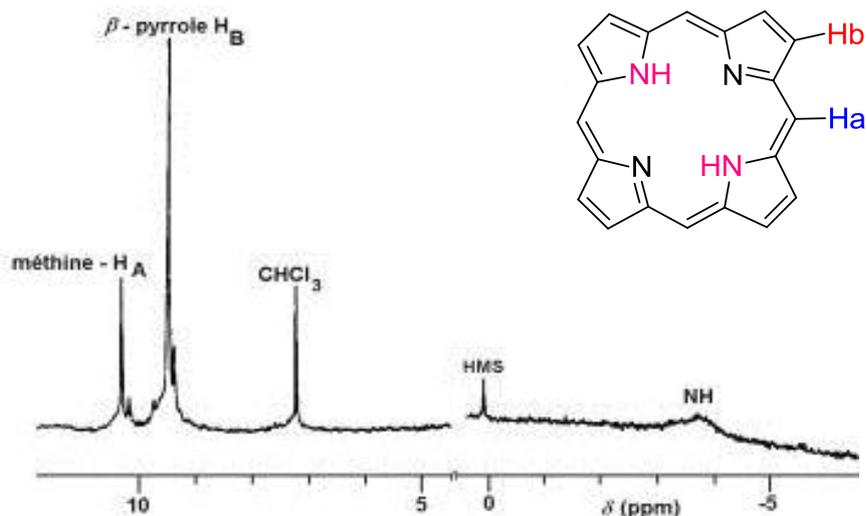


Figure I-9 Spectre de RMN ^1H de la porphine dans le CDCl_3

2. FONCTIONNALISATION DE L'ANNEAU PORPHYRIQUE

La fonctionnalisation des porphyrines en présence de nucléophiles ou électrophiles a été largement étudiée. Cette substitution dépend souvent de la nature des substituants périphériques, du solvant utilisé et du potentiel d'oxydation de la porphyrine.

2.1. Substitution électrophile

Une des stratégies de fonctionnalisation du noyau porphyrinique repose sur les substitutions électrophiles telles que les réactions de formylation, d'halogénéation et de nitration.

2.1.1. Halogénéation des porphyrines

L'halogénéation des porphyrines est actuellement très développée, et les dérivés halogénés produits sont des intermédiaires clés dans la synthèse de porphyrines plus complexes via la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone (couplage de Suzuki, Stille, ...). Lorsqu'il existe une (ou plusieurs) position(s) *méso* non fonctionnalisée(s), la substitution a lieu préférentiellement sur ce(s) position(s). En règle générale, les dérivés bromés ou chlorés sont obtenus avec de bons rendements à température ambiante, en présence de quantité stœchiométrique de *N*-bromosuccinimide (NBS) ou de *N*-chlorosuccinimide (NCS), respectivement. La réaction électrophile consiste à échanger l'halogène électrophile du NBS ou NCS et un proton sur la position *méso* ou β -pyrrolique de la porphyrine. Cette réaction mène à la formation de l'halogénoporphyrine et également au succinimide (NHS) :

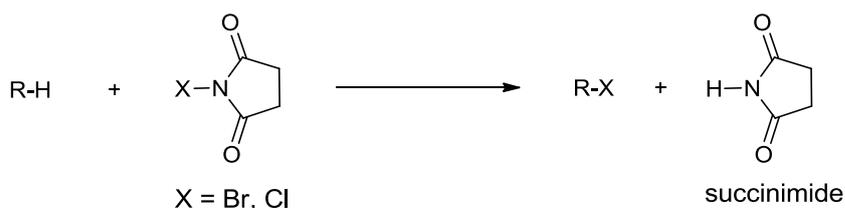


Schéma I-11 Bilan réactionnel de la réaction électrophile avec NBS ou NCS

Nous n'évoquerons plus, dans la suite de ce manuscrit, les dérivés chlorés du fait de leur faible réactivité vis-à-vis des couplages carbone-carbone catalysés au palladium.

Dans ce cas de la bromation, il a été décrit que la diminution de la température (0°C) permettait d'améliorer nettement le rendement (de 72 à 90 %) ^[34] au départ d'une porphyrine tri-substituée en position *méso* (Schéma I-12).

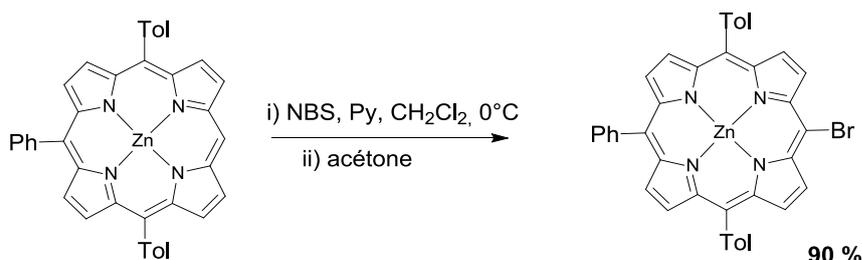


Schéma I-12 Synthèse d'un dérivé bromé par substitution électrophile avec le NBS

La bromation de la TPP par le NBS en position β a été décrite par Callot^[35] en 1973. L'augmentation du nombre d'équivalents de NBS par rapport à la TPP conduit à la formation des dérivés poly-bromés. Selon les travaux de Chan^[36-37], toujours dans les mêmes conditions avec l'action de 1,1 éq. de NBS, le produit mono-substitué est obtenu avec un rendement de 36 % (Schéma I-13). Zhang et Coll. ont montré qu'il était possible de doubler le rendement jusqu'à 78 % en ajoutant lentement 2 éq. de NBS en présence de pyridine^[38].

En introduisant au mélange réactionnel contenant la TPP un large excès de NBS (6,5 éq.), Bhyrappa^[39] est parvenu à isoler la 5,10,15,20-tétraphényl-7,8,17,18-tetrabromoporphyrine (H₂TPPBr₄) avec un rendement de 65 % ce qui témoigne de la bonne régio-sélectivité de cette bromation (Schéma I-13). L'analyse cristallographique de ZnTPPBr₄ après métallation montre que la molécule est de conformation pyramidale. Ainsi chaque atome de brome introduit sur le macrocycle oriente la position de bromation suivante. Par ailleurs, dans ces conditions, il n'est pas possible de bromer plus de 4 positions, même avec un large excès de NBS (12 éq.).

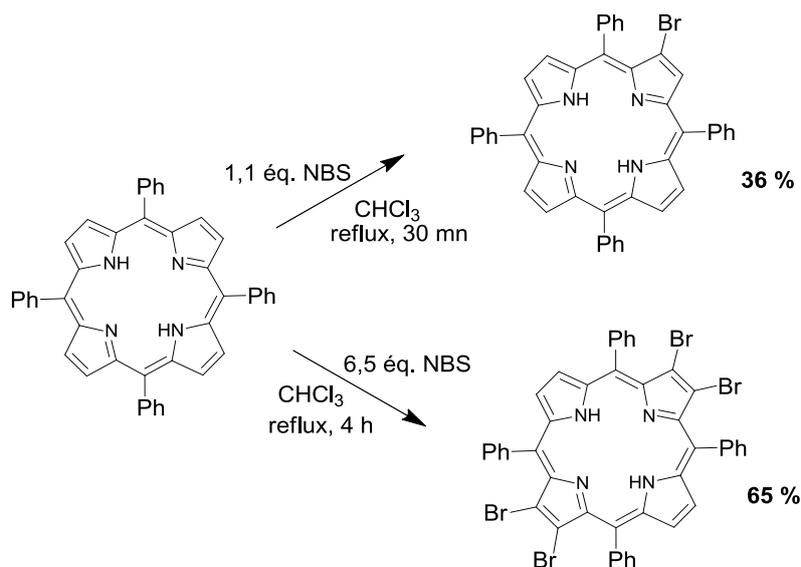


Schéma I-13 Mono- et tétra-bromation par action du NBS sur une porphyrine base libre

D'autre part, le groupe de Meunier^[40] s'est également intéressé à la bromation de porphyrines de zinc(II), permettant d'accéder à des porphyrines octa-bromées. Cette méthode nécessite un excès de NBS dans le méthanol pour conduire au produit final.

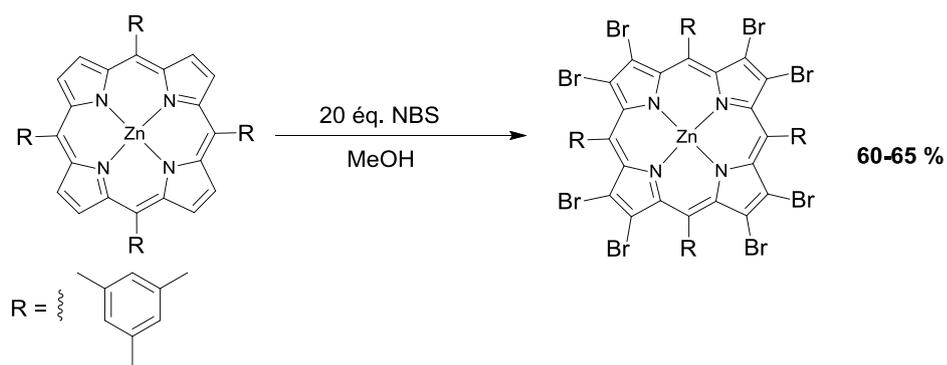


Schéma I-14 Octa-bromation par action du NBS sur une porphyrine de zinc

2.1.2. Nitration des porphyrines

Les travaux de Banfi^[41] ont montré qu'il est possible de réaliser une nitration en position *méso* sur une diarylporphyrine avec un excès de NaNO₂ dans le TFA à -78°C. cette réaction est réalisée par attaque électrophile de l'espèce réactive NO₂⁺^[42]. Si la réaction a lieu à température ambiante, les auteurs ont observé la formation d'un mélange de dérivés poly-nitrés.

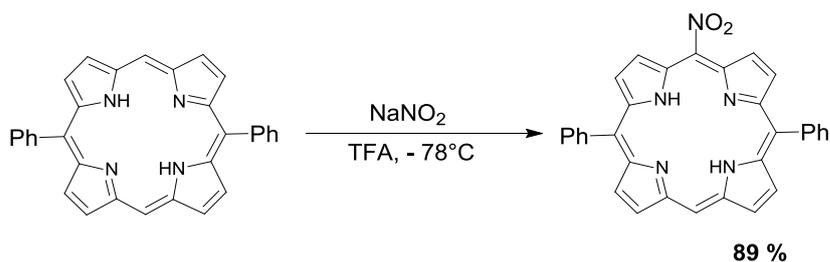


Schéma I-15 Mono-nitration en position *méso* par substitution électrophile

Le traitement de la TPP de cuivre(II) à température ambiante par HNO₃^[43] (15-50 %) conduit à la formation du dérivé mono-nitré en position β -pyrrolique. Comme précédemment, l'intermédiaire réactif est l'espèce NO₂⁺, formée *in situ* par évolution de HNO₃. L'optimisation de la concentration de HNO₃ et du temps de réaction permet d'améliorer le rendement à 77 %.

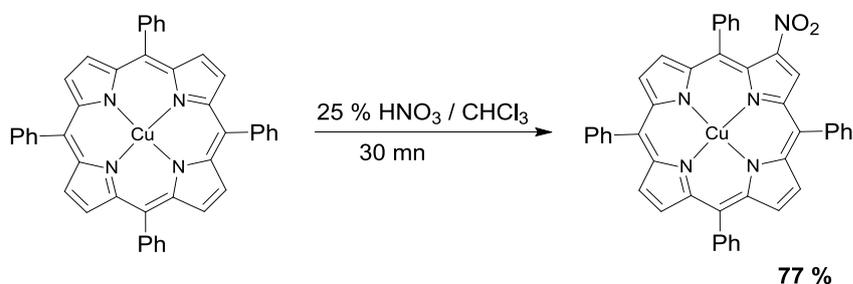


Schéma I-16 Mono-nitration en position β par substitution électrophile

2.1.3. Formylation des porphyrines

Une stratégie de modification de la porphyrine consiste à formyler une de ces positions par la réaction de Vilsmeier. Le mécanisme de cette réaction procède en deux étapes. Dans un premier temps il est nécessaire de former le réactif de Vilsmeier par incorporation de $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ dans le DMF (Schéma I-17). L'électrophile résultant (1) va ensuite réagir avec un aromatique (Ar-H), l'attaque étant facilitée si ce dernier est enrichi électroniquement (présence de groupement(s) électrodonneur(s)). Cette attaque conduit à la formation d'un ion iminium (2), qui, par hydrolyse, donne l'aldéhyde.

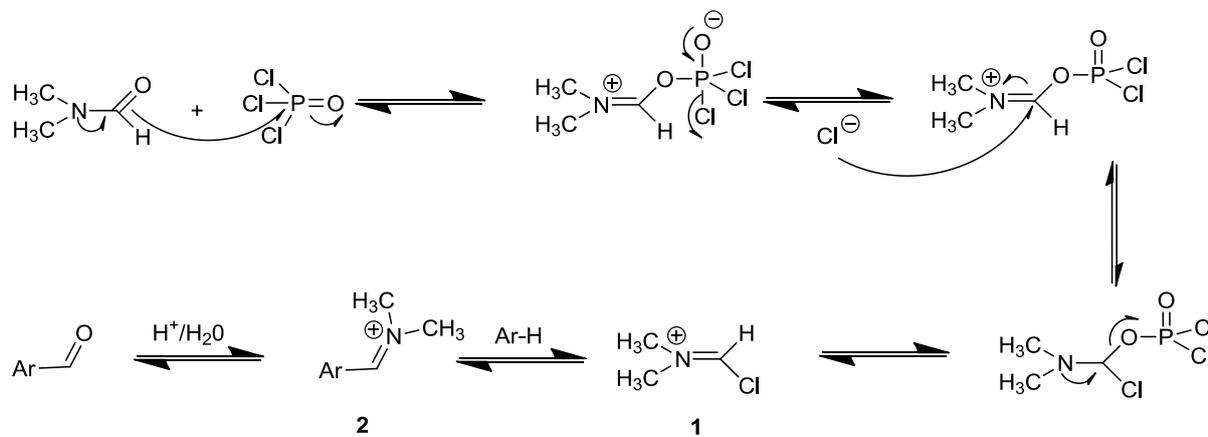


Schéma I-17 Mécanisme de la réaction de Vilsmeier

Le composé fonctionnalisé en position *méso* est obtenu, uniquement à partir d'une porphyrine métallée de cuivre (II), après 12 heures à 50°C ^[44] avec un rendement de 90 %.

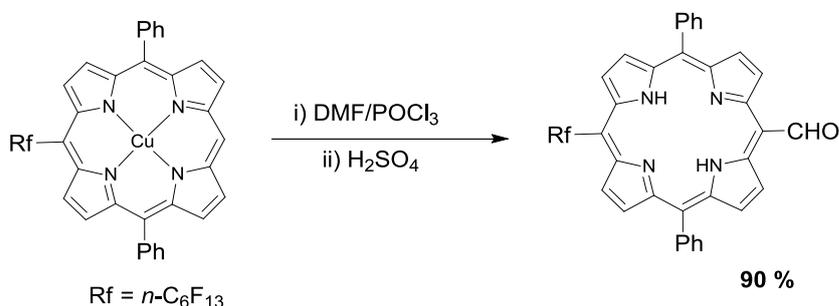


Schéma I-18 Mono-formylation en position *méso* par substitution électrophile

La fonctionnalisation de la TPP de cuivre(II) en position β , position moins réactive, nécessite de chauffer au reflux le mélange DMF/ $P(O)Cl_3$ dans le 1,2-dichloroéthane pendant 18 heures^[45] et s'opère avec un rendement de 77 %.

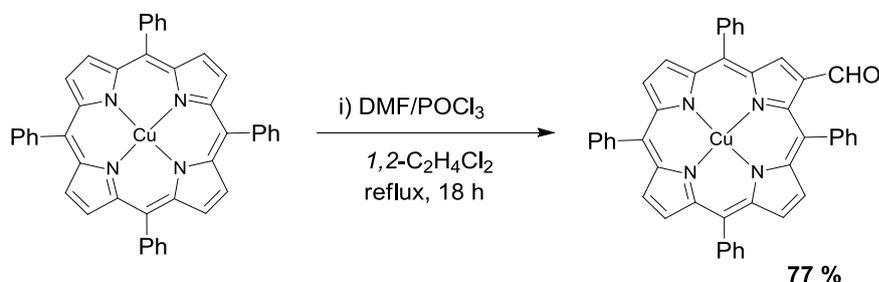


Schéma I-19 Mono-formylation en position β par substitution électrophile

2.2. Substitution nucléophile

2.2.1. Substitution en position *méso*

La substitution nucléophile est la seule méthode permettant d'introduire des groupements alkyles ou aryles sur une porphyrine non activée. L'addition à basse température d'un organolithien (RLi) sur une porphyrine, suivie d'une hydrolyse puis d'une oxydation avec la DDQ, conduit à la formation du produit de substitution. Dans ces conditions, l'emploi de *n*-BuLi ou PhLi avec l'OEP permet d'obtenir respectivement les produits **1** et **2**^[46].

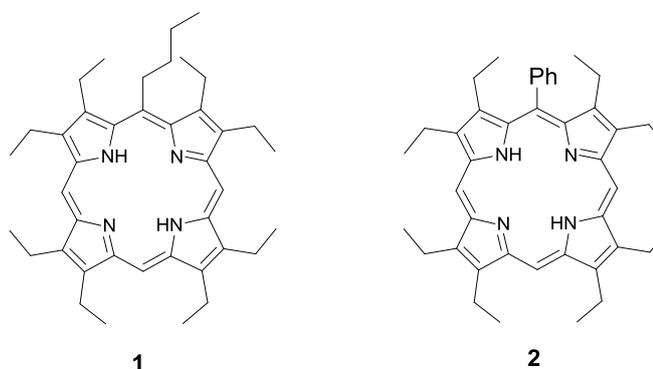


Schéma I-20 Produits obtenus par attaque nucléophile du *n*-BuLi et du PhLi sur l'OEP

Des études approfondies ont été menées sur le mécanisme de la réaction des organolithiens sur les porphyrines. Après attaque du lithien, l'intermédiaire anionique (phlorine) est hydrolysé (Schéma I-21). La réaromatization de l'intermédiaire résultant (étape C) s'opère par oxydation à l'aide de la DDQ pour former la porphyrine substituée^[47].

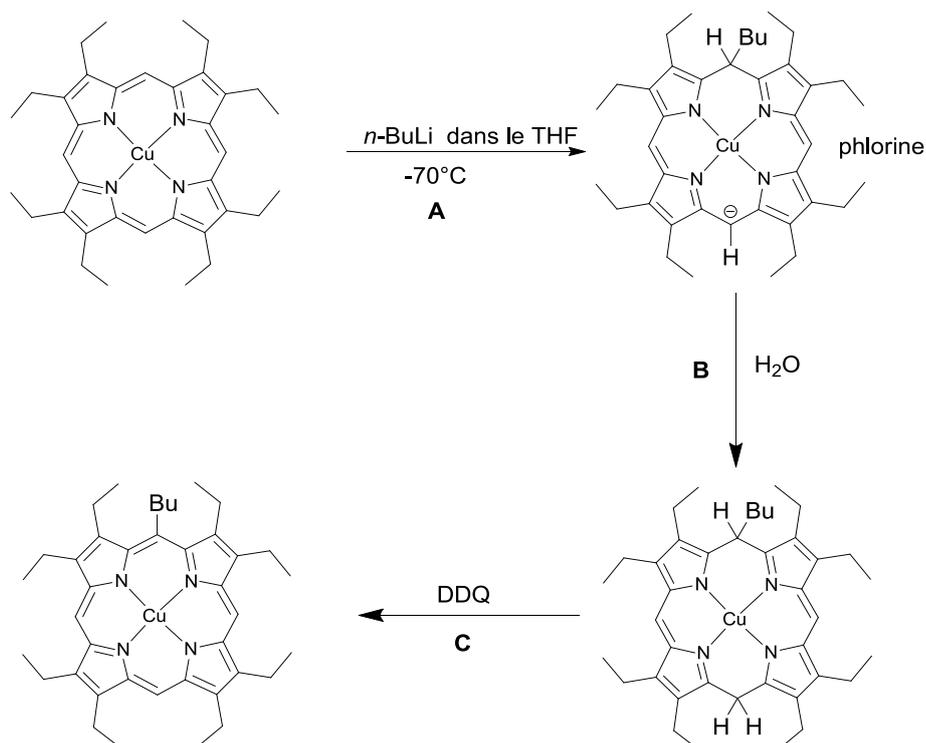


Schéma I-21 Mécanisme réactionnel lors de la substitution nucléophile de l'OEP par $n\text{-BuLi}$

2.2.2. Addition versus substitution nucléophile

Les premières études concernant la substitution nucléophile d'une porphyrine déjà fonctionnalisée en position *méso* ont été rapportées par Callot et coll.. La réaction est effectuée avec 3 éq. de $n\text{-BuLi}$ à basse température ($-78^\circ\text{C} < T < -20^\circ\text{C}$) dans le THF. Deux produits majoritaires, phlorine et chlorine, sont obtenus avec des rendements respectifs de 26 et 18 %^[48] (Schéma I-22) résultant non pas d'une substitution, mais d'une addition

nucléophile (pas hydrogène partant). La position *méso* reste la plus réactive (rendement supérieur en phlorine) en dépit de son encombrement^[49].

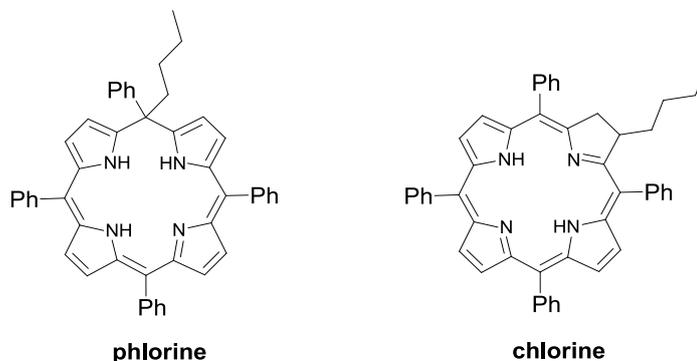


Schéma I-22 Formation de la phlorine et de la chlorine par addition nucléophile de *n*-Buli sur la TPP

3. REACTIVITE REDOX DES PORPHYRINES

3.1. Electrochimie des porphyrines

3.1.1. Comportement général

En règle générale, en milieu organique, les porphyrines non métallées s'oxydent en deux étapes mono-électroniques, pour former les radicaux cations puis les di-cations. De même elles se réduisent en deux étapes mono-électroniques (radicaux mono-anions et di-anions). Ces vagues sont généralement réversibles en milieu anhydre et aprotique et irréversibles dans d'autres conditions. Dans le cas des métalloporphyrines contenant un cation métallique non électroactif (Zn(II), Mg(II)), des comportements rédox similaires à ceux de la base libre sont observés. Le métal a pour seul effet de modifier les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction.

Certaines règles empiriques ont été énoncées par Fuhrhop^[50] dans les années 70 : la différence entre les potentiels du premier pic de réduction (R3) et du premier pic d'oxydation (O1) est de $2,25 \pm 0,15$ V, à l'exception des métalloporphyrines contenant des cations métalliques électroactifs. La différence entre le potentiel de première et de seconde oxydation

de la porphyrine est constante de valeur $0,3 \pm 0,1$ V. La première et la seconde réduction de la porphyrine sont séparées de $0,4 \pm 0,1$ V.

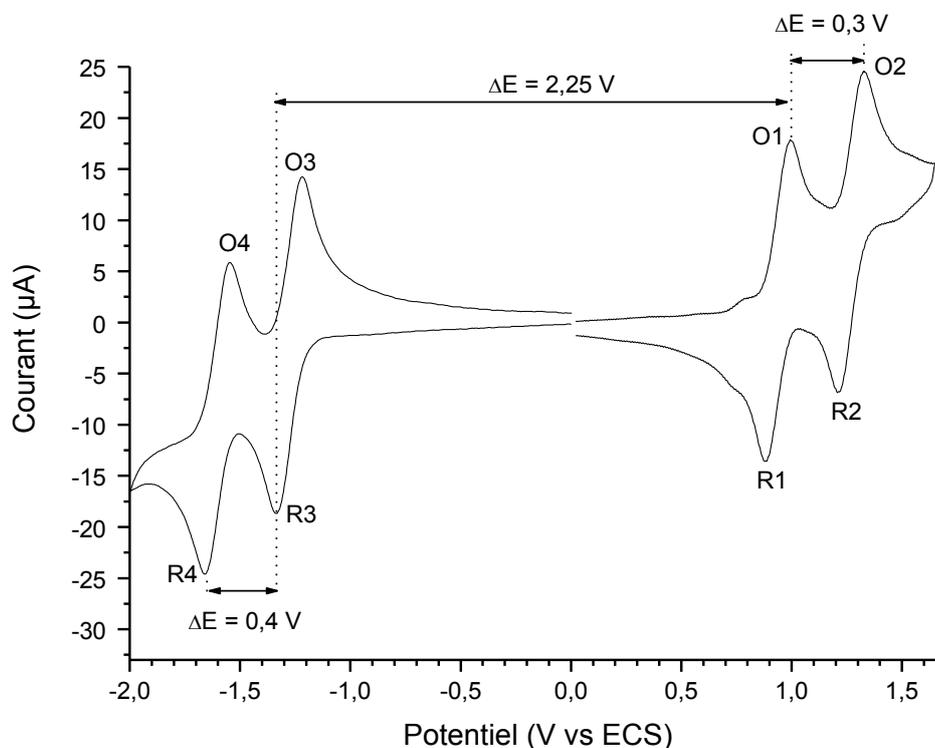


Figure I-10 Voltammogramme cyclique de la ZnTPP illustrant les règles de Fuhrhop

3.1.2. Réactivité oxydante

Le voltammogramme cyclique de la ZnTPP (Figure I-10) présente deux oxydations et deux réductions réversibles, correspondant respectivement à la formation à l'électrode (Schéma I-23) du radical cation et du dication (par oxydation), du radical anion et du dianion (par réduction)^[51].

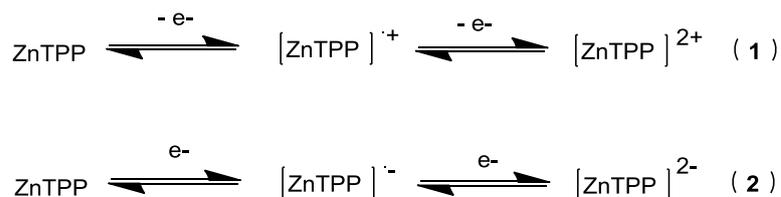


Schéma I-23 Les différents états rédox de la ZnTPP engendrés à l'électrode

Dans le cas de la ZnTPP, ces radicaux cations et anions sont stables à l'échelle de temps de l'électrolyse et peuvent être isolés. La réaction d'électrode inverse de leur formation permet de recouvrer la métalloporphyrine neutre^[52].

A l'échelle de la voltammétrie cyclique, la base libre H₂TPP présente un comportement similaire. Cependant les systèmes rédox sont nettement déplacés vers les potentiels plus positifs par rapport à ZnTPP, passant de 0,80 à 1,10 V/ECS^[53]. Par ailleurs il a été démontré qu'à échelle de temps de l'électrolyse, le radical cation n'est pas stable et conduit à la di-protonation de la base libre^[54].

Pour ces deux dérivés de la TPP (base libre et complexe de zinc), un 3^{ème} pic d'oxydation irréversible est observé dans certaines conditions. Dans le cas de H₂TPP, un pic anodique est observé à 1,95 V par rapport à Fc/Fc⁺ dans une solution de dichlorométhane (0,2 M Bu₄NPF₆). Cette oxydation correspondant à celle des unités phényle^[55], est en accord avec le potentiel d'oxydation du benzène qui a lieu à 1,89 V dans les mêmes conditions. L'oxydation plus difficile des groupements phényle de la porphyrine (+60 mV par rapport au benzène) s'explique par l'oxydation préalable de la porphyrine à l'état dicationique.

L'oxydation de la ZnTPP et de la H₂TPP au niveau de ce 3^{ème} stade conduit respectivement à un dépôt de poly(H₂TPP) et de poly(ZnTPP) sur l'électrode de travail. Le mécanisme proposé correspond à la formation du radical cation, puis du di-cation de la porphyrine. Ensuite, une unité phényle est oxydée pour former le radical trication (TPP^{3+•}). Cette oxydation s'accompagne d'un couplage C-C (phényle-phényle) entre deux porphyrines conduisant au dimère. Le dimère, s'oxydant plus facilement que le monomère, est à son tour oxydé, produisant ainsi le trimère. Un polymère se forme alors à la surface de l'électrode.

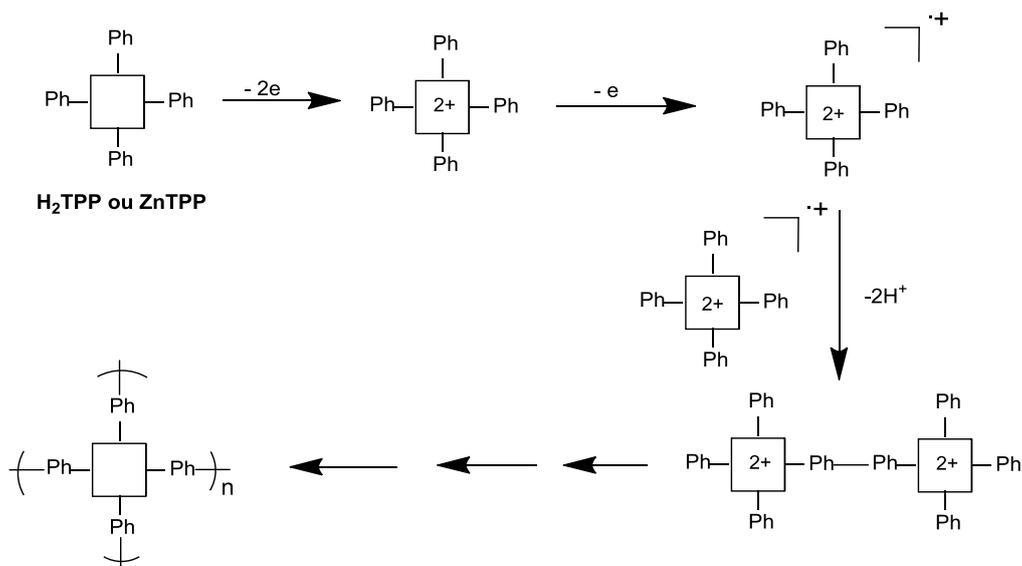
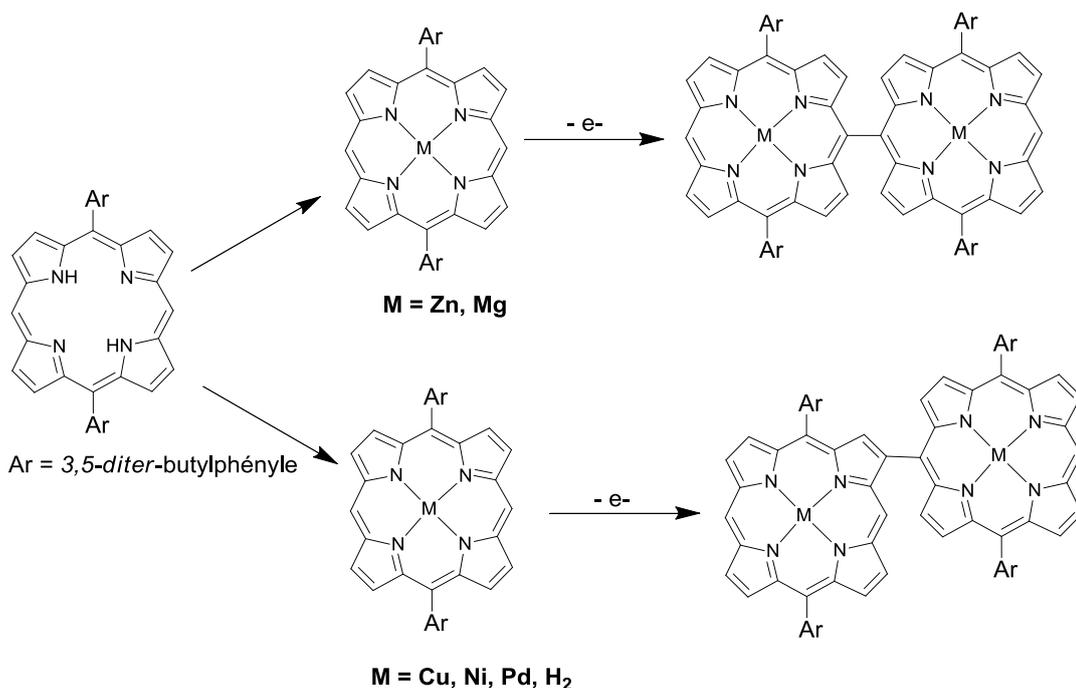


Schéma I-24 Mécanisme de polymérisation anodique de H₂TPP ou ZnTPP

Par opposition aux exemples précédents, partant d'une porphyrine di-substituée en position *méso* (Schéma I-25), le radical cation engendré par oxydation au premier stade est instable mettant en jeu une ou plusieurs réactions de couplage. A la différence des dérivés de la TPP, dans l'oligomère obtenu, les unités porphyriniques sont connectées directement via une liaison simple entre les positions périphériques du macrocycle. La régio-sélectivité du couplage n'est pas univalente et, selon la position réactive du macrocycle (*méso* ou β), trois types de liaisons sont susceptibles de se former : *méso-méso*, *méso- β* et β - β . Cette régio-sélectivité est largement influencée par la nature du métal central. Ainsi, dans le cas de porphyrines métallées par Mg et Zn, seul un couplage *méso-méso* est observé. En revanche, les métaux comme le cuivre, le nickel et le palladium ainsi que la base libre induisent des connexions de type *méso- β* ^[25].

Schéma I-25 Synthèse des dimères *méso-méso* et *méso-β* par couplage oxydant^[25]

En terme de mécanisme, la formation du produit di-symétrique ne peut s'envisager qu'au travers d'un couplage hétérogène. Selon Osuka et Coll., cette étape correspond à l'addition nucléophile de la porphyrine neutre sur le radical cation^[25]. Dans ce dernier, la position β -pyrrolique, étant la plus déficiente en électron, constitue le site préférentiel sur lequel s'opère l'attaque nucléophile de la porphyrine neutre, de densité électronique supérieure en position *méso*, pour former ainsi une connexion *méso-β*.

3.2. Fonctionnalisation de porphyrines par substitution nucléophile oxydante

3.2.1. Substitution par voie chimique

Dans les années 70, les travaux pionniers de Smith et coll. ont démontré que les radicaux cations dérivés de l'OEP réagissaient avec les nucléophiles tels que nitrite, chlorure, pyridine, imidazole, cyanure, triphénylphosphine, thiocyanate, acétate et azoture pour conduire à la porphyrine correspondante mono-substituée en position *méso*^[56-57].

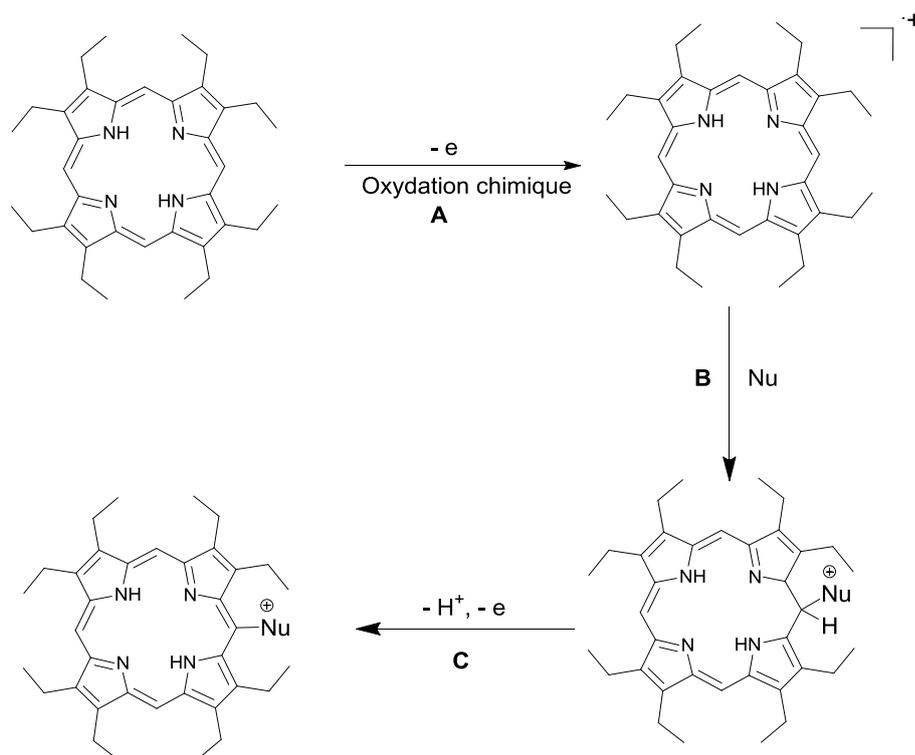


Schéma I-26 Mécanisme réactionnel lors de la substitution nucléophile de l'OEP par voie chimique

La réaction procède en deux étapes : 1) synthèse du radical cation par oxydation chimique de la porphyrine neutre ; 2) addition du nucléophile^[56-57].

Une alternative à la méthode de Smith pour introduire un groupement nitro en position *méso* consiste à oxyder une porphyrine de cuivre (II) en présence de 4 éq. de $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ et d'acide acétique (Schéma I-27)^[44]. Cette méthode nécessite la présence du cuivre Cu(II) au sein du macrocycle afin de préserver la régio-sélectivité de la réaction. Un autre oxydant peut être utilisé tel que le nitrite d'argent AgNO_2 ^[20].

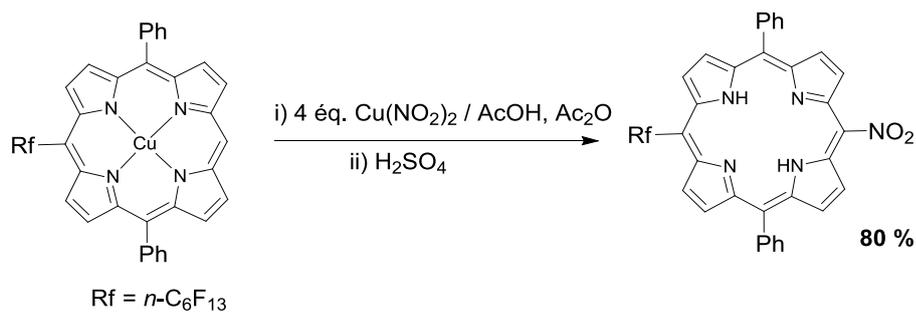


Schéma I-27 Synthèse du dérivé nitré par oxydation de la porphyrine

L'oxydation de porphyrines de nickel, cuivre, zinc et base libre tri-substituées en position *méso*, par PhICl_2 , un dérivé de l'iode hypervalent (degré d'oxydation = +III), génère les dérivés chlorés correspondants^[58]. Cependant, dans le cas de la porphyrine de zinc, cette substitution entre en compétition avec la formation d'un dimère simplement lié (*méso-méso*). Ces deux produits sont obtenus avec un rendement équivalent de 50 %.

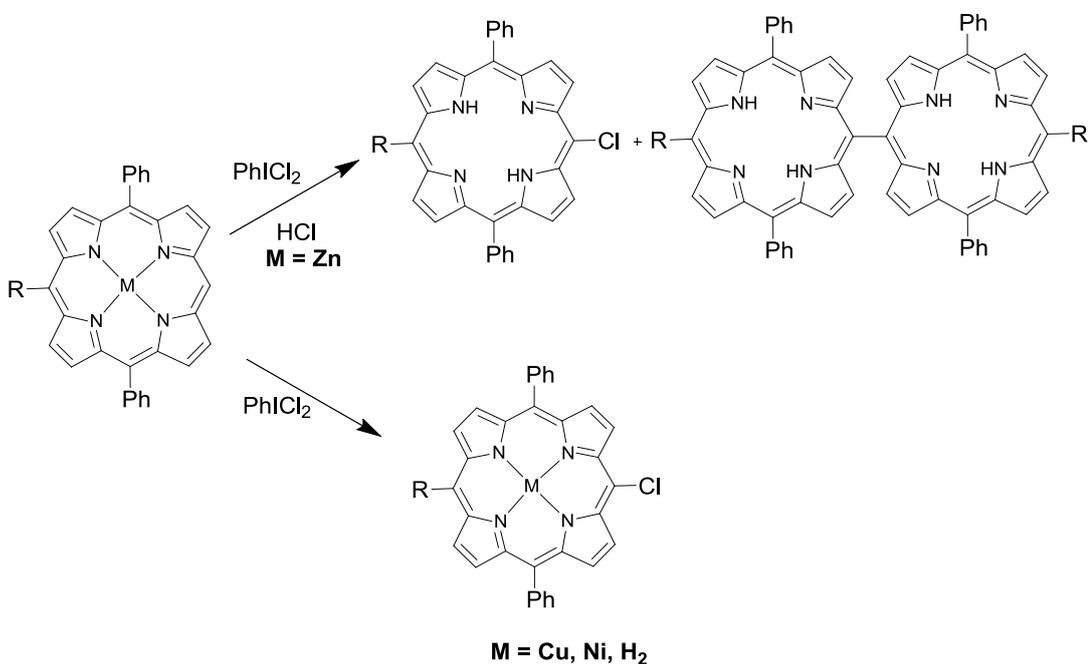


Schéma I-28 Influence de la nature du métal sur la sélectivité de la chloration

Le devenir des radicaux cations porphyriniques générés par oxydation chimique dépend de la nature du solvant et de l'oxydant^[59]. Ainsi, toujours dans le cas de porphyrines de zinc(II) possédant au moins une position *méso* libre, l'utilisation d'un solvant coordinant semble favoriser la substitution nucléophile tandis que les solvants non coordinants semblent favoriser la formation de dimères (et/ou d'oligomères). Par exemple, l'iodation de la porphyrine (Schéma I-29) est totale dans le mélange CHCl₃/pyridine (60/1) alors qu'elle n'a pas lieu en l'absence de pyridine, conduisant sélectivement à la formation du dimère *méso-méso* (Schéma I-29).

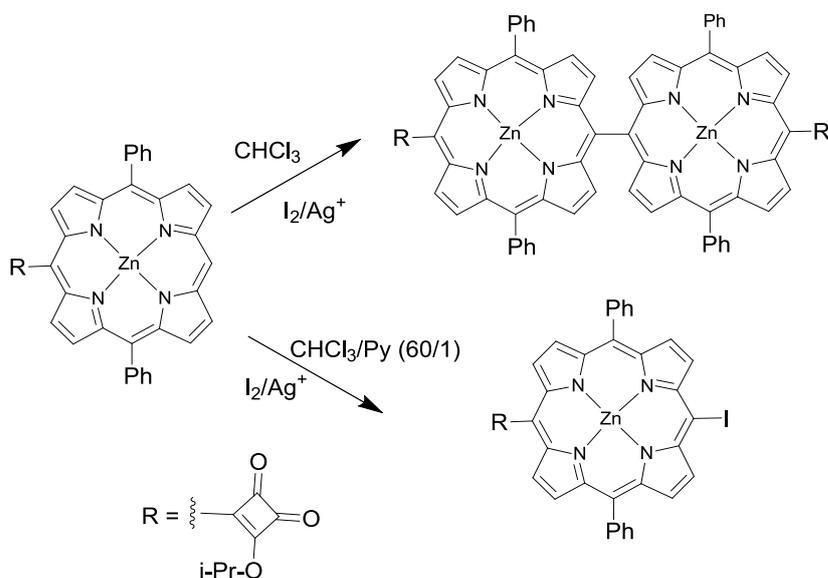


Schéma I-29 Influence de la composition du solvant sur la sélectivité de l'iodation

3.2.2. Substitution par voie électrochimique

La substitution nucléophile anodique est une réaction commune en électrochimie organique^[60] et le bilan réactionnel peut être décrit comme suit :

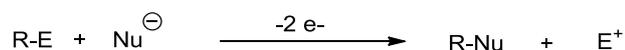


Schéma 30 Bilan global de la réaction de substitution nucléophile anodique

Cette réaction s'applique à une très grande variété de nucléophiles comme H₂O, ROH, OH⁻, RO⁻, RCOO⁻, NO₃⁻, SCN⁻, CH₃CN, NO₂⁻, N₃⁻, OCN⁻, CN⁻, pyridine et les halogénures. Dans cette réaction, le groupement partant est le plus couramment H⁺, mais peut être également un carbocation ou un cation tri(alkyl)oxonium. Le mécanisme comporte deux étapes de transfert mono-électronique, une étape d'addition du nucléophile puis une élimination du proton. La réaction est initiée par oxydation du substrat organique R-E (aromatique, hydrocarbure aromatique, hétéro-aromatique, aliphatique, ...). Par la suite, plusieurs chemins réactionnels peuvent être envisagés pour obtenir le produit substitué.

Le premier exemple de substitution de porphyrines par voie électrochimique a été décrit dans les années 80 par Callot et coll. qui sont parvenus à fonctionnaliser le macrocycle par un ou plusieurs groupements cyanures^[61-63]. Par la suite, l'équipe strasbourgeoise de Gross a montré qu'il était possible de substituer ces macrocycles en position β (pour la TPP) et en position *méso* (pour l'OEP) par le pyridinium^[56], le triphénylphosphonium^[56] puis le 4,4'-bipyridinium^[53]. Pour cette dernière réaction, il est intéressant de noter que, partant de l'OEP de Zn(II), la réaction conduit uniquement au dérivé mono-substitué en position *méso* avec un rendement satisfaisant de 78 %.

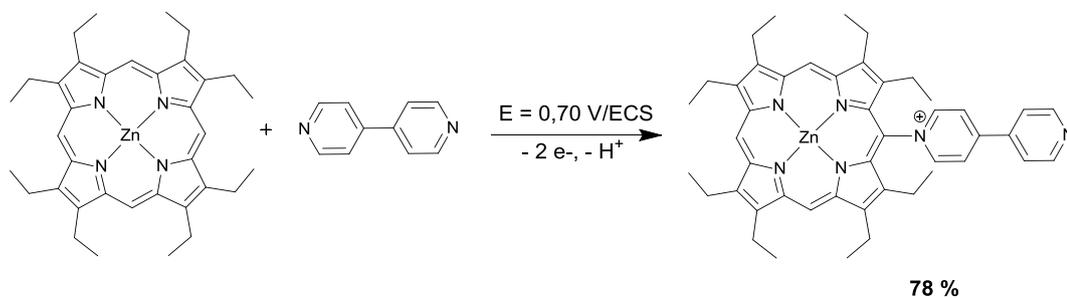


Schéma I-31 Formation de ZnOEP-*méso*-4,4'-bpy⁺, ClO₄⁻ par oxydation électrochimique^[53]

Des résultats similaires ont également été obtenus après oxydation de la ZnTPP en présence de 4,4'-bipyridine. Après électrolyse, la porphyrine β -substituée est formée quantitativement (94 %.)

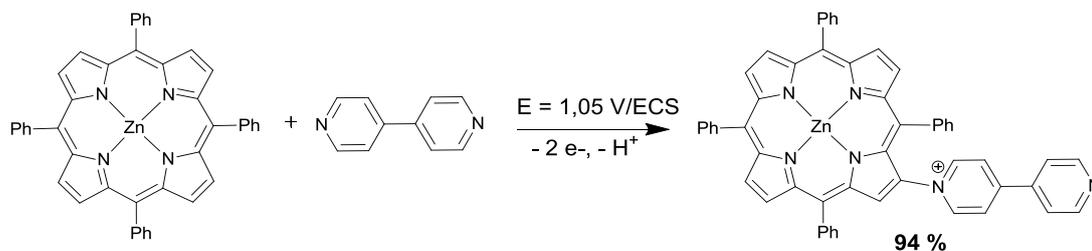


Schéma I-32 Formation de ZnTPP- β -4,4'-bpy⁺, ClO₄⁻ par oxydation électrochimique^[53]

Le ligand, 4,4'-bipyridine utilisé comme nucléophile possède deux sites nucléophiles distincts. Le produit monosubstitué dispose d'un site nucléophile encore disponible qui peut être engagé dans une étape de substitution ultérieure. Ainsi, la porphyrine substituée en position *méso* ou β peut réagir avec le radical cation d'une autre porphyrine générée électrochimiquement, pour former des bis-porphyrines. L'écart de potentiel ($\Delta E = 230 \text{ mV}$) entre les potentiels d'oxydations de ZnOEP ($E_{1/2} = 0,68 \text{ V/ECS}$) et ZnOEP-*méso*-4,4'-by⁺, ClO₄⁻, permet de générer sélectivement le dimère symétrique correspondant avec un rendement de 73 %.

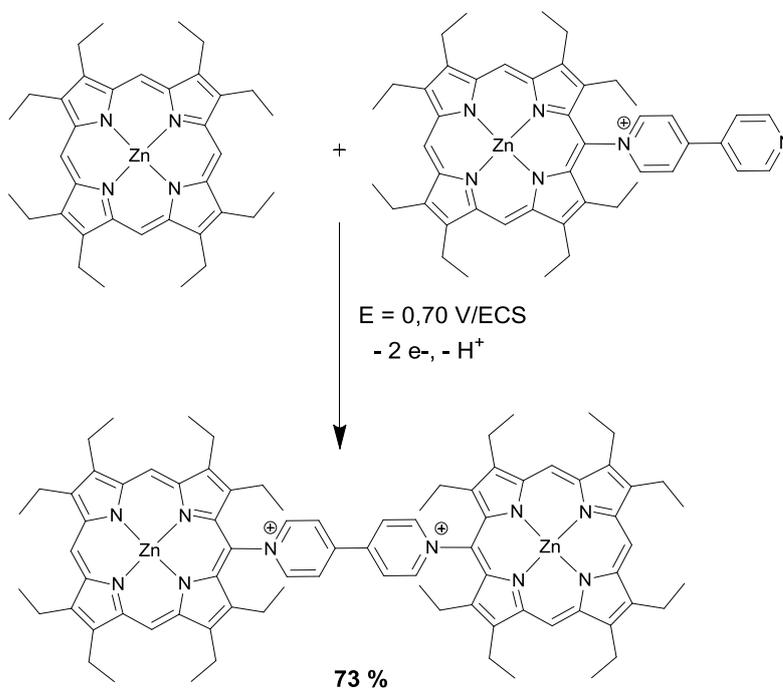


Schéma I-33 Formation du dimère dissymétrique ZnOEP-bpy²⁺-ZnOEP par oxydation électrochimique^[53]

Dans ce même contexte, l'équipe de Giraudeau^[64] a développé une approche similaire de synthèse en utilisant comme réactif une di-phosphine, la fonction nucléophile étant sensiblement plus nucléophile que la pyridine. Sur le modèle de la 4,4'-bipyridine, une nouvelle série de dimères de porphyrines pontées par des espaceurs diphosponium ont été préparés. En particulier, l'électrolyse d'un équivalent de ZnTPP à 0,80 V/ECS en présence d'un équivalent du ligand bis(diphénylphosphino)acétylène conduit au mélange du monomère β -substitué avec un rendement de 22 % et un produit majoritaire (66 %) correspondant au dimère ponté avec l'espaceur diphosponium. L'utilisation de 0,5 éq. de bis(diphénylphosphino)acétylène permet d'obtenir uniquement le dimère avec un rendement honorable de 72 % (Schéma I-34).

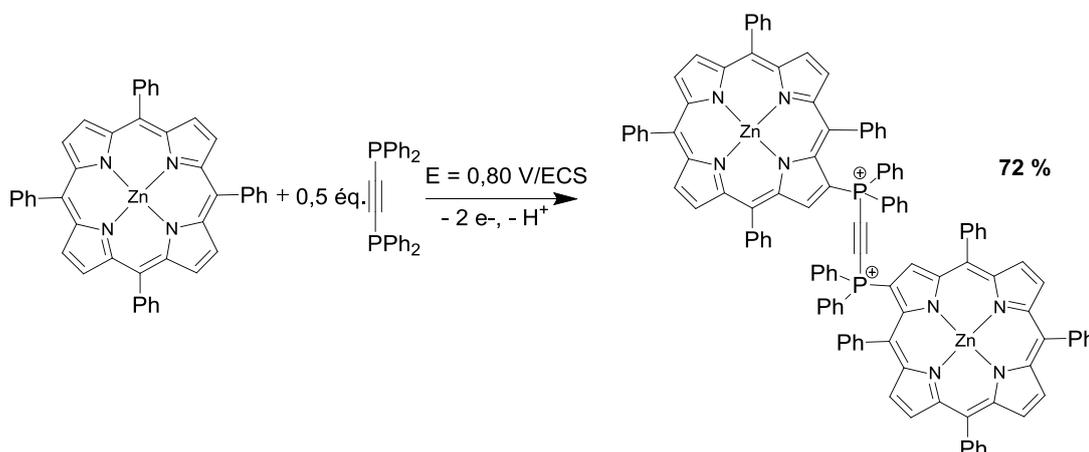


Schéma I-34 Formation du dimère dissymétrique ZnTPP-[P⁺(Ph)₂-C]₂-ZnTPP par oxydation électrochimique

Les développements récents de ce type de réactivité^[65] menés par Ruhlmann concerne l'électropolymérisation de porphyrines, par laquelle des réseaux bidimensionnels de porphyrines sont synthétisés. La cohésion de ces macromolécules est assurée par des espaceurs dérivés de la 4,4'-bipyridine ou de la tétrazine reliant les unités porphyriniques.

Dans le cadre des porphyrines, le mécanisme de substitution nucléophile anodique proposé par l'équipe de Gross est un processus du type E.C.E.C., comprenant deux étapes électrochimiques et deux étapes chimiques (Schéma I-35). La réaction peut se dérouler d'abord par une attaque du nucléophile sur le radical cation de la porphyrine suivie de la perte

d'un deuxième électron. La dernière étape est une déprotonation de l'isoporphyrine intermédiairement formée pour conduire au produit final (E.C_N.E.C_B.). Il est également possible que la substitution soit de type E.C_B.E.C_N. où la déprotonation serait la réaction chimique après transfert à un électron.

Afin de discriminer entre ces deux séquences, l'équipe strasbourgeoise de Gross^[53] se base sur l'observation de la disparition du pic de réduction de H₂TPP⁺⁺ par ajout de diverses pyridines substituées. Cette étude porte sur la variation de la taille et de la position des substituants sur le noyau pyridine, mais en conservant des basicités du même ordre de grandeur. Dans un premier temps, la concentration en pyridine C_{py} nécessaire est déterminée pour avoir une disparition complète du pic retour de réduction de H₂TPP⁺⁺. Puis, dans un second temps, les auteurs observent que, dans les mêmes conditions expérimentales, la disparition du pic de réduction nécessite 4 C_{py} avec 2,6-lutidine, 2,5 C_{py} avec 2,4-lutidine, 2 C_{py} avec 3,5-lutidine. Ce résultat prouve que la première étape chimique correspond à une attaque nucléophile et non à une réaction acide-base (déprotonation), puisque, serait obtenue selon les auteurs, dans le cas opposé, une séquence inverse des concentrations nécessaires de 2,6-lutidine, 2,4-lutidine et 3,5-lutidine.

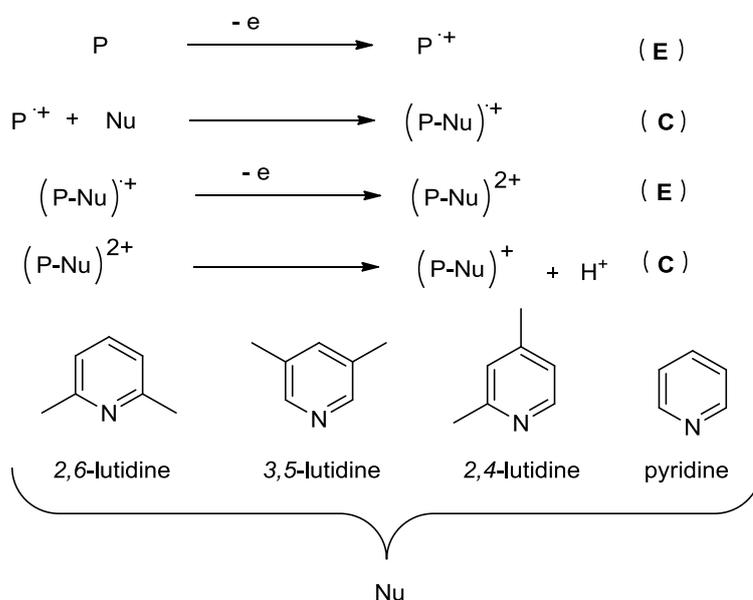


Schéma I-35 Mécanisme de substitution nucléophile par voie électrochimique

4. CAS PARTICULIER DE LA PORPHINE

Comme déjà indiqué en introduction générale, la porphine est l'homologue totalement non substitué de la famille des porphyrines. Dans cette partie les voies principales de synthèses de cette molécule seront rappelées en accentuant les évolutions récentes du domaine, ainsi que les aspects les plus marquants de la réactivité de la porphine.

4.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique

Historiquement, la première synthèse de porphine a été développée par Fischer en 1936^[66]. En 1957, Stephan Krol a ensuite amélioré son rendement (5 %), en traitant une solution de 2-hydroxy-méthylpyrrole par du persulfate de potassium dans l'acide acétique glacial^[67-68].

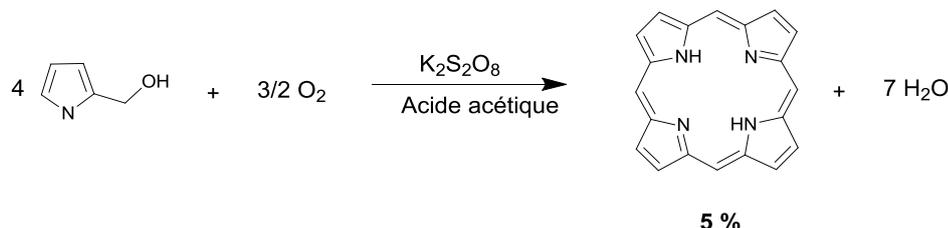


Schéma I-36 Synthèse de la porphine selon la méthode de Stephan Krol

En 1997, Ellis et Langdale ont développé une nouvelle voie de synthèse, en employant le 2-hydroxy-méthylpyrrole, de l'eau acidifiée par l'acide acétique, un solvant organique non miscible et le DDQ^[69]. Cette stratégie de synthèse a permis de tripler le rendement (15,3 %).

Dans l'optique d'améliorer encore le rendement, la voie de synthèse [3+1] a été explorée. Elle consiste à synthétiser dans un premier temps le 2,5-bis(hydroxyméthyle) pyrrole à partir du pyrrole. Le tripyrrane est ensuite formé avec un rendement de 61 % par condensation d'un excès de pyrrole sur le 2,5-bis(hydroxyméthyle) pyrrole en milieu acide. La condensation du tripyrrane avec le pyrrole en présence de formol permet d'obtenir la

porphine avec un rendement 31 %^[70]. Bien qu'offrant un rendement amélioré, cette méthode en 3 étapes nécessite la synthèse de précurseurs pyrroliques fonctionnalisés.

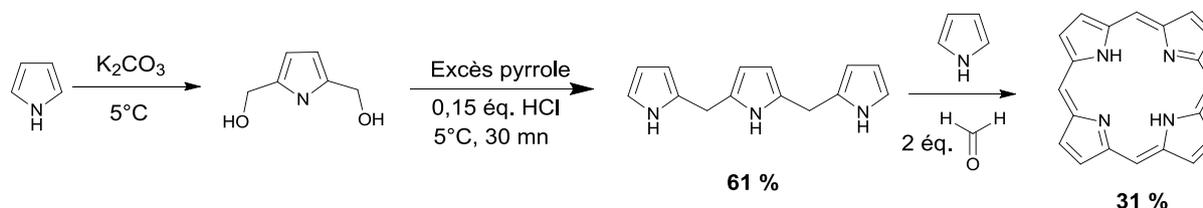


Schéma I-37 Synthèse du tripyrrane^[70]

Proposée par Neya et Funasaki, une alternative intéressante à la synthèse de la porphine consiste à synthétiser un précurseur porphyrinique de la porphine comme la *méso*-tétra(*tert*-butyl)porphyrine^[71]. Cette dernière est obtenue avec un rendement de 15 % en condensant le pyrrole sur le pivalaldéhyde^[72] en une étape. La dé*tert*-butylation en milieu H₂SO₄/*l*-butanol de cette porphyrine très encombrée produit la porphine avec un rendement de 74 %^[73].

Cette stratégie a également été développée avec la *méso*-tétra(hexyloxy-carbonyl)porphyrine^[74] produisant la porphine avec un rendement de 77 % après une décarboxylation au reflux dans l'acide sulfurique^[75].

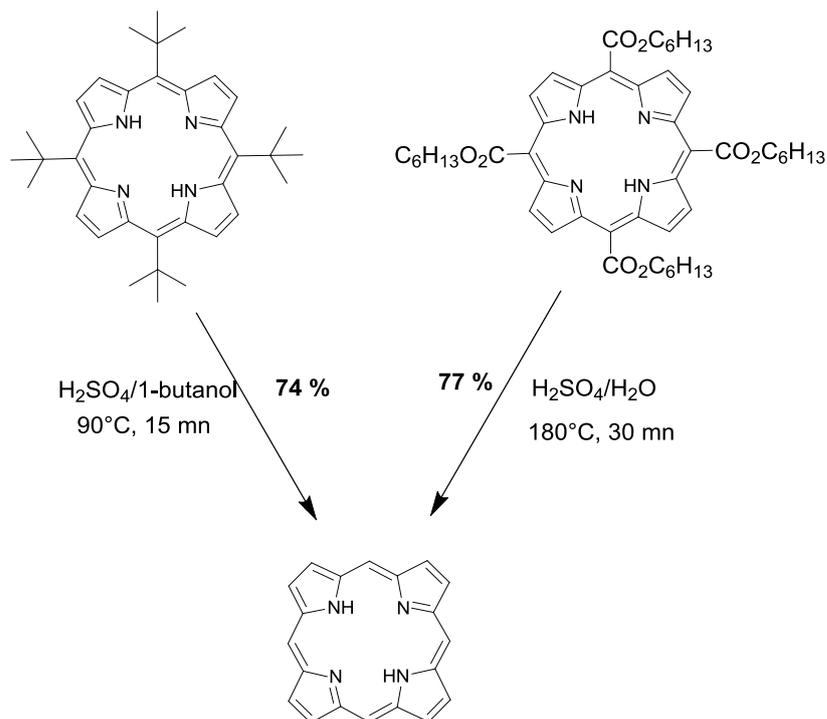


Schéma I-38 Formation de la porphine par détert-butylation et décarboxylation de précurseurs porphyriniques

4.2. Quelques exemples de réactivité

La fonctionnalisation de la porphine n'a été que peu explorée bien qu'elle permet d'accéder facilement, *a priori*, aux porphyrines non symétriques. La première fonctionnalisation (halogénéation) de la porphine a été réalisée par Samuels et Stevens en 1968. Par la suite, Longo et coll. ont décrit la première nitroporphine^[76]. Une année plus tard et reprenant le travail de Stevens et coll., Fuhrhop et coll. sont parvenus à bromer les positions *méso* et β , la sélectivité de la bromation dépendant de la nature du cation métallique de la porphine^[77].

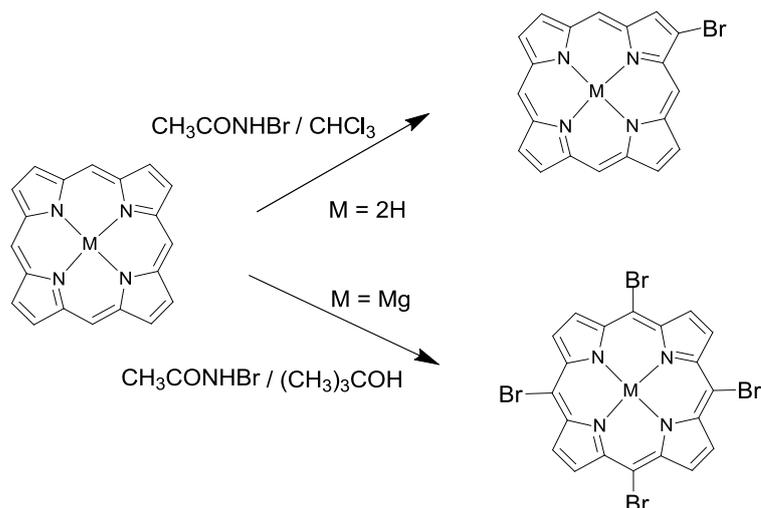


Schéma I-39 Formation des deux produits mono et tétra-bromés^[77]

Dans le cas de la 5-nitroporphine, la bromation a lieu sélectivement en position 15 du macrocycle.

Dans le même registre, les travaux de Weelhouse et coll. mettent en évidence l'importance du métal sur la sélectivité et la faisabilité de la bromation^[78]. Ainsi, ils ont montré que le traitement de la porphine de magnésium avec 4 équivalents de *N*-bromoacétamide produit sélectivement la 5,10,15,20-tétra-bromoporphyrine avec un rendement de 97 % tandis que la porphine base libre ne réagit pas. La présence du magnésium diminue considérablement le potentiel d'oxydation de la porphine comparativement à la base libre^[51] ce qui pourrait expliquer cette différence de réactivité.

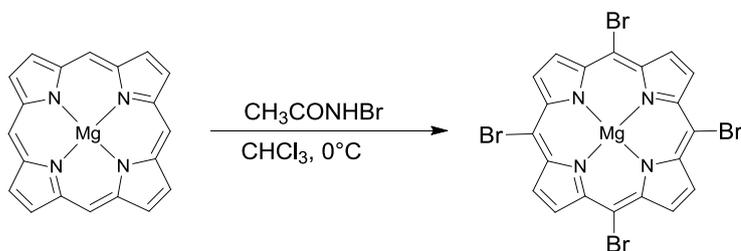


Schéma I-40 Tétra-bromation de la porphine de magnésium

En 1974 Drach et Longo^[76] ont décrit la mono-nitration de la porphine, en milieu acide nitrique à 0°C. Les auteurs n'ont pas observé de produit β substitué. Dans ces travaux, la nitration du produit mono-nitré favorise l'attaque électrophile en position 10 de la porphyrine.

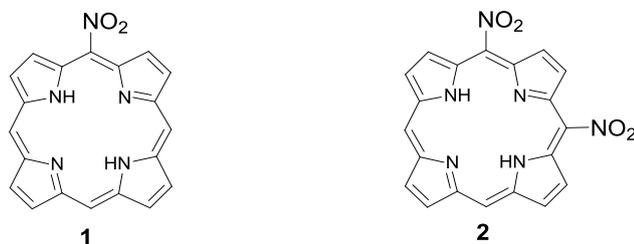


Schéma I-41 Formation des produits mono et di-nitrés

Senge a étendu la réaction d'alkylation par voie nucléophile à la porphine base libre. Il a montré notamment que le degré de substitution dépendait de la quantité relative de réactif lithié. Ainsi, le traitement de la porphine base libre par 1,17 éq. de *n*-BuLi dans le THF à -70°C conduit au produit monosubstitué avec un rendement de 48 % tandis que 3 éq. de *n*-BuLi sont utilisés pour réaliser la di-substitution avec un rendement de 99 %^[79].

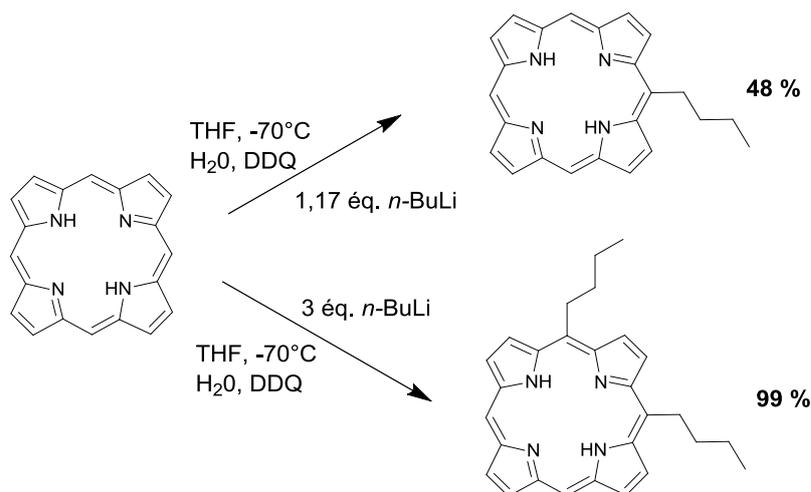


Schéma I-42 Substitution nucléophile de la porphine par *n*-BuLi

4.3. Electrochimie de la porphine

Seules quatre publications font mention des mesures voltammétriques réalisées sur la porphine et ses complexes.

Composé	$E_{1/2}$ (V/ECS)	Références
CuP	0,93	[80]
MgP	0,60	[80]
	0,68	[81]
MgTPP	0,54	[80]
	0,61	[81]
NiP	0,97	[80]
H ₂ P	0,91	[80]
ZnP	0,72	[80]
	0,80	[81]
ZnTPP	0,71	[80]
	0,78	[81]

Tableau I-1 Potentiel de demi-vague relatif au premier stade d'oxydation des différents complexes de la porphine

Concernant le potentiel de première oxydation pour les complexes de la porphine, la variation suit l'ordre : Mg < Zn < H₂ < Cu < Ni. Cet ordre est conforme à celui observé pour les macrocycles usuels OEP ou TPP. A métal central égal, le potentiel d'oxydation des complexes de la porphine est légèrement supérieur à ses correspondants en série TPP ($\Delta E_{1/2} = 60$ et 10 mV, pour Mg et Zn respectivement^[80,82]). Cet écart est nettement plus marqué avec la série OEP, s'élevant à environ 200 mV pour une gamme plus étendue d'ions métalliques centraux (M = Mg, Cu, H₂, Zn, Ni, Co, Mn).

Au-delà de la mention des potentiels, seule la référence^[83] fait état d'une analyse plus approfondie par voltammétrie cyclique, bien que les données sont rapportées de façon incomplète. Pour les différentes métalloporphines étudiées (M = Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Mn) les auteurs font état d'un seul pic d'oxydation réversible et mono-électronique. Est également

mentionnée la différence ($E(\text{ox}_1)_{1/2} - E(\text{red}_1)_{1/2}$) égale à $2,1 \pm 0,2\text{V}$ pour tous les métaux, à l'exception du manganèse, où elle s'élève à 2,9 V. Laissant place à beaucoup d'interrogations quant à l'interprétation de leur texte, les auteurs rapportent que « les radicaux porphyriniques n'ont pu être détectés dans les réactions rédox des couples de la porphine. Au contraire, ces radicaux non encombrés par les interactions stériques de substitutions, polymérisent à la surface de l'électrode pour donner des poudres noires qui s'avèrent insolubles même dans l'acide sulfurique concentré ».

Chapitre II : Réactivité rédox de la porphine de magnésium

1. INTRODUCTION

Comme indiqué au chapitre précédemment, à l'instant où on a débuté nos études, l'électrochimie de la porphine et de ses complexes métalliques restait très peu exploré (Fin chapitre I). Le nombre très réduit de travaux consacrés à ce domaine trouvait son origine dans la difficulté de synthèse de la porphine ainsi que sa très mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels. En effet, cette molécule est difficile d'accès se traduisant par de faibles rendements de synthèse^[68,84-97]. En 2007, des progrès notables dans l'accessibilité de la porphine ont été accomplis par Lindsey, permettant d'obtenir la porphine de magnésium en partant du pyrrole avec un rendement global de l'ordre de 17 %^[98-99]. Cette molécule présente une bonne solubilité en milieu organique (CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, EtOAc, EtOH, MeOH, CH₃CN, toluène, Et₂O etc....) et une légère solubilité dans le *n*-hexane. Ces différents éléments en faveur de la porphine de magnésium ont été le véritable facteur déclenchant de cette recherche.

La synthèse de la porphine de magnésium constituant le point de départ de l'ensemble des études, celle-ci sera décrite dans cette partie, ainsi que les aspects principaux de la caractérisation de **MgP**. L'analyse de son comportement anodique et l'étude de son électropolymérisation et des matériaux résultants seront décrits par la suite.

2. Synthèse et caractérisation de la porphine de magnésium

2.1. Synthèse de la porphine de magnésium

En suivant le protocole de Lindsey^[98-99], la porphine de magnésium est synthétisée en 3 étapes.

La synthèse du dipyrrométhane a été réalisée par condensation du pyrrole sur le paraformaldéhyde en présence de l'acide de Lewis InCl₃.

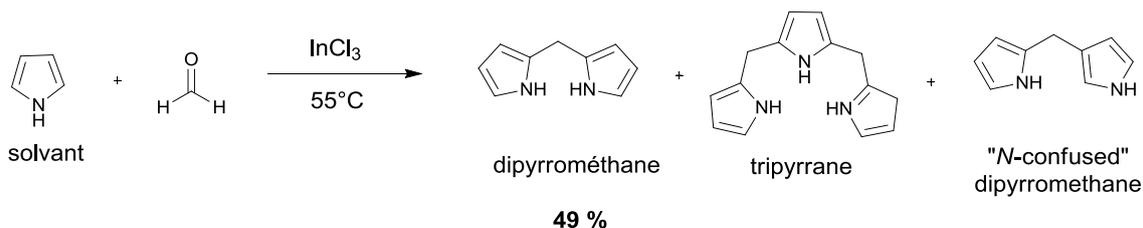


Schéma II-1 Synthèse du dipyrrométhane

La chromatographie sur couche mince révèle la formation d'autres produits secondaires au cours de cette réaction : le « *N*-confused » dipyrrométhane et le tripyrrane (Schéma II-1).

Selon Lindsey, le dipyrrométhane peut être purifié par recristallisation. Cependant, dans notre cas, cette méthode s'est avérée inopérante et le dipyrrométhane a finalement été purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de solvant hexane/dichlorométhane/acétate d'éthyle (7/2/1) (rendement de 49 %).

La réaction de formylation du dipyrrométhane a été réalisée en présence du réactif de Vilsmeier à 0°C (Partie 2.1.3. du chapitre I).

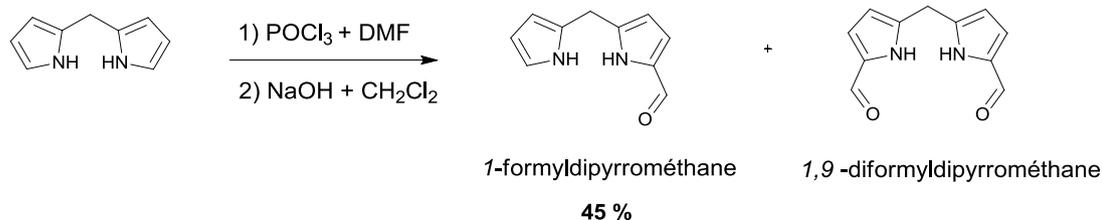


Schéma II-2 Synthèse du 1-formyldipyrrométhane

Après hydrolyse, le mélange réactionnel est purifié sur colonne de silice pour conduire au 1-formyldipyrrométhane attendu (rendement de 45 %) mais également au 1,9-diformyldipyrrométhane.

Au cours de cette synthèse, nous avons formé des monocristaux du 1-formyldipyrrométhane, analysables par diffraction aux rayons X. Ils ont été obtenus par

diffusion lente de *n*-pentane dans une solution concentrée de *l*-formyldipyrrométhane dans le dichlorométhane, à l'abri de la lumière. La représentation spatiale de la molécule montre un angle de torsion de $63,85(6)^\circ$ entre les deux cycles pyrroliques (Figure II-1). La structure cristallographique révèle également deux types d'interactions dans le cristal. En premier lieu, deux types de liaisons hydrogènes intermoléculaires $N(1)-H \cdots O(1) = 2,01 \text{ \AA}$ et $N(2)-H \cdots O(1) = 2,05 \text{ \AA}$ sont observées formant ainsi un dimère dans le cristal à l'image de la dipyrnone^[100] et de la bilirubine^[101]. Ces liaisons hydrogènes semblent persister en solution puisque le déplacement chimique de l'atome d'hydrogène H10 de la fonction aldéhyde ($9,26 \text{ ppm}$ dans le $CDCl_3$ ^[102]) est relativement faible. En second lieu et caractère plus original pour des molécules dipyrroliques, la stabilité du cristal est également assurée par des interactions $CH \cdots \pi$ entre l'hydrogène aldéhydique H10 et le groupement pyrrole non substitué en α d'une molécule voisine, défini par le centroïde Ct(1) ($C(10)-Ct(1) = 3,4721(6) \text{ \AA}$, $H(10)-Ct(1) = 2,5639(6) \text{ \AA}$, $C(10)-H(10)-Ct(1) = 160,1(5)^\circ$).

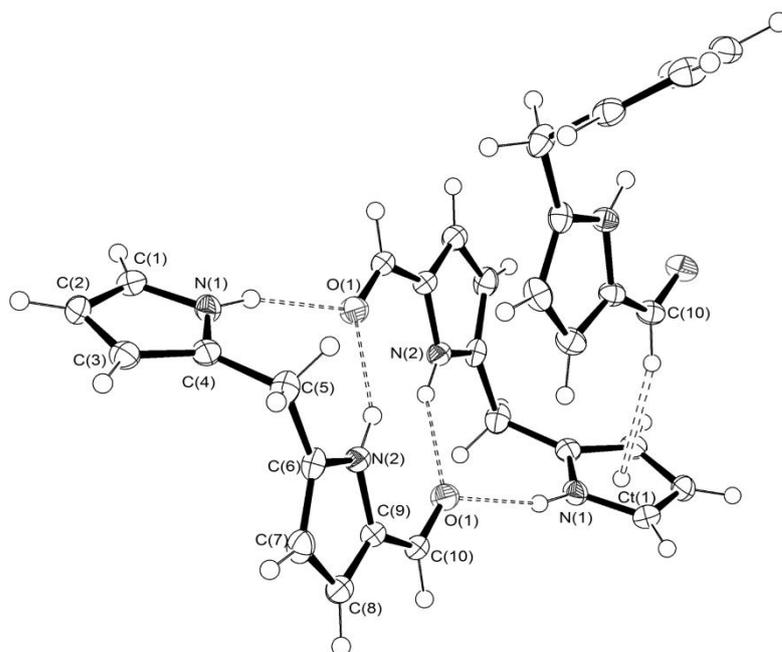


Figure II-1 Représentation tridimensionnelle du *l*-formyldipyrrométhane. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

La porphine de magnésium se forme par oxydation chimique où l'oxygène de l'air joue le rôle d'oxydant. La réaction libère des protons et est donc favorisée par l'introduction

d'une base. La cyclisation du précurseur *l*-formyldipyrrométhane est probablement favorisée par « effet template » du Mg^{2+} .

L'équation bilan de cette réaction est la suivante :

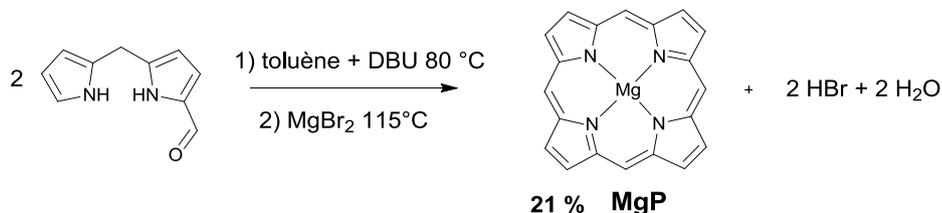


Schéma II-3

Le brut réactionnel est purifié sur colonne d'alumine en présence de triéthylamine afin d'éviter toute démétallation de la porphine de magnésium, ce métal étant facilement déplacé du macrocycle en présence d'acide. La porphine de magnésium est finalement obtenue avec un rendement de 21 % après précipitation (mélange éthanol/eau).

Des monocristaux de porphine de magnésium coordonnée par deux molécules de pyridine ont été obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans une solution concentrée de **MgP** dans le dichlorométhane contenant quelques gouttes de pyridine. Le macrocycle est parfaitement planaire et présente une distance entre l'atome de Mg et le plan moyen formé par les quatre atomes d'azote de 0,00 Å. Par ailleurs, la distance entre l'atome de magnésium et l'azote axial de la pyridine est légèrement plus courte pour $MgP \cdot Py_2$ ($d(Mg-N_{ax}) = 2,337 \text{ \AA}$) que pour $MgTPP \cdot Py_2$ ($d(Mg-N_{ax}) = 2,369 \text{ \AA}$)^[103]. L'angle dièdre entre le ligand axial (pyridine) et le plan du cycle porphyrinique semble dépendre de la présence ou non d'encombrement stérique à la périphérie du macrocycle. Ainsi, cet angle est presque orthogonal ($89,43^\circ$) pour $MgP \cdot Py_2$ contre 70° pour $MgTPP \cdot Py_2$.

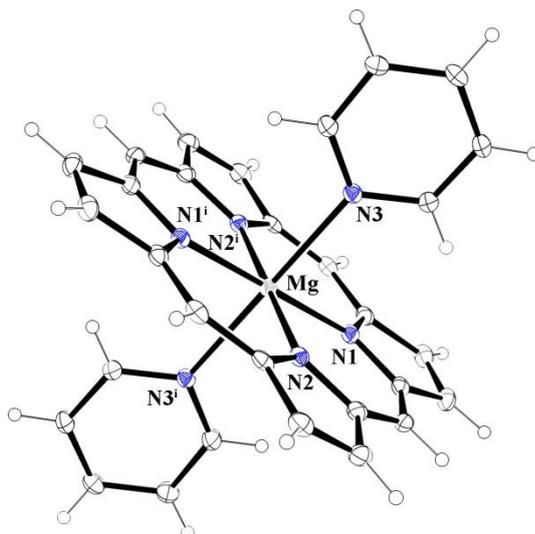


Figure II-2 Représentation tridimensionnelle de $\text{MgP}(\text{Py})_2$. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

2.2. Caractérisation spectroscopique de la porphine de magnésium

2.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible de la porphine dans le dichlorométhane présente une bande de Soret intense à 400 nm (Figure II-3). Une bande beaucoup moins intense est située à 308 nm et trois bandes Q sont présentes à 500, 536 et 570 nm.

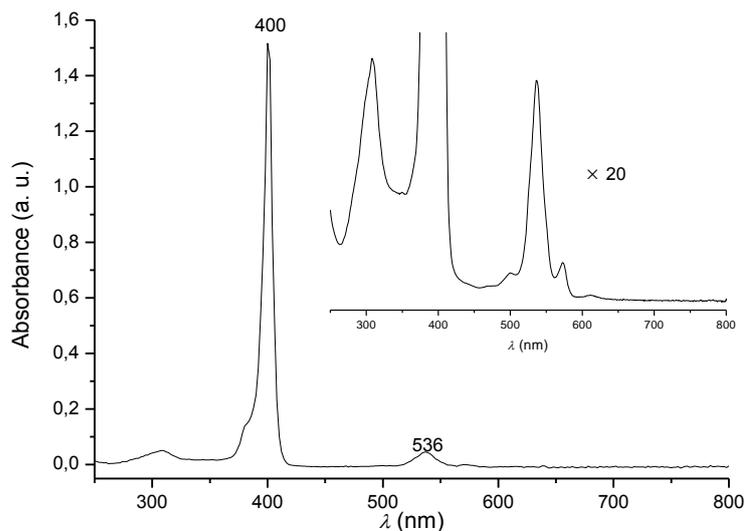


Figure II-3 Spectre d'absorption UV-visible de **MgP** dans le CH_2Cl_2

2.2.2. Spectroscopie RMN ^1H

En raison de sa symétrie (D_{4h}), la porphine de magnésium présente seulement deux singulets (8 protons *méso* et 4 protons β). Ces protons sont situés à l'extérieur du cône d'anisotropie du macrocycle et apparaissent donc fortement déblindés, à 10,42 ppm (protons *méso*) et 9,59 ppm (protons β) dans l'acétone deutérée.

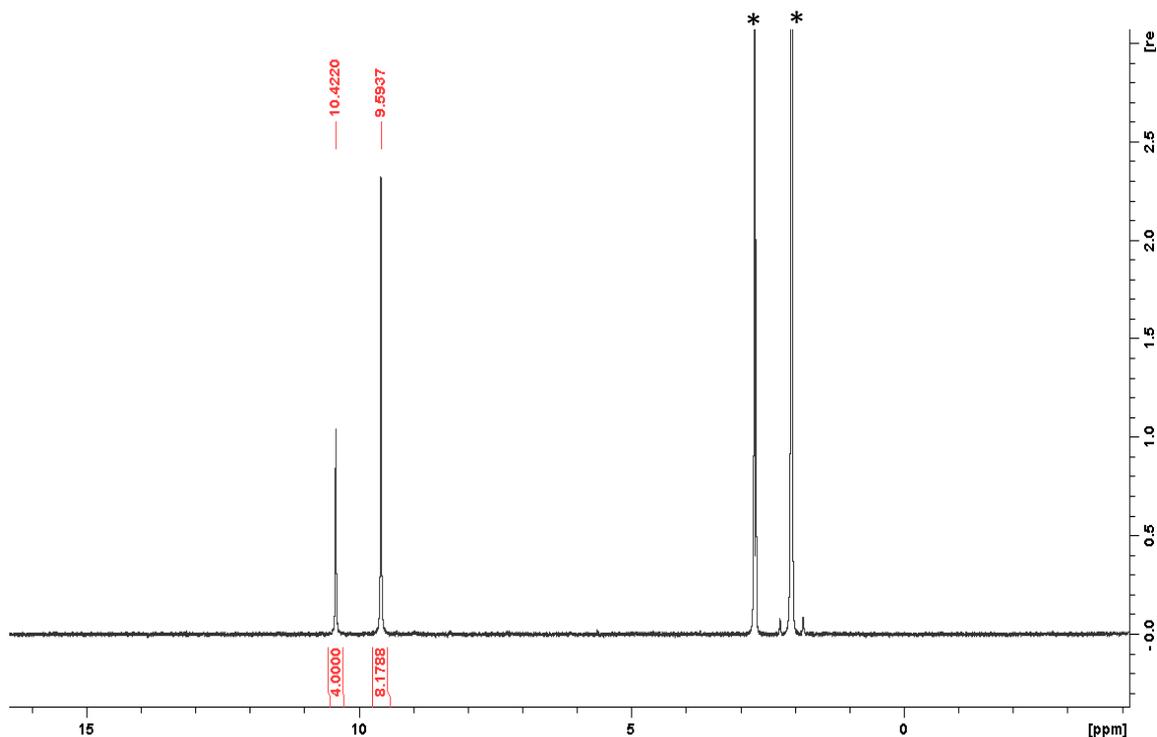


Figure II-4 Spectre RMN ^1H (300 MHz, 298K, CD_3COCD_3) de **MgP**

3. Etude électrochimique de la porphine de magnésium

3.1. Analyse voltammétrique

Le comportement électrochimique de **MgP** a été examiné sur l'ensemble de la fenêtre accessible des potentiels (-2,1 à 1,5 V/ECS, Figure II-5) avec des directions initiales anodique et cathodique. Dans la direction anodique, la porphine de magnésium est oxydée en deux étapes à 0,69 (O1) et 1,09 V/ECS (O2). La première étape semble être presque totalement réversible (système O1/R1 : $i_p(\text{O1})/i_p(\text{R1}) \sim 1$) contrairement à la deuxième étape qui est irréversible (aucun pic en vis-à-vis de O2 au balayage retour). Dans la direction cathodique, deux stades de réduction irréversibles vers -1,55 (R4) et -1,81 V/ECS (R5) sont observés. La morphologie de la courbe est nettement contrastée entre les parties anodique et cathodique. En oxydation, les pics sont élargis et mettent en jeu des courants plus intenses, mal défini sur l'ensemble de la zone de réponse.

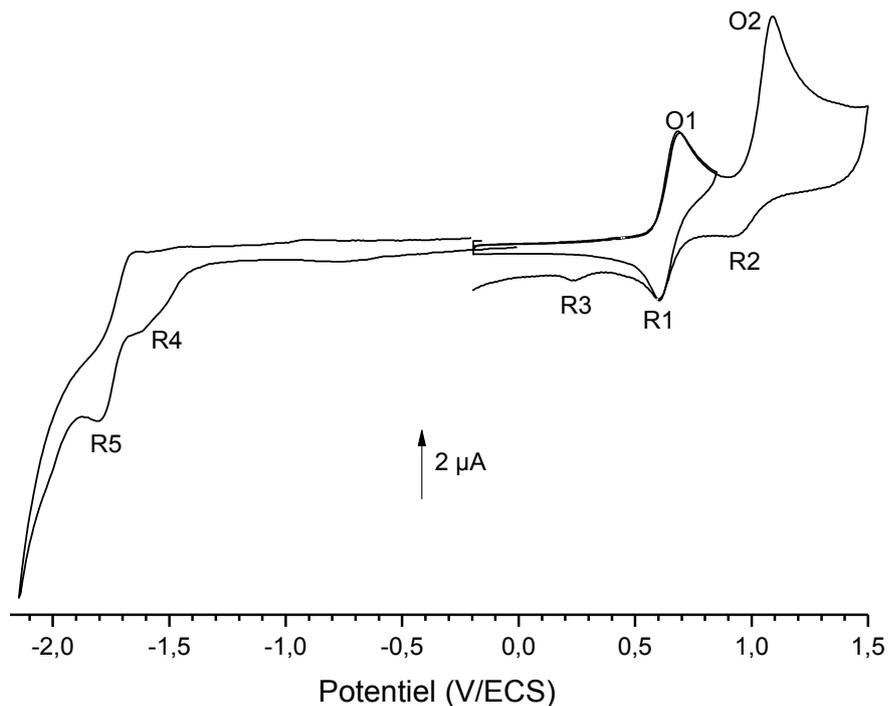


Figure II-5 Voltammogramme cyclique de **MgP** (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm; électrode de référence : ECS; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s; température ambiante)

Habituellement les métalloporphyrines avec un métal non électroactif tel que le Mg présentent deux oxydations et deux réductions réversibles. Les deux oxydations sont attribuées à la formation respectivement du radical cation et du dication tandis qu'elles se réduisent pour former les radicaux anions puis les di-anions^[51].



Schéma II-4

L'écart de potentiels entre ces différents systèmes redox permet, grâce à des critères de diagnostic empiriques, d'identifier le site de la métalloporphyrine concernée par la réaction d'électrode. Ces écarts de potentiels mesurés pour **MgP** sont proches de ceux de la série de

l'OEP et la TPP (Tableau II-1). Ces résultats tendent à prouver que les transferts électroniques affectent uniquement le macrocycle.

Critère de diagnostic ^[50]	$E(\text{ox}_1)_{1/2} - E(\text{red}_1)_{1/2}$ (V)	$E(\text{ox}_2)_{1/2} - E(\text{ox}_1)_{1/2}$ (V)	$E(\text{red}_1)_{1/2} - E(\text{red}_2)_{1/2}$ (V)
Valeur moyenne dans les séries OEP et TPP	$2,15 \pm 0,15$	$0,29 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$
Valeur pour MgP	2,17	0,40	~ 0,26

Tableau II-1 Ecarts de potentiel pour **MgP** et les séries OEP et TPP

Dans les cas de l'OEP et de la TPP, les transferts électroniques sont réversibles contrairement à **MgP** pour laquelle seul le premier pic d'oxydation semble réversible. La déviation nette de **MgP** de ce comportement idéal provient de la grande réactivité des espèces électrogénérées en raison de l'absence de substituant en périphérie du macrocycle. En accord avec ces observations, les balayages répétés entre 0 et 0,7 V/ECS conduisent à un dépôt noir/violet à la surface de l'électrode et s'accompagnent d'une augmentation importante de l'intensité du premier pic d'oxydation sur le voltammogramme cyclique. Par la suite (dans ce chapitre), nous reviendrons plus en détail sur ce processus d'électropolymérisation. Sur le voltammogramme de **MgP**, le courant du pic O2 est environ 1,7 fois plus intense que celui du pic O1. Ce même voltammogramme révèle que le pic O2 est plus pointu et symétrique que le pic O1. Ces résultats semblent indiquer qu'une partie des radicaux cations formés au premier stade s'adsorbent lentement à la surface de l'électrode. Les radicaux cations, en solution ou adsorbés, sont ensuite oxydés au niveau du pic O2, expliquant ainsi l'allure intermédiaire du pic, entre diffusion et adsorption (Schéma II-5).

Ainsi, $i_p(\text{O1})$ varie linéairement avec la racine carré de la vitesse, témoignant d'un courant de diffusion pure.

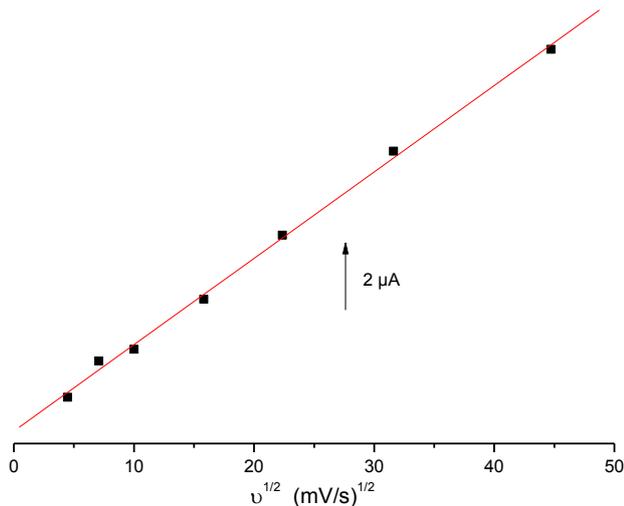


Figure II-6 Intensité du courant du pic O1 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Par opposition, au stade O2, la forme non linéaire de la courbe intensité = f(racine carrée de la vitesse de balayage) indique clairement que le courant est limité à la fois par la diffusion et l'adsorption (Schéma II-5).

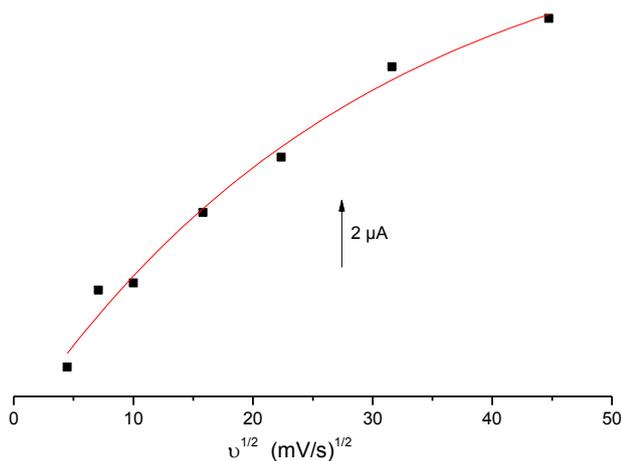


Figure II-7 Intensité du courant du pic O2 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

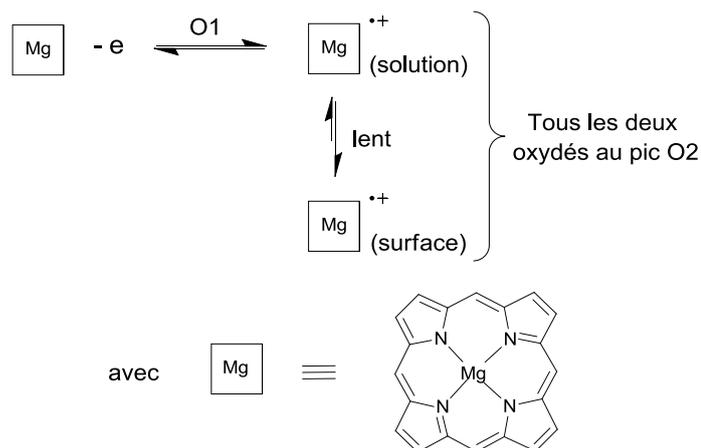


Schéma II-5 Attribution des pics d'oxydation

Lorsque le potentiel d'inversion est situé juste après le pic O2, un pic de réduction de faible intensité apparaît au balayage retour à 0,24 V/ECS (R3). Par contre, il n'est pas observé si le potentiel est inversé juste après le pic O1. Cette nouvelle espèce réduite en R3 résulte donc de l'évolution chimique du dication MgP^{2+} . En doublant la concentration du produit de départ, des changements importants sont observés sur le voltammogramme. Le pic de réduction R3' apparaît plus nettement avec une forme symétrique indiquant que l'espèce électroactive est, au moins partiellement, adsorbée à l'électrode. A cette concentration, un autre pic O3' situé vers 1,25 V/ECS se manifeste, également attribué à l'oxydation de l'espèce issue de l'évolution chimique du dication.

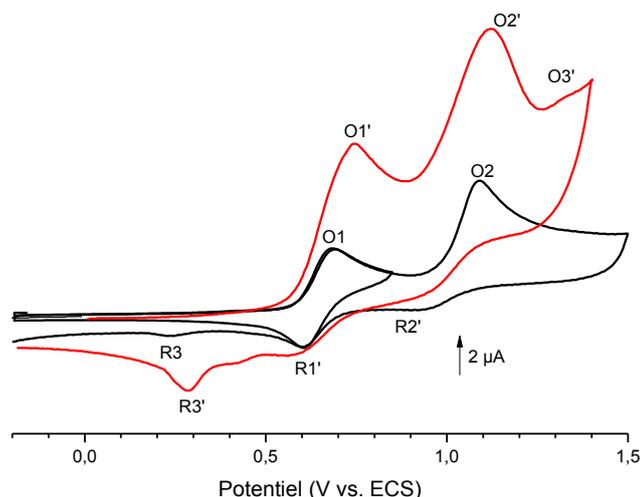


Figure II-8 Voltammogrammes cycliques de **MgP** (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M (courbe noire), $C = 1 \cdot 10^{-3}$ M (courbe rouge), 0,1 M TBAPF_6 ; électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm, électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante)

Le voltammogramme effectué à une plus forte concentration de **MgP** permet d'identifier les premiers intermédiaires initiant le processus d'électropolymérisation. En premier lieu, les changements observés témoignent de l'ordre multiple des réactions chimiques consécutives au transfert électronique.

Concernant l'identité de la nouvelle espèce se réduisant vers $E_p \sim 0,40$ V/ECS ($\text{R3}'$) et s'oxydant vers 1,25 V/ECS ($\text{O3}'$), ces valeurs de potentiel sont conformes à celles d'une isoporphyrine^[104-107].

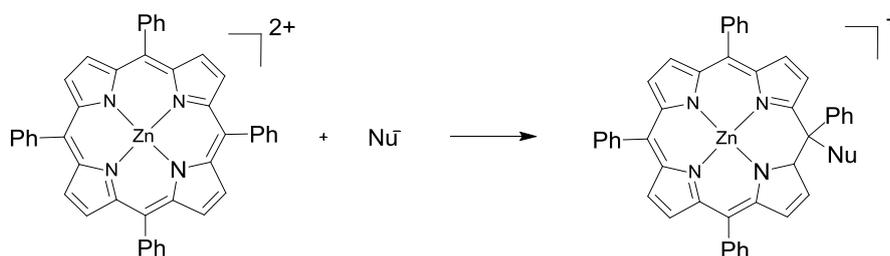


Schéma II-6 Mécanisme de formation des isoporphyrines

Une isoporphyrine est habituellement obtenue par addition d'un nucléophile sur le dication dérivant d'une porphyrine (Schéma II-6). Une isoporphyrine présente une

conjugaison interrompue au niveau de l'atome de carbone *méso* ayant subi l'attaque du nucléophile. Les analyses électrochimiques d'isoporphyrines stables^[52,104,106-107] ont révélé que ces espèces sont oxydées à un électron de manière réversible à un potentiel légèrement plus élevé que celui correspondant à la formation du dication porphyrinique et sont réduites à deux électrons de manière irréversible entre 0,2 et 0,6 V/ECS. Les pics O3' et R3' sont situés dans ces gammes de potentiels, en accord avec la formation de cette espèce au cours de l'oxydation en O2. Dans notre cas, le nucléophile serait la porphine de magnésium initiale et l'espèce formée, le dimère dicationique (HMgP)₂²⁺ (Schéma II-7). La déprotonation de ce dernier serait suffisamment lente pour ne pas se réaliser à l'échelle de temps de l'expérience voltammétrique.

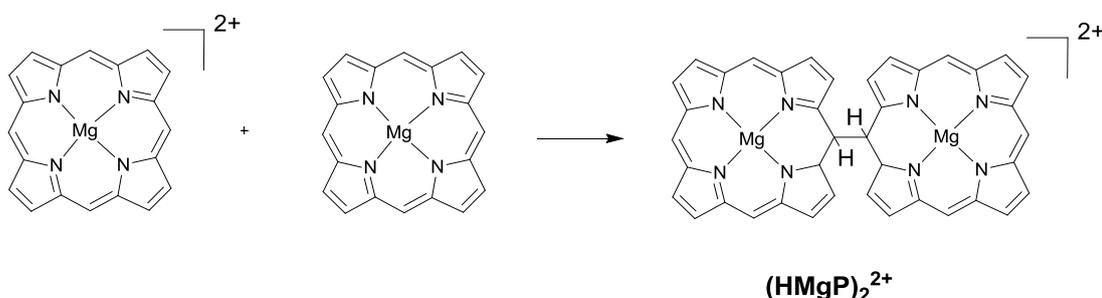


Schéma II-7 Formation de la di-isoporphine doublement protonée à partir de la porphine neutre

3.2. Oxydation au premier stade suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur les espèces électrogénérées lors de l'oxydation de **MgP**, des expériences de spectroélectrochimie ont été réalisées en imposant un potentiel de $E_{app} = 0,70$ V/ECS sur une électrode de platine de grande surface, dans le dichlorométhane. Au cours de l'électrolyse, l'utilisation d'une sonde immergée permet d'enregistrer périodiquement l'évolution du spectre d'absorption UV-visible. De plus, des analyses par voltammétrie RDE, spectroscopie RPE et spectrométrie de masse Maldi-Tof ont été effectuées sur le brut réactionnel après avoir transféré un électron par molécule de **MgP**.

Dans un premier temps, la concentration a été ajustée à $1,8 \cdot 10^{-5}$ M afin de suivre l'évolution de la bande de Soret (Figure II-9). Lors de l'électrolyse, la couleur de la solution

évolue du rose au vert clair/brun. La bande de Soret initiale ne subit aucun déplacement mais son intensité diminue significativement lors du transfert d'un électron.

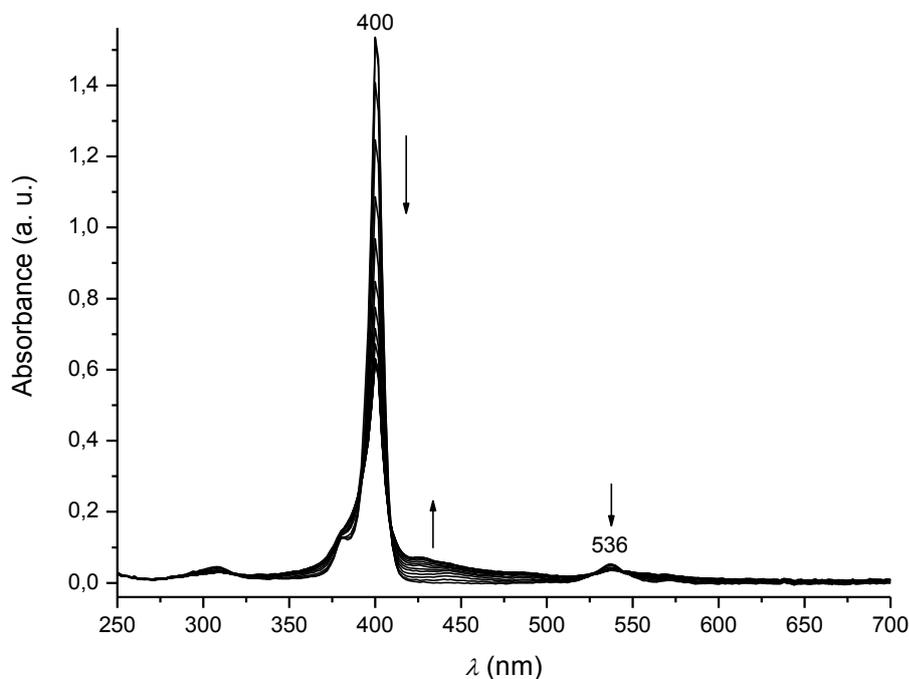


Figure II-9 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** (CH_2Cl_2 , $C = 1,8 \cdot 10^{-5}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS; contre-électrode : platine; $E_{app} = 0,70$ V ; charge transférée : 1,0 Faraday par mole de **MgP**, température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm, 1 spectre par minute).

Afin d'obtenir une meilleure résolution des bandes Q, peu visibles lors de cette expérience à faible concentration, l'électrolyse est reproduite mais avec une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M (Figure II-10). Des évolutions nettes du spectre sont constatées lors de l'électrolyse : 1) la décroissance progressive des bandes initiales à $\lambda_{max} = 309$ et 536 (bande Q) nm ; 2) l'émergence de deux nouvelles bandes qui apparaissent successivement à 442 puis 427 nm. La nouvelle bande située à 442 nm est observée dès le début de l'électrolyse et son intensité augmente régulièrement pour atteindre un maximum à 70 % du temps d'électrolyse avant de s'effacer progressivement. Par ailleurs, la bande située à 427 nm caractéristique d'une nouvelle espèce apparaît à 19 % du temps d'électrolyse. Dans ce cas, une augmentation de l'absorbance de cette bande est observée jusqu'à la fin de l'électrolyse.

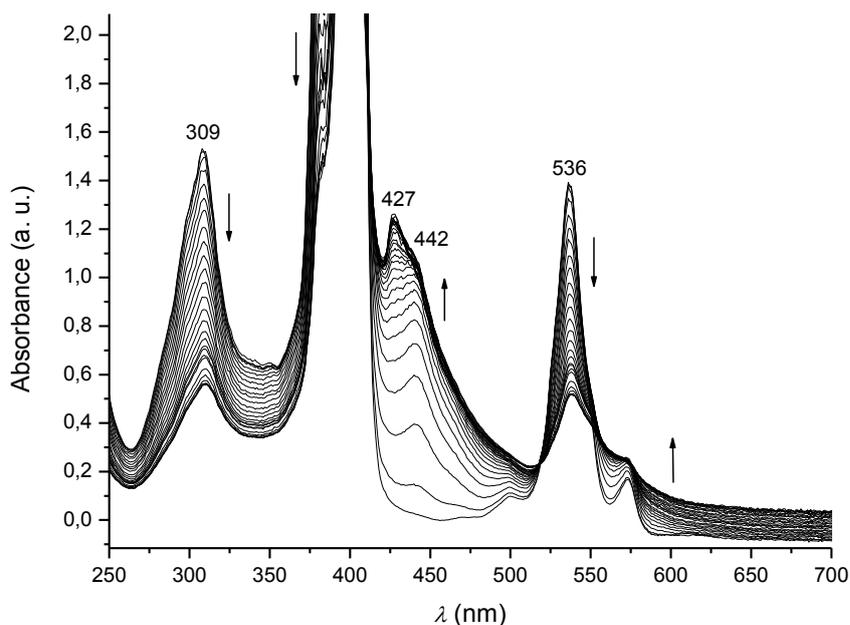


Figure II-10 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 1,0 Faraday par mole de **MgP** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm, 1 spectre par minute ; $\Delta t = 52$ min).

Après oxydation à un électron, le brut réactionnel analysé en RPE s'est avéré silencieux témoignant de l'instabilité du radical cation à l'échelle de temps de l'électrolyse. Les courbes obtenues par voltammétrie sur électrode tournante à la fin de l'électrolyse (figure II-11) ne présentent pratiquement aucune réponse dans la gamme de potentiel accessible, indiquant l'absence d'espèces électroactives en solution. Parallèlement, à l'issue de l'électrolyse, un dépôt noir violet est observé à l'électrode de travail tandis qu'un précipité foncé reste en suspension dans la solution. Ces résultats mettent en évidence la faible solubilité des produits électrogénérés.

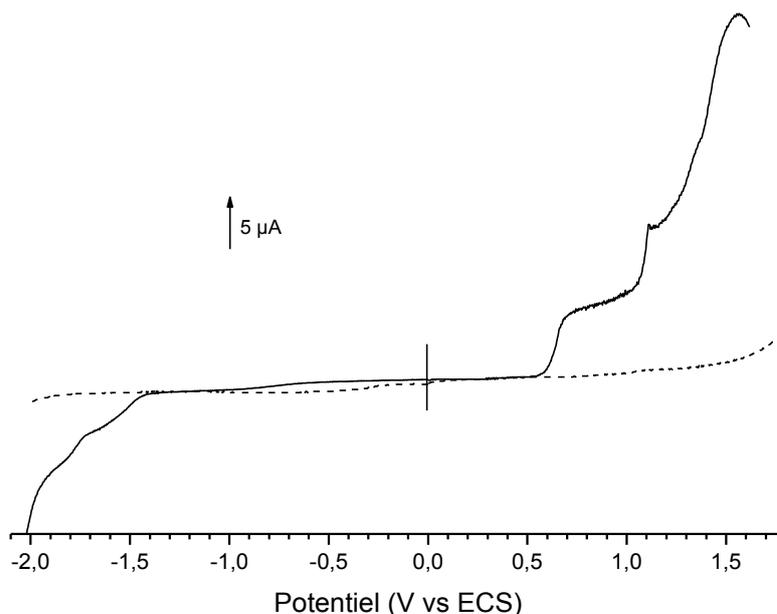


Figure II-11 Voltammogrammes RDE avant (courbe pleine) et après (courbe en pointillée) électrolyse de **MgP** (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; $\nu = 10$ mV/s ; $\omega = 550$ tr/min ; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 1,0 Faraday par mole de **MgP** température ambiante)

Des études de spectrométrie de masse Maldi-Tof révèlent la présence dans le brut réactionnel de monomère et d'oligomères, du dimère jusqu'au pentamère, partiellement démétaillés (Figure II-12), contenant 0, 1, ou 2 atomes de magnésium. L'analyse du spectre montre que le dimère semble être le produit majoritaire, son intensité de pic représentant 48 % de la somme des intensités des oligomères. Cette déméallation extensive s'explique par l'acidification progressive du milieu réactionnel provoquant le déplacement du magnésium du macrocycle porphyrinique, dans le monomère initial comme dans les oligomères électrogénérés. En effet, le couplage oxydant C-C de deux unités porphyriniques conduit à la libération de deux protons et les porphyrines de magnésium, comparativement aux autres porphyrines métallées (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II) etc...), sont les complexes les moins stables en milieu acide^[108].

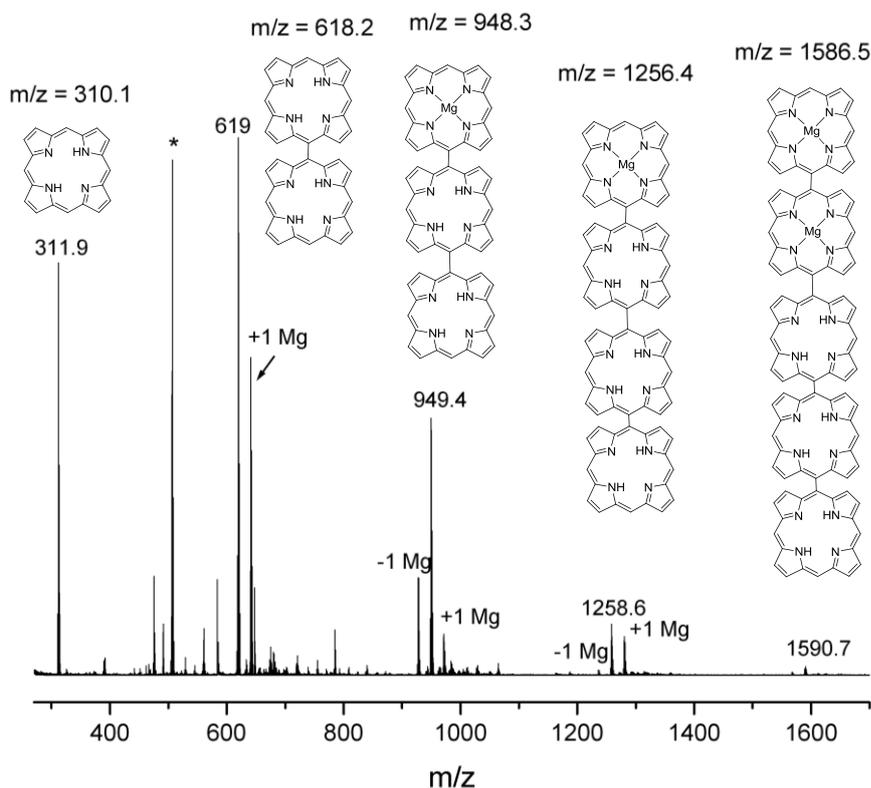


Figure II-12 Spectre de masse Maldi-ToF du brut réactionnel après électrolyse à un électron de **MgP**

Les produits partiellement démétaillés formés deviennent, comme la porphine base libre, très peu solubles dans ce milieu et précipitent en conséquence. De plus, leur potentiel de première oxydation est plus élevé comparativement à leur analogue métallé par le magnésium. Ainsi, faute de matière oxydable en solution, le processus d'oligomérisation s'arrête.

Afin d'éviter cette déméallation, une base encombrée, la 2,6-lutidine, destinée à capter les protons libérés, est introduite en excès (2 éq.) dans le milieu réactionnel, puis l'électrolyse est réalisée dans les mêmes conditions. Après le transfert d'un électron, aucun précipité n'est obtenu dans la solution dont la couleur évolue du rose au rouge/jaune/brun. Dans ces conditions, un dépôt noir/violet est encore observé sur l'électrode de travail. L'évolution du spectre d'absorption UV-visible est comparable à celle de l'expérience réalisée sans base à l'exception de la bande située à 427 nm qui n'est plus remarquée (Figure II-13).

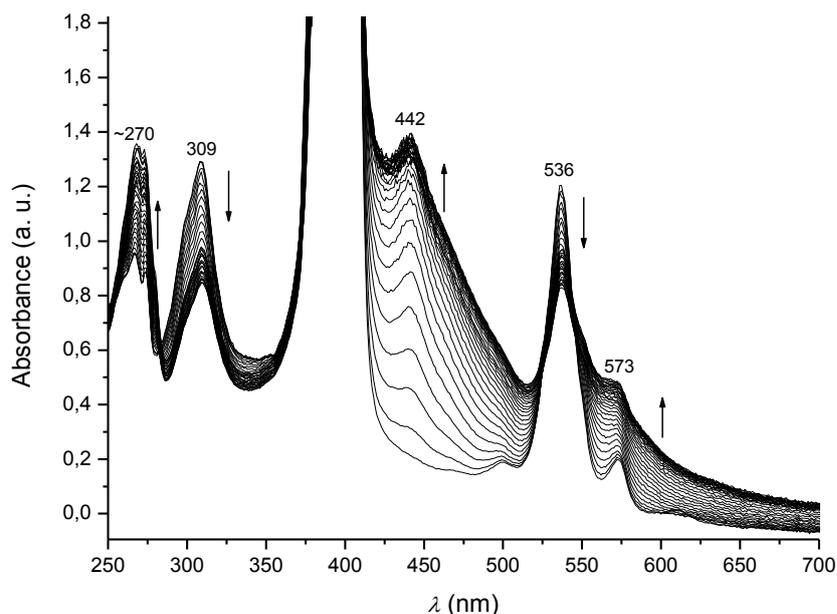


Figure II-13 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** avec 2 équ. de 2,6-lutidine (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 1,0 Faraday par mole de **MgP** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm, un spectre par minute ; $\Delta t = 62$ min.)

Contrairement à l'expérience sans base, après transfert d'un équivalent d'électrons, l'analyse par voltammétrie sur électrode tournante met en évidence l'existence de produits électroactifs qui sont oxydables à un potentiel voisin de celui de **MgP**. Par ailleurs, une nouvelle réduction est notée vers -0,6 V/ECS correspondant à la réduction du 2,6-lutidinium.

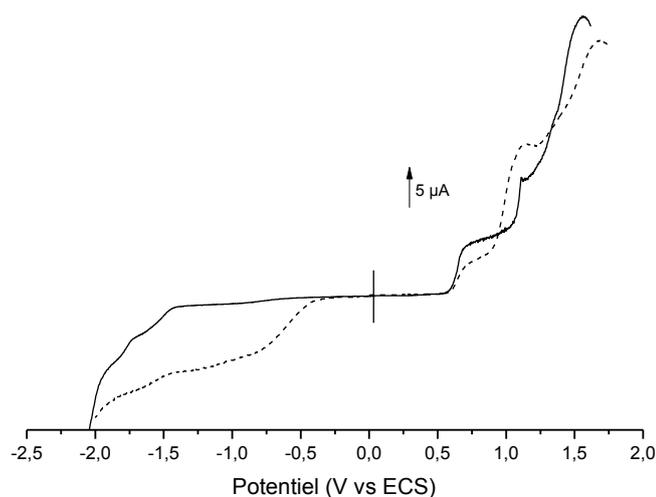


Figure II-14 Voltammogrammes RDE avant (courbe pleine) et après (courbe en pointillée) électrolyse de **MgP** avec 2 équ. de 2,6-lutidine (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm, électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $v = 10$ mV/s ; $\omega = 550$ tr/min, $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 1,0 Faraday par mole de **MgP** température ambiante)

L'analyse du spectre Maldi-Tof montre la présence d'oligomères totalement métallés, bien que des pics de faible intensité correspondant à la perte d'un atome de magnésium sont également observés.

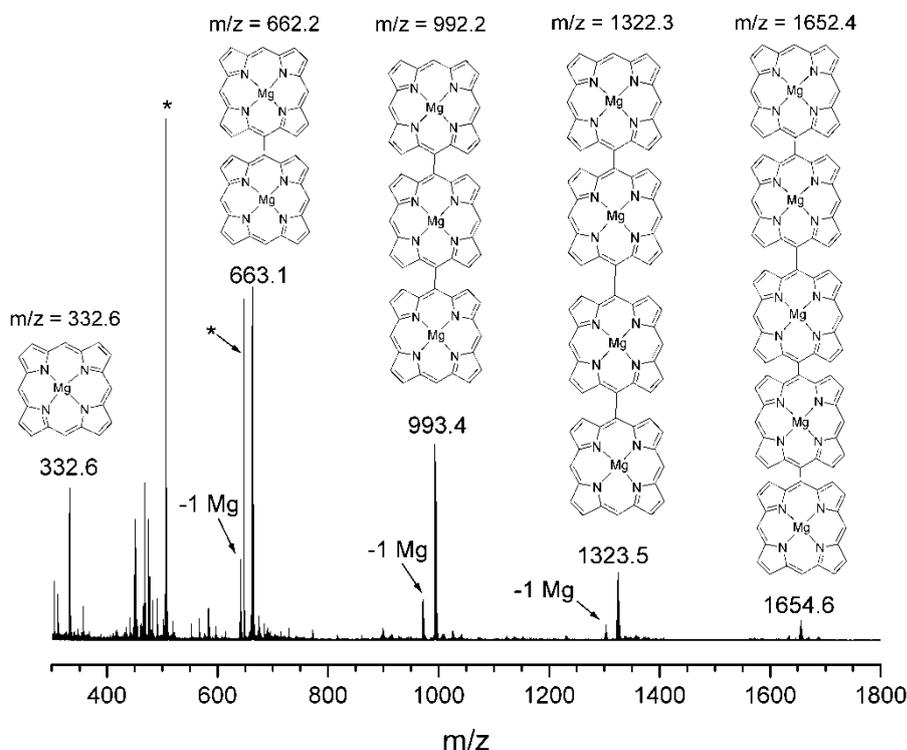


Figure II-15 Spectre de masse Maldi-Tof du brut réactionnel après électrolyse à un électron de **MgP** avec 2 éq. de 2,6-lutidine

Rétrospectivement, en rapprochant les évolutions de spectres de masse Maldi-Tof et d'absorption UV-visible, la bande située à 442 nm peut être attribuée à la formation du dimère *méso-méso* complètement métallé et celle située à 427 nm pourrait correspondre à la formation du dimère *méso-méso* partiellement ou totalement démétallé.

La synthèse chimique de dimères/oligomères de porphyrines par voie oxydante a été largement développée depuis la fin des années 90 et les sels d'argent ont été les premiers oxydants utilisés^[109]. Osuka a découvert que la nature du métal complexé au sein de la porphyrine influençait la position du couplage^[110]. Ainsi, l'oxydation des porphyrines de Zn ou de Mg engendre une connexion *méso-méso* entre les unités porphyriniques tandis que l'oxydation des porphyrines de cuivre, de nickel et de palladium conduit à la formation d'une

connexion *méso-β*. La connexion *β-β* peut être également générée mais uniquement au départ d'une porphyrine de palladium^[26,111].

Dans le cas des oligomères dérivant de la porphine de magnésium, la nature de la liaison reliant les unités porphyriniques était une caractéristique primordiale et il importait de la déterminer.

En règle générale, le spectre UV-visible d'un dimère présente deux bandes de Soret de même intensité. L'écart entre les deux bandes de Soret caractérise le type de connexion. Un écart compris entre 9 et 19 nm^[21,26-28] est caractéristique d'une connexion *méso-β* tandis qu'un écart compris entre 31 et 40 nm est typique d'une connexion *méso-méso*^[21,30,112-119]. Nous sommes parvenus à isoler une quantité infime de dimère et le spectre d'absorption UV-visible de ce dernier présente 2 bandes de Soret à 405 et 440 nm dans le dichlorométhane, soit un écart de 35 nm (Figure II-16). Cette valeur est clairement attribuée au couplage *méso-méso*. De plus, il a été énoncé ci-dessus que les porphyrines de magnésium conduisent à la formation de connexions *méso-méso* par couplage oxydant. Ces deux arguments sont donc en accord avec une connexion *méso-méso* entre les unités **MgP**.

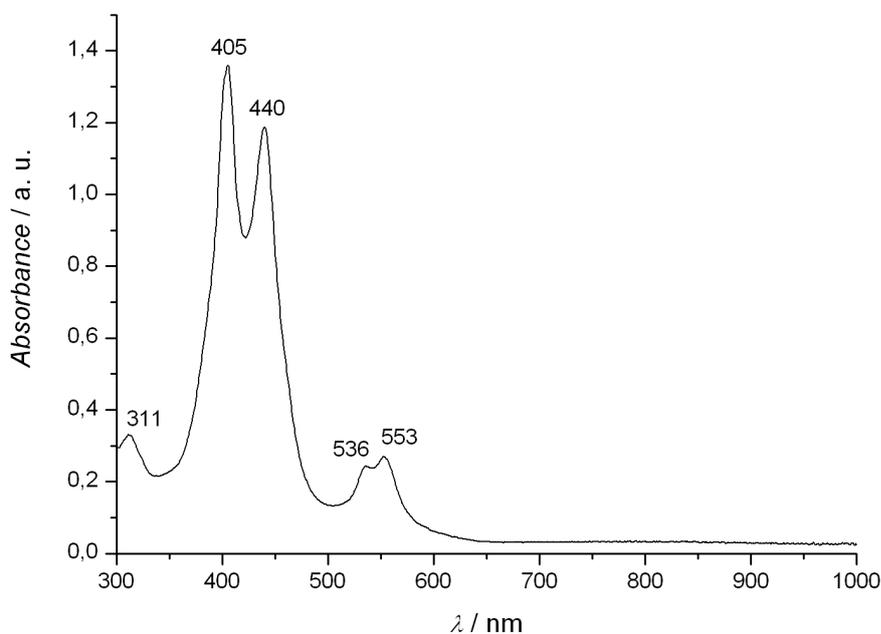


Figure IV-16 Spectre d'absorption UV-visible de (MgP)₂ dans le CH₂Cl₂

Le même type de connexion *méso-méso* est probablement maintenu dans le cas des oligomères. Cependant, nous n'avons pas de preuve suffisante (RMN et cristallographie) permettant de confirmer cette hypothèse. En effet, des tentatives de séparation des oligomères sur colonne chromatographique ou d'exclusion stérique n'ont pas abouti. De nouvelles stratégies de synthèse sont actuellement à l'étude dans l'espoir d'isoler les différents oligomères obtenus.

3.3. Relation au mécanisme d'électropolymérisation

L'oxydation électrochimique de **MgP** donne accès de façon séquentielle aux radicaux cation et dication correspondants. Dans la gamme de concentrations et de vitesses de balayage expérimentée en voltammétrie cyclique, le radical cation semble non réactif contrairement au dication. Ce dernier réagit rapidement avec la porphine de magnésium pour former la di-isoporphyrine diprotonée. La présence de la signature voltammétrique de cet intermédiaire réactionnel signifie que l'étape thermodynamiquement favorisée de déprotonation conduisant au dimère est plus lente que l'échelle de temps nécessaire à l'enregistrement de la courbe $i=f(E)$. Ces résultats peuvent être comparés au mécanisme de polymérisation anodique du pyrrole ou du thiophène qui ont été largement étudiés^[120].

Dans le cas de **MgP**, tout comme pour le pyrrole ou le thiophène, le dimère diprotoné (ou di-isoporphyrine diprotonée), également appelé dimère σ , est obtenu après le transfert d'un électron, suivi d'un couplage C-C. Le dimère σ est l'espèce « restante » dans le mécanisme d'électropolymérisation, la déprotonation étant l'étape cinétiquement déterminante.

Une différence marquante est cependant à souligner dans le cas du pyrrole ou des thiophènes : les radicaux cations qui en dérivent sont sensiblement plus réactifs ; par exemple, ils ne sont pas observables en voltammétrie cyclique aux vitesses de balayage pratiquées dans nos expériences^[121]. La stabilité particulière de **MgP**⁺ (puisque c'est le dication qui opère le couplage) est probablement inhérente au plus long chemin de délocalisation de la lacune d'un électron au travers des liaisons π du macrocycle.

A l'échelle de temps de l'électrolyse (plusieurs dizaines de minutes), l'électrogénération sélective de **MgP**⁺ conduit à la formation des oligomères ; dès lors, le radical cation apparaît comme espèce métastable. Bien que nous ne disposions de preuve

absolue, la voie mécanistique décrivant cette réaction pourrait s'apparenter aux cas du pyrrole et du thiophène (Schéma II-8, voie A), où l'étape de couplage C-C est de type radical cation/radical cation^[122-126]. Le trimère de porphine, également observé dans le brut réactionnel, dérive nécessairement du monomère et du dimère. La formation de ce trimère pourrait s'opérer selon le mécanisme de la voie B, de principe similaire à la voie A puisque reposent successivement sur une étape de transfert d'électron, une étape de couplage C-C et une étape d'élimination de protons. Le même mécanisme peut être également envisagé pour les oligomères de taille supérieure (tétramère, pentamère etc...).

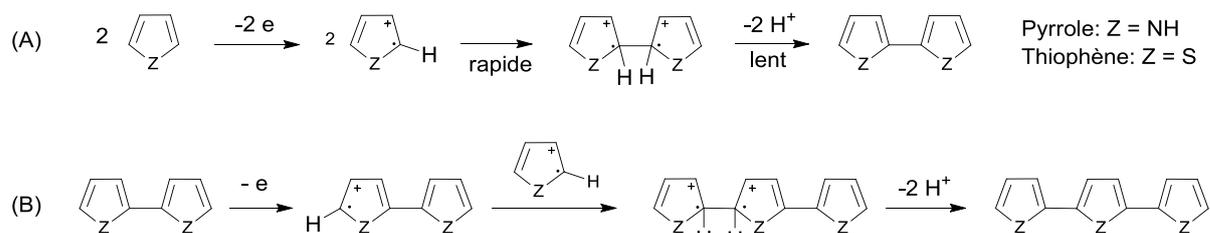


Schéma II-8 Mécanisme de formation des oligomères du pyrrole et du thiophène

Cependant, au stade de la première oxydation, d'autres types de mécanismes sont possibles se différenciant par la nature de l'étape de couplage, de type radical cation/porphine neutre ou radical neutre/radical neutre, après déprotonation préalable du radical cation (Schéma II-9).

La nécessité d'étayer nos hypothèses par l'expérience nous a alors poussés vers l'étude d'un modèle ; celle-ci sera rapportée au chapitre IV.

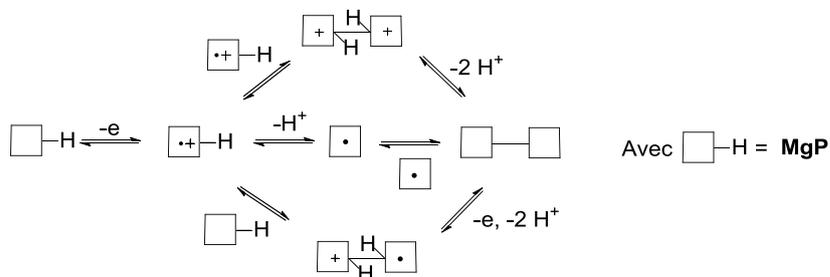


Schéma II-9 Les mécanismes envisagés pour la formation du dimère

4. Electropolymérisation de la porphine de magnésium

4.1. Formation et électroactivité des films électrogénérés à bas (polymère type 1) et haut (polymère type 2) potentiel d'oxydation

Lors de l'oxydation de **MgP**, le dépôt systématique d'un solide noir/violet à la surface de l'électrode avait été observé, celui-ci intervenant au cours des analyses voltammétriques ou des électrolyses. En collaboration avec les Dr. Mikhail Vorotyntsev et Dmitry Konev, spécialistes des polymères conducteurs, nous avons entrepris d'étudier plus en détail le processus d'électropolymérisation ainsi que les matériaux électrogénérés. Il faut préciser que les travaux expérimentaux qui sont présentés dans ce paragraphe 4. ont été réalisés par le Dr. Konev. Par ailleurs, dans la suite de ce sous-chapitre, contrairement aux sous-chapitres précédents, les mesures électrochimiques auront lieu dans l'acétonitrile 0,1 M TBAPF₆ et l'électrode de référence est une électrode d'argent immergée dans une solution d'AgNO₃ à 0,01 M dans l'acétonitrile. La différence de potentiel entre cette électrode de référence et l'ECS est de +0,32 V dans les mêmes conditions de solvant et d'électrolyte support. Il suffit donc d'ajouter +0,32 V aux valeurs de potentiel mesurées avec l'électrode de référence d'argent pour avoir les valeurs qui seraient mesurées avec l'ECS.

Dans ces conditions, en voltammétrie cyclique, la porphine de magnésium présente un pic d'oxydation à $E_{pa} = 0,40$ V. Lorsque plusieurs cycles de balayages entre -0,2 et 0,6 V sont réalisés, l'intensité des courants anodique et cathodique augmente progressivement. Cette évolution est la première manifestation d'un processus d'électropolymérisation (Figure II-17)^[127].

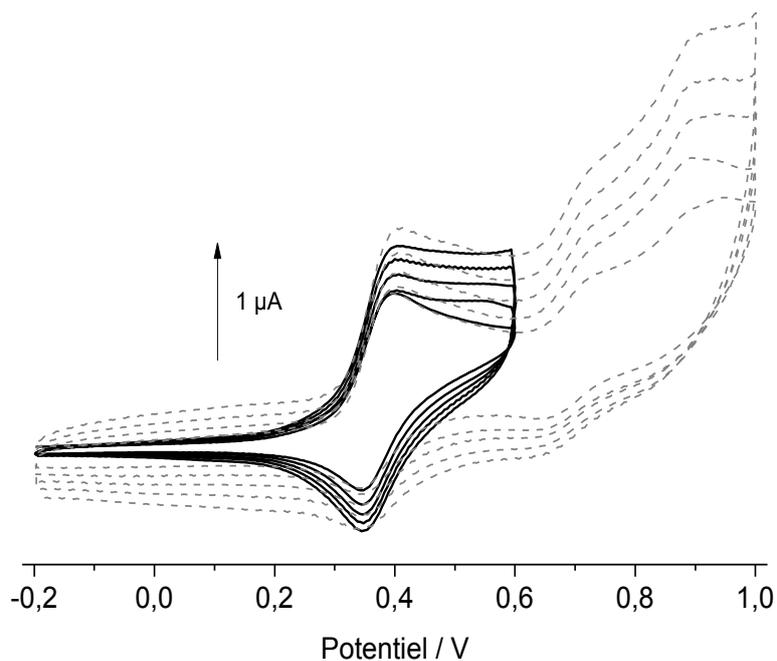


Figure II-17 Voltammogrammes cycliques de **MgP** (5 cycles de balayages traits pleins : entre -0,2 et 0,6 V ; traits pointillés : entre -0,2 et 1,0 V), (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF_6 ; électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/AgNO_3 10^{-2} M dans CH_3CN ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante)

Les clichés de microscopie optique confirment la formation d'un film solide couvrant uniformément la surface de l'électrode.

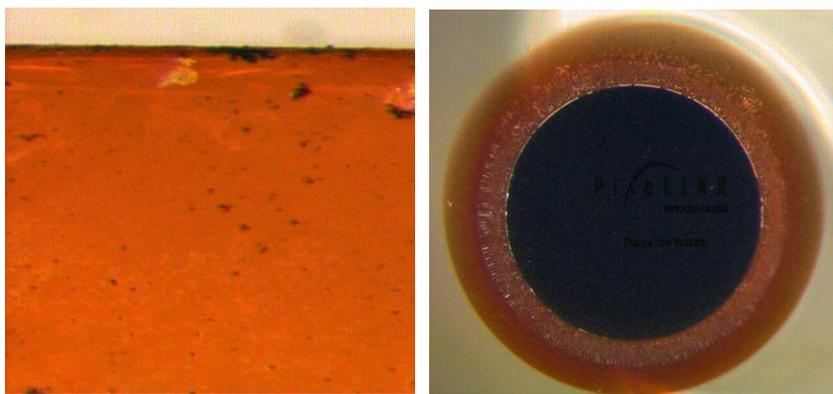


Figure II-18 Clichés de microscopie optique du film de type 1. A gauche : surface d'ITO, à droite : disque de Pt de 2 mm de diamètre.

Ce film obtenu à « bas » potentiel d'oxydation est nommé film type 1. La caractérisation redox de ce dernier a été réalisée dans une solution identique à celle utilisée pour sa synthèse, mais exempte de monomère. Le film type 1 produit une réponse parfaitement stable lors des balayages itératifs si la limite cathodique n'est pas inférieure à -0,5 V et la limite anodique ne dépasse pas 0,4 V (Figure II-19). Les variations des paramètres de dépôt tels que la charge, la concentration de **MgP**, le potentiel de dépôt (dans la limite des conditions fixées ci-dessus), les conditions d'agitation entraîne la modification de l'intensité de la réponse redox du film mais son allure normalisée ($I/I_{max} = f(E)$) reste pratiquement identique. Par ailleurs, il faut noter que plus la concentration en monomère est importante, plus la cinétique de formation du polymère est rapide. En outre, grâce au contrôle fin du potentiel et de la charge, la réponse électrochimique des films électrogénérés est parfaitement reproductible. La quantité de polymère déposé à l'électrode par unité de charge dépend également des conditions hydrodynamiques puisqu'elle augmente lorsque la solution est agitée (Figure II-19).

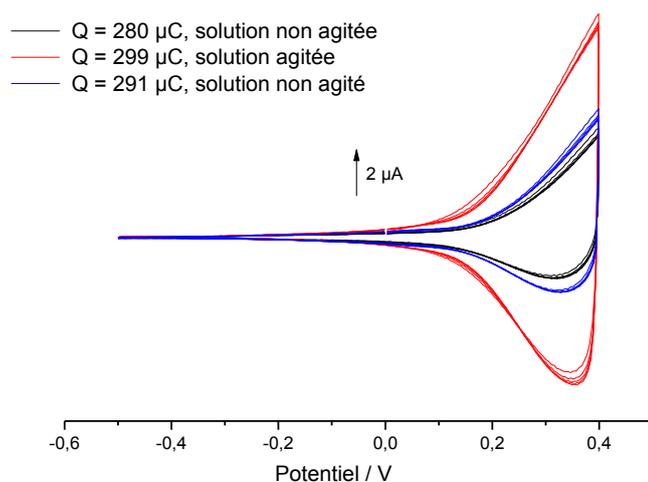


Figure II-19 Voltammogrammes cycliques du film de type 1 synthétisé à partir d'une solution de **MgP** agitée et non agitée (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; $E_{\text{app}} = 0,35$ V, électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/AgNO₃ 10⁻² M dans CH₃CN ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

Lorsque que le potentiel atteint -2,2 V en voltammétrie cyclique, des pics relativement faibles sont observées vers -1 V (O3/R3) dans les deux directions du balayage tandis que des courants anodiques et cathodiques importants sont aperçus en dessous de -1,6 V (O4/R4) (Figure II-20).

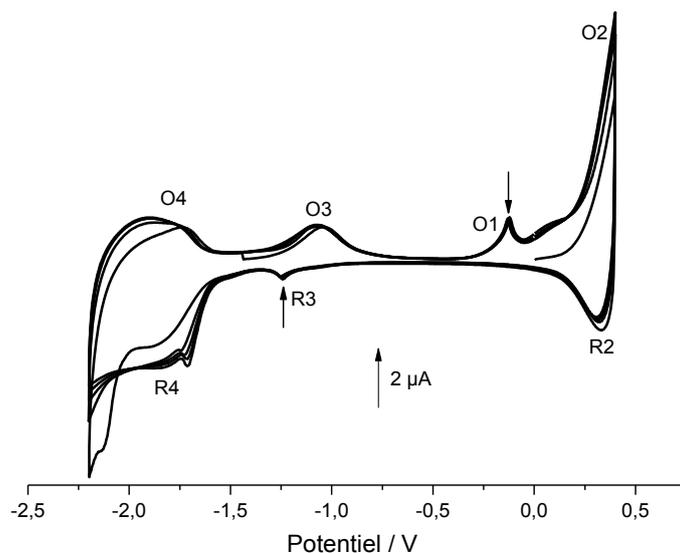


Figure II-20 Voltammogramme cyclique du film de type 1 (5 cycles de balayages entre -2,2 et 0,4 V) (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF_6 ; $E_{\text{app}} = 0,35$ V, $Q = 377$ μC , électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/Ag^+ ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

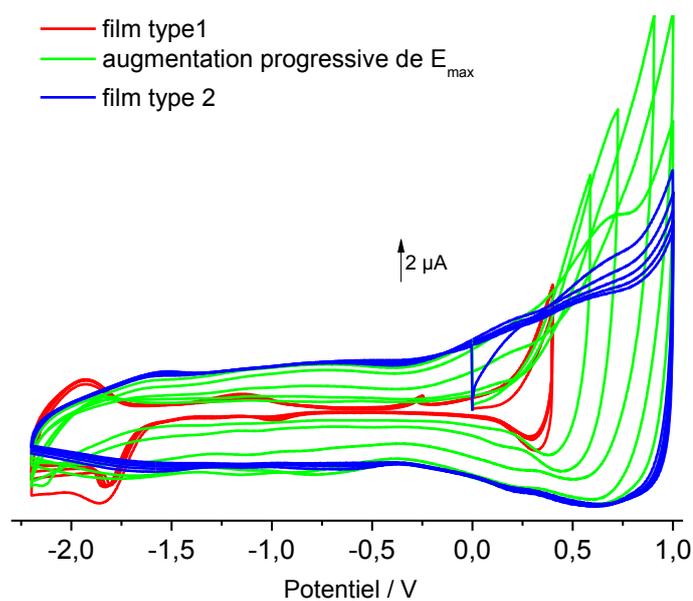


Figure II-21 Voltammogrammes cycliques (potentiel de départ initial : 0,00 V, balayage vers les potentiels positifs) des films de type 1 (5 cycles de balayage entre -2,2 et 0,4 V et 5 cycles de balayages en augmentant progressivement le potentiel d'inversion positif de 0,4 à 1,0 V) et de type 2 (5 cycles de balayage entre -2,2 et 1,0 V) (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF_6 ; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/Ag^+ ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

Dans ces conditions, sur une électrode de Pt non modifiée, le voltammogramme cyclique de **MgP** présente un pic de réduction réversible vers -2,0 V (formation du radical anion) lorsque le balayage démarre à 0,0 V et se poursuit vers les potentiels négatifs. Ainsi, la réduction du monomère a lieu à un potentiel similaire à celui du polymère de type 1. Il faut noter que cette coïncidence semble indiquer que la structure de la porphine est maintenue au sein du polymère. La mauvaise résolution des pics rédox peut être attribuée à la délocalisation des électrons entre les unités porphyriniques voisines et/ou associée aux effets d'hétérogénéité classiquement observés dans la phase solide d'un polymère.

L'intensité importante mesurée dans la gamme de potentiels correspondant aux domaines d'électroactivité du film, c'est-à-dire pour des potentiels supérieurs à 0 V et inférieurs à -1,4 V, fournit la preuve que ce matériau est un conducteur électronique puisque les électrons doivent être transportés de l'électrode de travail, jusqu'à l'extrémité du film dans ces gammes de potentiel. Un autre argument en faveur du caractère conducteur de ce polymère entre 0,3 et 0,6 V est constaté sur la figure II-17. En effet, l'intensité du pic d'oxydation de **MgP** et le pic de réduction du radical cation électrogénéré ne diminuent pas au cours des balayages successifs. Ces réactions redox se produisent en dépit de la croissance du film qui éloigne progressivement le lieu de la réaction d'oxydation de **MgP** en solution de la surface de l'électrode.

Ce comportement rédox ressemble à celui des polymères conducteurs conventionnels des dérivés du pyrrole et du thiophène^[128-129] avec leur domaine d'électroactivité situé à des potentiels suffisamment positifs (dopage p) et négatifs (dopage n) et interrompu par un intervalle non électroactif.

Le film peut également être électrogénéré en mode potentiostatique en imposant un potentiel compris entre 0,25 et 0,45 V. Des électrodes ont été modifiées en appliquant un potentiel de 0,35 V pour différentes charges passées (Q_{tot}). La quantité de matière électroactive déposée à l'électrode, bien qu'inconnue, est proportionnelle à la valeur de l'intégration de la partie anodique du voltammogramme (Q_{an}) (Figure II-22). Il faut souligner que dans ces conditions, la quantité de matière déposée à l'électrode est proportionnelle à la charge passée (Q_{tot}) (Figure II-22-23).

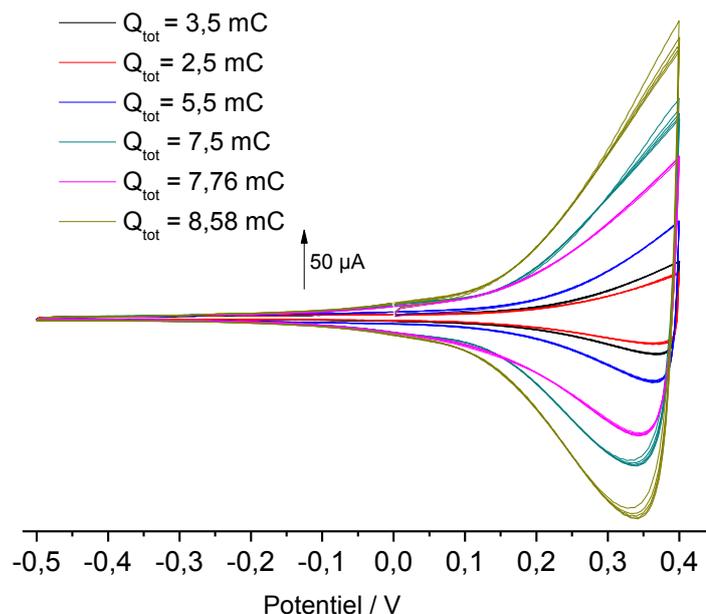


Figure II-22 Voltammogrammes cycliques du film de type 1 obtenus à différentes charges transférées des solutions de **MgP** (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF_6 ; $E_{\text{app}} = 0,35$ V, électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/AgNO_3 10^{-2} M dans CH_3CN ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

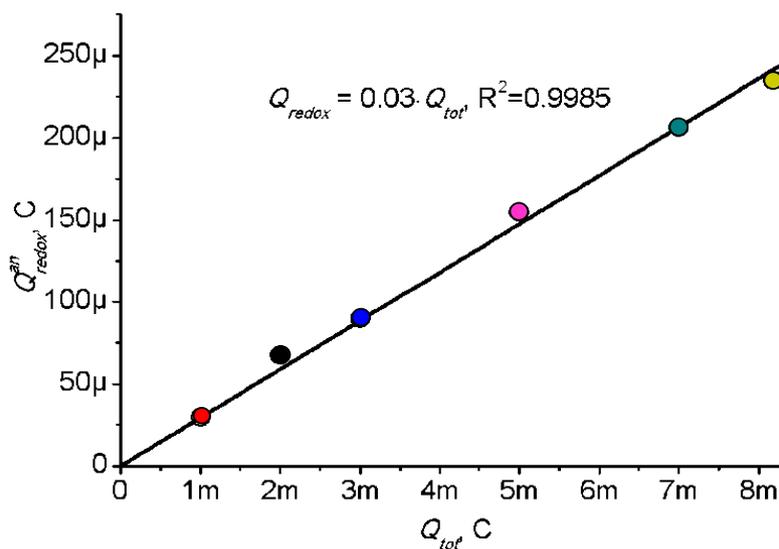


Figure II-23 Intensité de la charge totale en fonction de la charge anodique

S'il a été établi que le film de type 1 était formé à partir de MgP^+ sous condition d'un potentiel inférieur à certaines limites (0,5/0,6 V en mode potentiodynamique ; 0,4 V en mode

potentiostatique), si un potentiel plus élevé est appliqué sur ce film, que ce soit en V.C. ou à potentiel imposé, dans une solution ne contenant pas **MgP**, sa réponse électrochimique évolue progressivement, conduisant finalement à un état stable, nommé polymère type 2. Une autre voie de synthèse consiste à déposer le film type 2 à partir d'une solution contenant le monomère de manière potentiodynamique ou potentiostatique (à des potentiels supérieurs à 0,5 V)^[130]. Dans une solution contenant **MgP**, les cycles de balayages effectués avec des limites anodique et cathodique de 1,0 V et -0,2 V respectivement montrent une augmentation progressive des courants anodiques et cathodiques (Figure II-17). Cependant, contrairement à ce qui est observé pour le dépôt à faible potentiel, le matériau électrodéposé devient électroactif pour des potentiels inférieurs à 0,2 V. Finalement, le polymère de type 2 ne présente plus de domaine de non électroactivité puisque l'intensité mesurée (anodique ou cathodique) tend progressivement vers une valeur constante dans toute la gamme de potentiel accessible (3 V) (Figure II-21). Ainsi, le voltammogramme présente une forme presque rectangulaire dans une très large gamme de potentiel comprise entre -2,5 à 1,3 V. Bien que l'allure de cette courbe $i=f(E)$ ressemble à celle correspondant à la capacité de double couche, son intensité est bien supérieure (Figure II-21). Par ailleurs, cette intensité est proportionnelle à la charge de dépôt. La transformation film type 1/ film type 2 est irréversible.

4.2. Conductivités des films type 1 et 2

Des preuves supplémentaires de la conductivité du film type 1 sont apportées par l'analyse redox de complexes organométalliques tels que le ferrocène (Fc) et le dichlorure de titanocène ($TcCl_2$) en solution sur l'électrode recouverte du polymère. Le ferrocène est oxydé et le $TcCl_2$ réduit, sur électrode nue, dans les mêmes conditions expérimentales, à 0,1 V et à -1,0 V respectivement. La comparaison des voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée plongée dans une solution contenant ou non le ferrocène (Figure II-24) indique que les pics anodiques et cathodiques centrés sur 0,1 V s'additionnent à la réponse propre du film. Par ailleurs, le potentiel formel du ferrocène reste inchangé comparativement à celui mesuré sur électrode nue, ce qui implique que le film est conducteur dans cette zone. Par contre, lorsque le $TcCl_2$ est ajouté dans la solution précédente, le pic de réduction qui lui est associé apparaît vers -1,35 V. L'absence de pic de réduction à -1,0 V signifie que la surface de l'électrode est parfaitement couverte par le polymère type 1 et que la résistance électrique du

film est importante à ce potentiel. Ces comportements respectivement conducteur et isolant sont concordants avec les domaines d'électroactivité du film type 1.

Comme pour le film type 1, des mesures qualitatives et quantitatives de la conductivité du film type 2 ont été menées. Lorsque le ferrocène (Fc) puis le dichlorure de titanocène (TcCl_2) sont ajoutés dans une solution exempte de **MgP**, leur expression de courant intervient à des potentiels identiques à ceux mesurés sur une électrode nue de Pt. Ce résultat implique que le polymère type 2 est suffisamment conducteur dans ces zones de potentiel (vers 0,1 et -1,0 V, respectivement) pour ne pas modifier le potentiel formel de ces espèces.

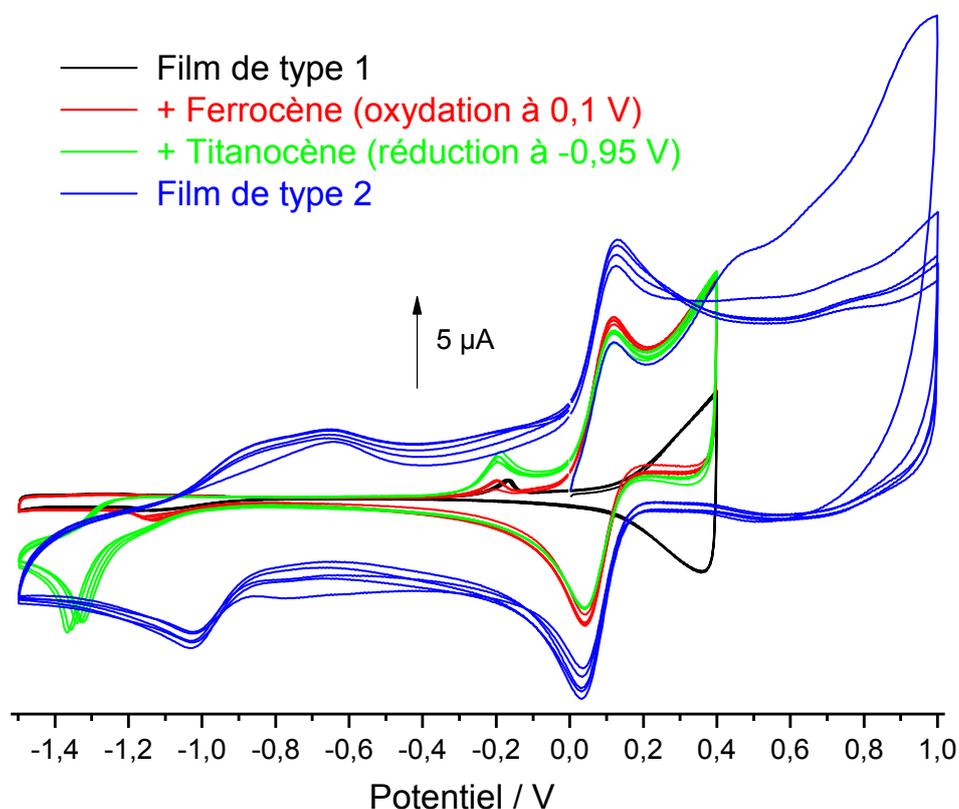


Figure II-24 Voltammogrammes cycliques du film de type 1 (potentiel initial : 0,00V, balayage vers les potentiels positifs (ces deux paramètres sont valables pour tous les voltammogrammes), 5 balayages entre 0,4 et -1,5 V, avant addition (noir), addition de 2 mM de Fc (rouge) suivie par 5 balayages entre 0,4 et -1,5 V, addition de 2 mM de TcCl_2 (vert) suivie par 5 balayages entre 0,4 et -1,5 V puis 5 balayages entre 1,0 et -1,5 V après addition (bleu)) (CH_3CN , 0,1 M TBAPF_6 ; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : Ag/Ag^+ ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

Des informations quantitatives sur la conductivité électrique du film type 1 sont données par des expériences de chronoampérométrie à simple saut de potentiel. De ces expériences, on peut déduire la résistance de haute fréquence totale (R_{tot}) qui est approximativement égale, pour notre système, à la somme de la résistance de la solution (R_s) et la résistance haute fréquence du film (R_f)^[131]. La résistance totale est proche de celle de la solution ($\sim 480 \Omega$) pour des potentiels supérieurs à $-0,2 \text{ V}$ et inférieurs à $-1,6 \text{ V}$ (Figure II-25). Entre ces deux potentiels, la résistance du film augmente considérablement (jusqu'à $18 \text{ k}\Omega$). A partir de ces données quantitatives, la valeur minimale de la conductivité κ_f du film type 1 est estimée à $0,02 \text{ mS/cm}$. Cette valeur doit être comparée aux valeurs obtenues pour les polymères conducteurs de type poly-pyrrole *N*-alkyle ($\sim 1 \mu\text{S/cm}$) tandis que les valeurs maximales décrites sont de l'ordre du mS/cm . Ainsi, l'appellation polymère conducteur pour le polymère type 1 n'est pas usurpée.

Par ailleurs, en utilisant la même méthode de détermination de la résistance totale (résistance de la solution + résistance du film), le film type 2 présente une résistance négligeable ($< 10 \Omega$) devant celle de la solution. Ainsi, le film type 2 est électroactif et conducteur dans toute la gamme de potentiel.

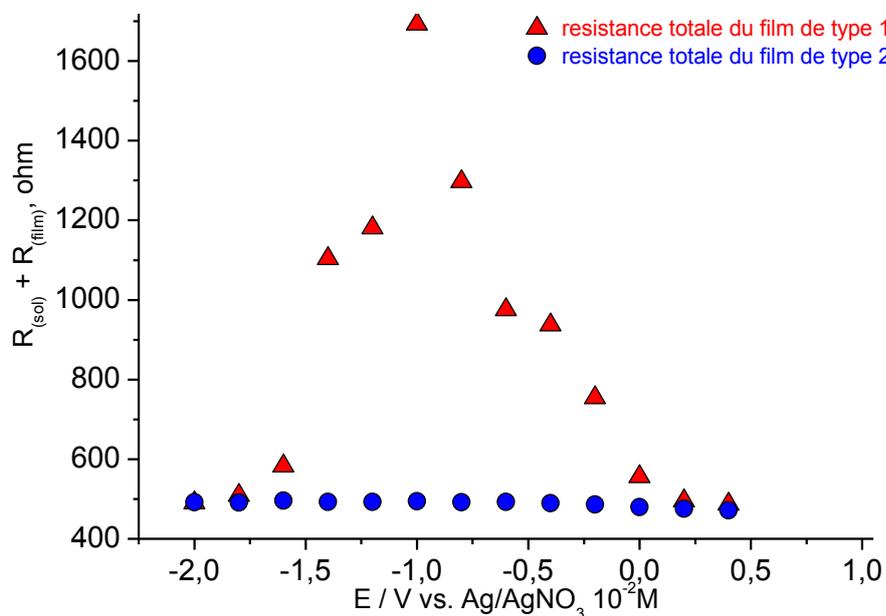


Figure II-25 Résistance totale (solution + film) des films de types 1 et 2

4.3. Analyse XPS des polymères type 1 et 2

Afin de déterminer la proportion des éléments présents à la surface du film, mais également leur état d'oxydation, l'analyse XPS a été réalisée sur le film type 1 déposé sur ITO, mais aussi sur le monomère **MgP** préalablement déposé sur une électrode de Pt par évaporation d'une solution d'acétonitrile (Figure II-26-27-28). Le rapport moyen entre les atomes de Mg et d'azote dans le cas du film type 1 est de 1,01/4, ce qui est pratiquement identique à celui trouvé dans le cas du monomère **MgP** (1/4). Ce résultat est en accord avec la conservation du cation magnésium au sein des unités porphyriniques. Les spectres XPS correspondant aux éléments Mg (1s, maximum à 1303,2 eV), C (1s, maximum à 284,5 eV) et N (1s, maximum à 307,7 eV) du monomère et du polymère type 1 sont pratiquement identiques (Figure II-26-27-28). Le spectre XPS de l'azote N (1s) présente un léger épaulement à plus haute énergie (+1,9 eV) d'intensité relative 20:80 par rapport à la bande majoritaire. Cette allure spectrale ressemble en tout point à celle décrite pour la MgTPP^[132]. L'absence de liaison C-O ou N-O sur les spectres XPS du carbone et de l'azote conforte également l'intégrité de l'unité **MgP** au sein du polymère.

L'allure des spectres XPS du polymère type 2 est légèrement différente. Ainsi le spectre de l'azote N (1s) présente un épaulement à +1,9 eV beaucoup plus marqué (35/65 d'intensité relative) que celui observé dans le cas du polymère type 1 et du monomère (20/80). A titre de comparaison, l'épaulement observé sur le spectre N (1s) de H₂TPP est de même intensité que la bande située aux plus basses énergies (50/50 d'intensité relative)^[133-134]. Ces résultats expérimentaux confirment que la formation du polymère type II s'accompagne d'une démétallation partielle des unités porphyriniques ce qui est validée par l'analyse élémentaire de la surface (perte de 10 à 40 % de l'élément magnésium par rapport au polymère de type 1 et au monomère). Cependant, les liaisons C-O et N-O sont absentes des spectres XPS du carbone et de l'azote.

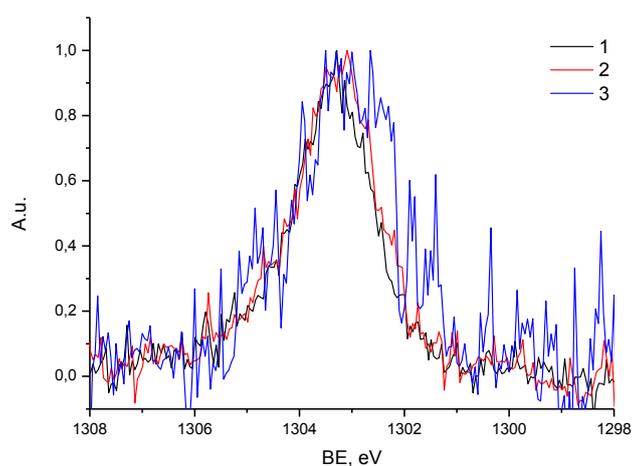


Figure II-26 Spectre XPS Mg 1s du monomère (1) et du film de type 1 (2) et du type 2 (3)

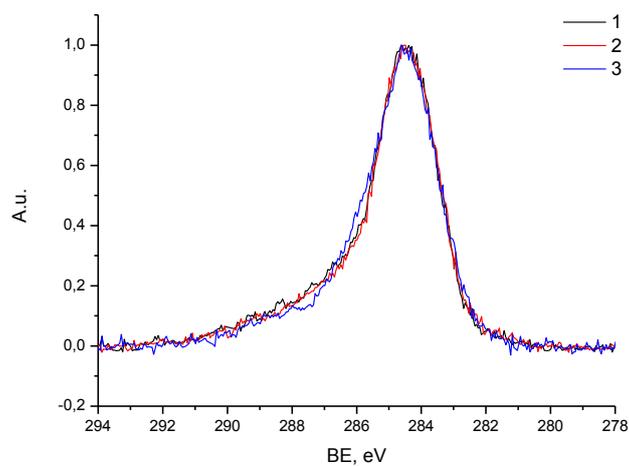


Figure II-27 Spectre XPS C 1s du monomère (1) et du film de type 1 (2) et du type 2 (3)

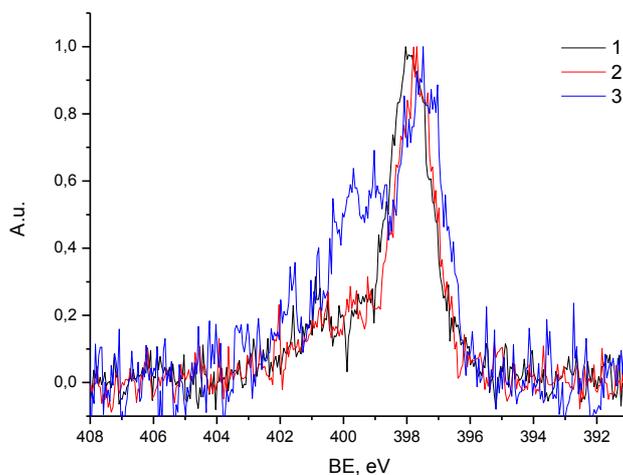


Figure II-28 Spectre XPS N 1s du monomère (1) et du film de type 1 (2) et du type 2 (3)

4.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge des polymères type 1 et 2

Comme représentés en figure II-29, les spectres IR du monomère **MgP** déposé sur une électrode de Pt et du polymère type 1 électrogénéré sur une électrode de Pt sont très similaires tant au niveau de l'intensité des pics observés que de leur position. Cette ressemblance est un argument supplémentaire en faveur de la conservation de l'unité **MgP** au sein du polymère type 1. En revanche, le spectre IR du polymère type 2 est très différent de ceux du polymère type 1 et du monomère avec notamment un élargissement important des bandes IR bien que les bandes principales à 1060, 990, 850 cm^{-1} sont conservées.

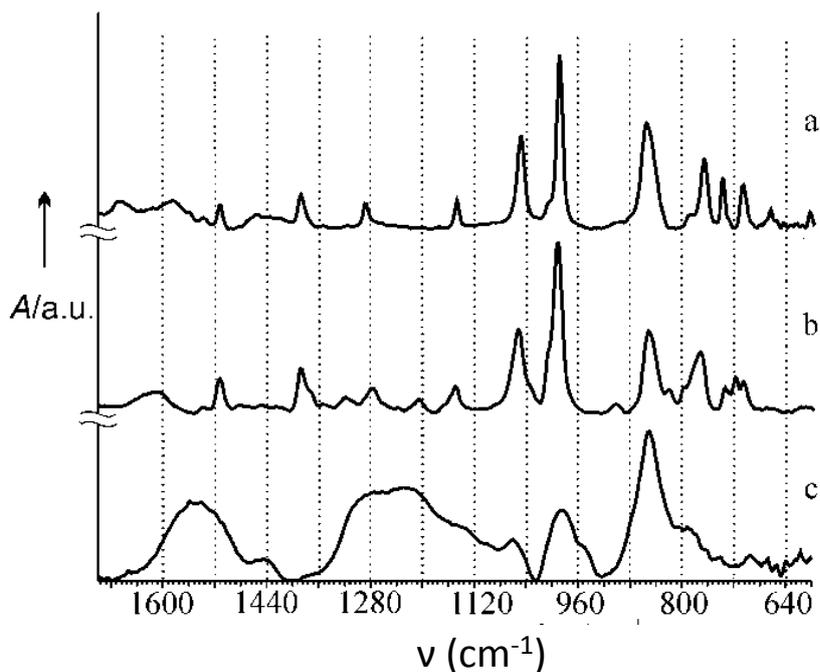


Figure II-29 Spectres infra-rouge du monomère (a), du film de type 1 (b) et du film 2 (c)

4.5. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible des polymères type 1 et 2

La comparaison des spectres UV-visible du monomère et du film type 1 dans son état non chargé démontre un élargissement important des bandes de Soret et des bandes Q. Ces bandes apparaissent sous la forme de plateaux, caractéristiques des spectres de matériaux polymère.

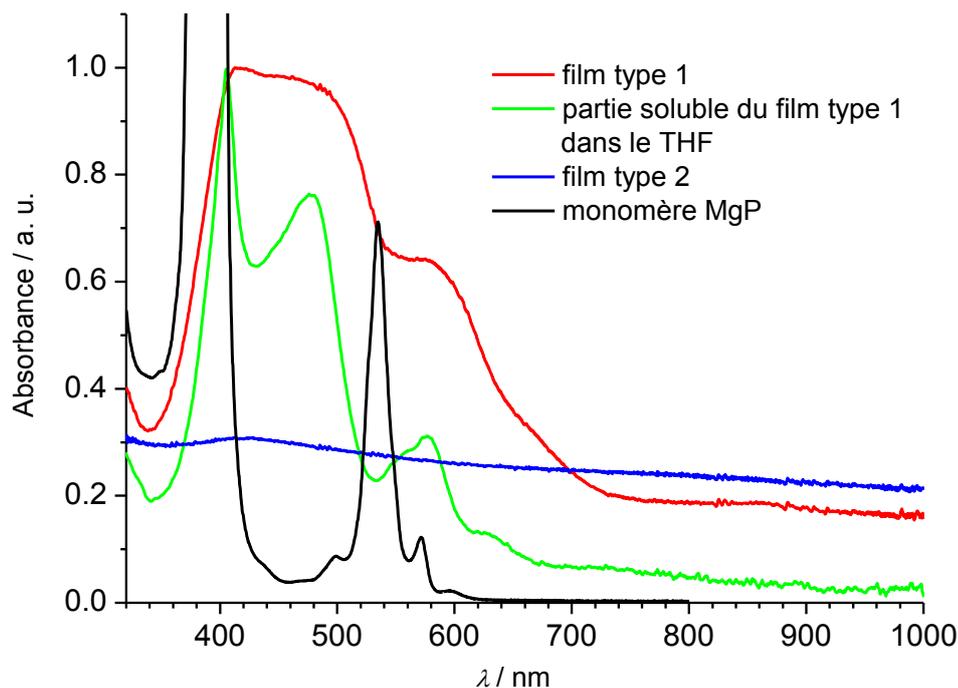


Figure II-30 Spectres d'absorption UV-visible de **MgP**, une partie du film de type 1 soluble dans le THF, les films de type 1 et 2 sur ITO

Une fraction soluble du polymère type 1 a été extraite par lavage du polymère type 1 au THF. Cette solution, caractérisée en spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure II-30) ressemble qualitativement au spectre du film type 1 obtenu sur ITO (Figure II-30). Cependant, les bandes de Soret et Q sont mieux résolues. Par ailleurs, l'écart mesuré entre les deux bandes de Soret est de 73 nm, un écart identique à celui mesurée dans le cas d'un tétramère constitué de porphyrines de zinc connectées entre elles par une liaison simple *méso-méso*^[135]. L'analyse par spectrométrie de masse Maldi-Tof de cette partie soluble du polymère indique qu'elle est constituée d'oligomères allant du trimère au décimère (Figure II-31). Par ailleurs, il est troublant de constater que le pic moléculaire le plus intense correspond à celui du tétramère clairement observé sur le spectre d'absorption UV-visible ci-dessus. En outre, les pics moléculaires des oligomères obéissent tous à la règle $M_n = n(M_m - 2M_H) + 2$ (pour $3 < n < 11$) avec M_m = masse exacte du monomère et M_H = masse exacte du proton. Cette formule correspond à la formation d'une seule liaison entre les unités porphines. Enfin, les profils isotopiques expérimentaux correspondant à chacun des oligomères sont en parfait accord avec les profils isotopiques théoriques simulés à partir des formules brutes correspondant aux

oligomères simplement liés. Ainsi, la partie insoluble du film type 1 est probablement constituée d'oligomères composés de plus de 11 unités et connectés entre eux par des liaisons simples *méso-méso*.

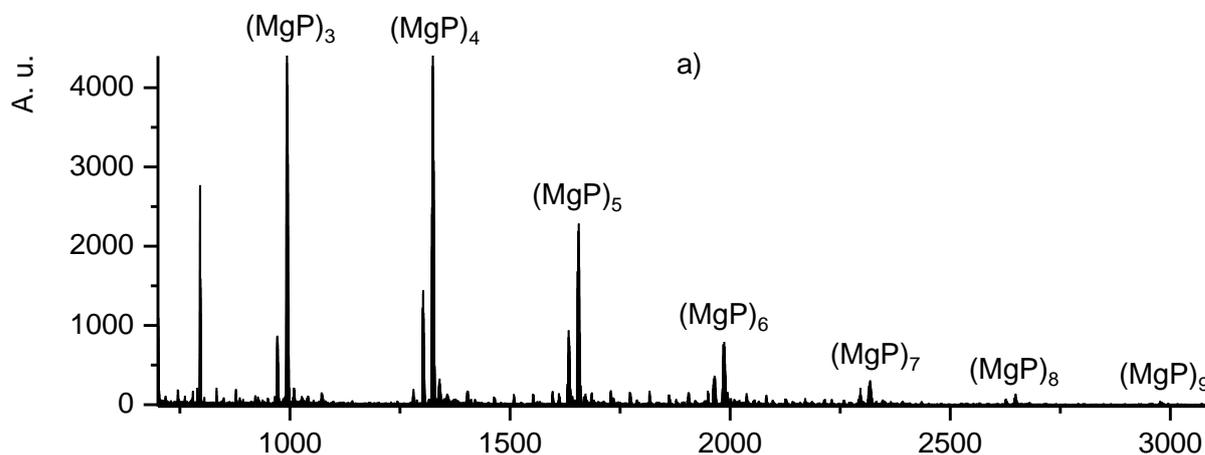


Figure II-31 Spectre MALDI-ToF de la partie du film dans le THF

Dans le cas du polymère type 2 électrodéposé sur une électrode d'ITO, les bandes de Soret et Q disparaissent totalement bien qu'un maximum mal défini soit localisé vers $\lambda = 420$ nm. Le spectre d'absorption UV-visible est pratiquement « plat » avec une absorption constante dans toute la gamme spectrale accessible, en accord avec la couleur grise du film.

Malheureusement, aucune partie soluble dans le THF n'est extraite du polymère type 2, ce qui exclut toute possibilité de caractérisation par spectrométrie de masse. Néanmoins, ce fait conforte l'hypothèse d'un matériau monobloc plus fortement réticulé.

4.6. Structure moléculaire des polymères type 1 et 2

Les données IR et XPS du film type 1 corroborent la conservation du magnésium et de l'unité porphine au sein du matériau. La très grande ressemblance des spectres IR du monomère et du polymère type 1 atteste de la formation d'une simple liaison entre les unités porphine, conclusion confortée par l'analyse en spectrométrie de masse MALDI-ToF de la partie soluble du film.

Ce résultat est à rapprocher de données répertoriées dans la littérature concernant la réactivité oxydative de porphyrines de magnésium et de zinc. Si, pour les macrocycles les mieux protégés en périphérie (séries OEP et TPP), l'oxydation « douce » (bas potentiel ou oxydation chimique de force modérée) conduit à un radical cation stable^[136-138], par contre, les dérivés possédant des positions *méso* libres et dégagées d'encombrement stérique sont susceptibles d'évoluer vers des oligomères linéaires connectées par des liaisons simples *méso-méso*^[25,135,139] (Schéma II-10, partie gauche), ce qui est profondément analogue des hypothèses avancées pour le polymère de type 1, aussi bien pour le mode de formation que la structure moléculaire (Schéma II-10, partie droite).

La modification des propriétés électriques lors de la transformation polymère type 1 en polymère type 2, par imposition d'un potentiel plus élevé, résulte très probablement d'un changement de structure moléculaire important. S'il n'est pas possible d'exclure totalement une éventuelle dégradation de l'unité porphine lors de cette transformation, les données expérimentales indirectes discréditent cette hypothèse. En effet, les spectres XPS des deux types de polymères sont très comparables, avec pour seule différence un épaulement plus marqué sur le spectre de l'azote N (1s) dans le cas du polymère de type 2, en accord avec une démétallation marquée au sein de ce matériau. Par ailleurs, aucune liaison C-O ou N-O n'est visible sur les spectres XPS de ces deux types de polymères. En outre, trois bandes IR principales sont observées pour **MgP**, comme pour les deux polymères bien qu'elles soient plus larges dans le cas du polymère type 2.

Selon la littérature, l'oxydation d'oligomères linéaires *méso-méso* constitués de porphyrines de zinc avec un oxydant chimique « puissant » conduit à la formation d'oligomères linéaires dits « triply-fused » c'est-à-dire dont les unités porphyriniques sont liées entre elles par 3 liaisons (β,β , *méso-méso*, β,β)^[140-141] (Schéma II-10). Par analogie, le même schéma de liaisons multiples entre les unités porphines se retrouverait dans le polymère de type 2, schéma de liaisons établies par imposition d'un potentiel élevé (équivalent à un oxydant « fort »).

La transformation polymère de type 1 \rightarrow polymère de type 2 s'accompagne d'une modification de structure importante. D'une part, une démétallation partielle est constatée lors de la transition d'un matériau à l'autre, qui doit résulter des protons libérés lors de la formation des liaisons supplémentaires β,β . D'autre part, la géométrie la plus stable pour le polymère de type 1 correspondrait à des unités porphine orthogonales deux à deux

(conformation la moins encombrée), alors que, dans le polymère de type 2, la connexion multiple forcerait ces unités à être localisés dans le même plan, leur conférant ainsi une plus grande facilité de conjugaison.

D'autres arguments en faveur de la structure du polymère de type 2 sont à rechercher du côté de ses propriétés de conduction et de leur confrontation avec les données de la littérature. Ainsi, pour les oligomères dits « triply-fused », il a été montré que le gap HOMO-LUMO décroît lorsque la chaîne grandit jusqu'à s'annuler au-delà d'une certaine dimension, situation qui s'appliquerait au polymère de type 2 puisque celui-ci possède une bande de conduction ininterrompue sur toute la gamme de potentiel. Dans le même ordre d'idée, des calculs DFT réalisés sur des oligomères/polymères triplement liés constitués de porphine de zinc prédisent une diminution progressive de l'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO à mesure que le nombre d'unités porphine augmente^[142]. Dans le cas d'une chaîne linéaire, un comportement électronique similaire à un métal est attendu tandis que dans le cas d'un arrangement 2D (structurellement analogue au graphène), un comportement électronique de type semi-conducteur est prévu. Ces prévisions seraient en accord avec une structure linéaire du polymère type 2 et donc de type 1.

Une allure qualitativement similaire des réponses rédox ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 0$) a récemment été observée dans le cas de polymères constitués de porphyrines fonctionnalisées en position *méso* par des groupement phényle et thiophène^[143]. Selon les auteurs, la structure moléculaire de ces copolymères est linéaire ou bidimensionnelle, avec des connexions alternant porphyrine-phényle-phényle-porphyrine ou porphyrine-aryle-porphyrine-aryle et porphyrine-thiophène-thiophène-porphyrine ou encore porphyrine-thiophène-porphyrine-thiophène.

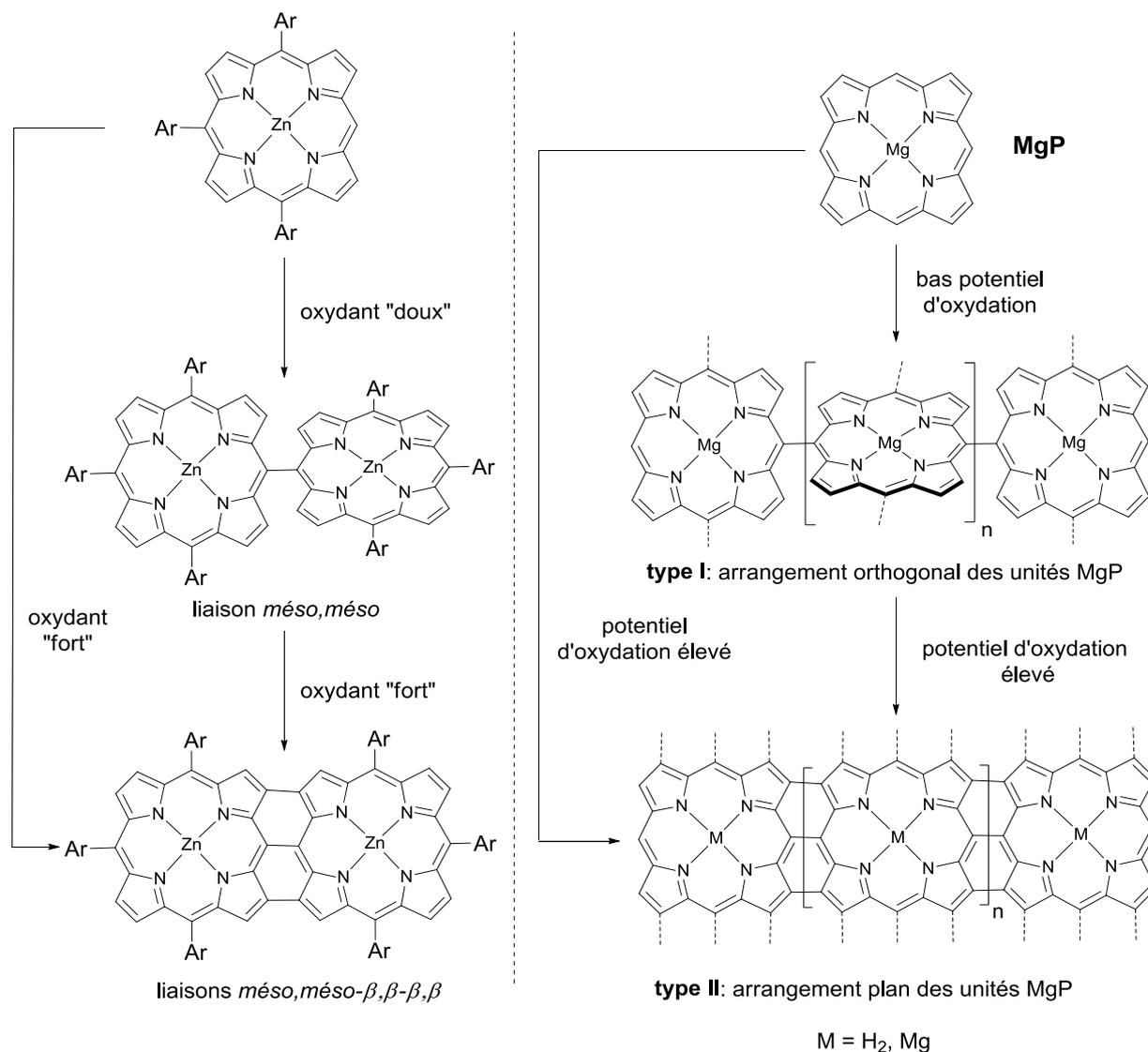


Schéma II-10 Conformations des dimères de zinc (II), des polymères de type 1 et 2

5. Conclusion

Au cours de ce travail, la réactivité exceptionnelle du radical cation de la porphine de magnésium a été démontrée. Les analyses voltammétriques de **MgP** semblent indiquer, en accord avec la littérature, la formation d'une di-isoporphyrine, intermédiaire initiant le processus d'électropolymérisation. La voie mécanistique proposée est similaire à celle du pyrrole et du thiophène, où l'étape de couplage C-C est de type radical cation/radical cation. A l'échelle de temps de l'électrolyse, la formation par voie électrochimique du radical cation

conduit à la formation d'oligomères en solution et de polymères sur l'électrode de travail. Les caractéristiques du film formé à l'électrode dépendent du potentiel appliqué. Selon le potentiel imposé, le polymère électrogénéré présente des propriétés électriques très différentes. Le polymère de type I, formé à bas potentiel d'oxydation, présente un comportement conducteur ou isolant selon la gamme de potentiel tandis que le film de type II, formé à haut potentiel d'oxydation, est conducteur sur toute la gamme de potentiel.

Chapitre III : Fonctionnalisation de la porphine de magnésium par substitution nucléophile aromatique anodique

1. INTRODUCTION

Il a été démontré dans le chapitre II que le radical cation de la porphine de magnésium possède une réactivité remarquable puisqu'il réagit instantanément pour former des oligomères en solution et des polymères sur l'électrode de travail^[127,130,144]. Dans la suite de ce rapport, cette réactivité sera exploitée afin de réaliser des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques.

La substitution nucléophile anodique est une réaction usuelle en électrosynthèse. Au moment où ont débuté nos recherches, son utilisation en synthèse porphyrinique se limitait aux séries « classiques » OEP^[145-146] et TPP^[63-64,147-148] permettant d'en fonctionnaliser respectivement les positions *méso* et β (Schéma III-1).

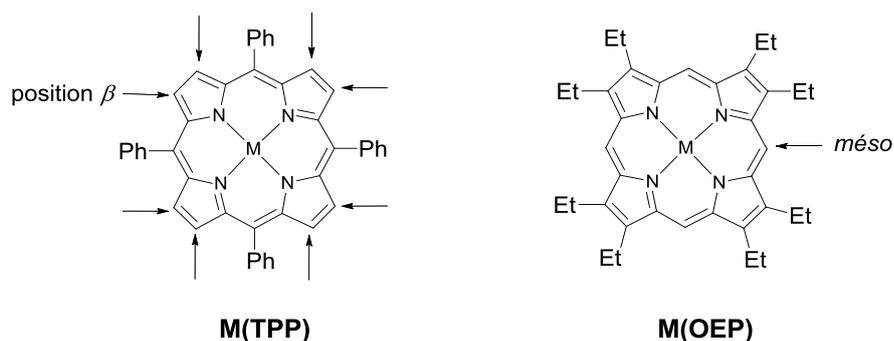


Schéma III-1

Dans le cas de la porphine, les positions *méso* et β sont libres ce qui offre une opportunité unique d'en tester la réactivité relative (Schéma III-2). L'absence de substituant en périphérie offre, potentiellement, la latitude d'introduire de nombreux groupements fonctionnels. La validité de cette voie réactionnelle sera démontrée par l'obtention de produits difficiles, voire impossibles à synthétiser par voie chimique, en utilisant la pyridine ou la triphénylphosphine comme nucléophile.

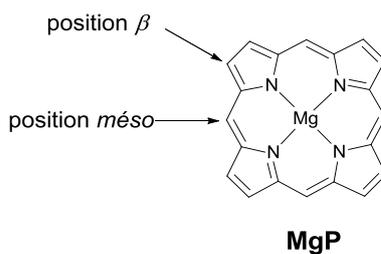


Schéma III-2

2. La pyridine comme nucléophile

Les premières tentatives ont concerné la substitution de la porphine par la pyridine, par voie électrochimique. Ce choix se justifie à plusieurs niveaux. D'une part, la pyridine est un bon nucléophile et une base de Lewis bon marché. D'autre part, elle est compatible avec les conditions des expériences électrochimiques puisqu'elle ne s'oxyde pas dans la gamme de potentiels accessibles et ainsi n'interfère pas avec la réaction souhaitée.

S'appuyant sur les précédents de la littérature en série OEP ou TPP^[146,149], la réaction initialement visée correspondrait au greffage d'un groupement pyridinium sur le macrocycle comme présentée sur le schéma III-3 :

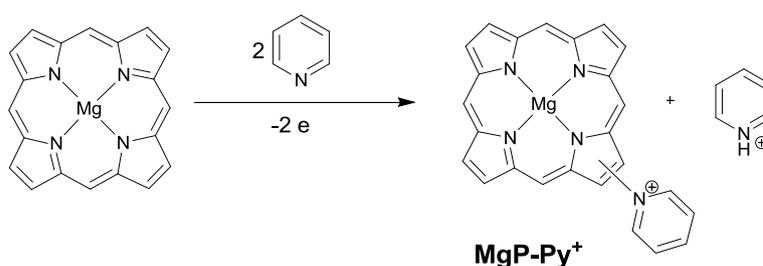


Schéma III-3

Le nouvel aspect de la réaction, sous l'angle de la porphine comme réactif, est celui de la régio-sélectivité, la substitution pouvant s'opérer en *méso* ou β . D'après le bilan

réactionnel, deux équivalents de pyridine au minimum sont nécessaires puisque celle-ci sert à la fois de nucléophile et de base (captant le proton déplacé du macrocycle).

2.1. Etudes électrochimiques dans la pyridine comme solvant

Afin d'éviter la polymérisation de la porphine en faveur de sa substitution, la pyridine a été choisie comme solvant^[150]. Le voltammogramme cyclique de **MgP** dans la pyridine indique quatre pics d'oxydation totalement irréversibles situés respectivement à $E_{pa} = 0,77$ (O1), 1,00 (O2), ~ 1,2-1,3 (O3) et 1,49 V/ECS (O4). Dans le domaine cathodique, on observe une réduction mono-électronique et réversible situé à $E_{1/2} = -1,45$ V ($\Delta E_p = 90$ mV, R3) (Figure III-1). Le courant de pic O1 est double de R3, ce rapport étant conservé en voltammétrie sur électrode tournante entre les courants de plateaux. Le caractère irréversible du premier pic indique que le radical cation initialement électrogénéré subit une réaction chimique rapide avec la pyridine suivi d'une perte d'un électron (mécanisme de type E.C.E.). Dans l'éventualité d'un processus d'électropolymérisation, l'intensité des signaux augmenterait progressivement au fur et à mesure des balayages aller et retour successifs, ce qui n'a pas été observé dans ces conditions. Pour confirmation, aucun dépôt sur l'électrode de travail n'est visible après le balayage anodique.

Se transposant à l'électrolyse, en imposant un potentiel de 0,72 V/ECS (potentiel correspondant au premier pic d'oxydation O1) sur électrode de platine, le courant diminue jusqu'à épuisement après l'abstraction de 2,0 équivalents d'électrons, en accord avec le mécanisme E.C.E.. Le voltammogramme cyclique tracé après électrolyse (Figure II-1B) montre que le pic O1 a intégralement disparu, indiquant que le réactif de départ, MgP, est totalement consommé. Le deuxième pic d'oxydation ($E_{pa} = 1,00$ V/ECS (O2')) pourrait correspondre à la formation du radical cation de la nouvelle espèce électrogénérée (**MgP-Py⁺**)⁺. En réduction, deux nouveaux signaux apparaissent à $E_{pc} = -0,69$ V/ECS (R1') et -1,04 V/ECS (R2'). R1' est identifié à la réduction du pyridinium Py-H⁺ libre en solution. La pyridine joue donc bien son rôle de base de Brønsted en captant l'équivalent de proton libéré lors de la réaction de substitution, pour former le Py-H⁺. La réduction de ce dernier régénère la pyridine et produit du H₂. Le pic retour caractérise l'oxydation de H₂ en H⁺^[151]

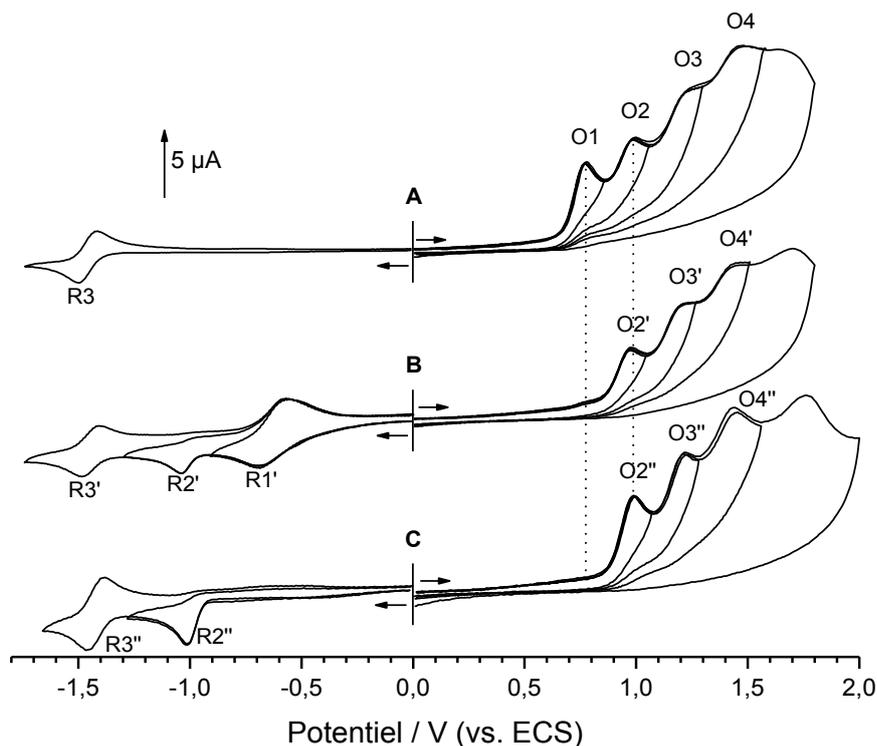


Figure III-1 Voltammogrammes cycliques avant (A) et après (B) électrolyse de **MgP** et de **MgP-Py⁺** (C) (Pyridine, $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode: platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante).

L'analyse par spectrométrie de masse Maldi-Tof révèle la présence majoritaire du pic à $m/z = 410$ correspondant à la masse exacte de la molécule substituée par un pyridinium et semble indiquer que la réaction est presque quantitative.

Transposée à plus grande échelle, l'oxydation de 40 mg de **MgP** (120 μ mol) à $E_{app} = 0,72$ V/ECS (premier stade d'oxydation) dans la pyridine permet d'isoler le pyridiniumporphine de magnésium (II) avec un rendement isolé de 73 %. Il faut noter que l'analyse par spectrométrie RMN du brut réactionnel indique la présence d'un seul produit formé, **MgP-Py⁺** (rendement RMN > 90%). La baisse du rendement est uniquement due à des pertes lors de la purification.

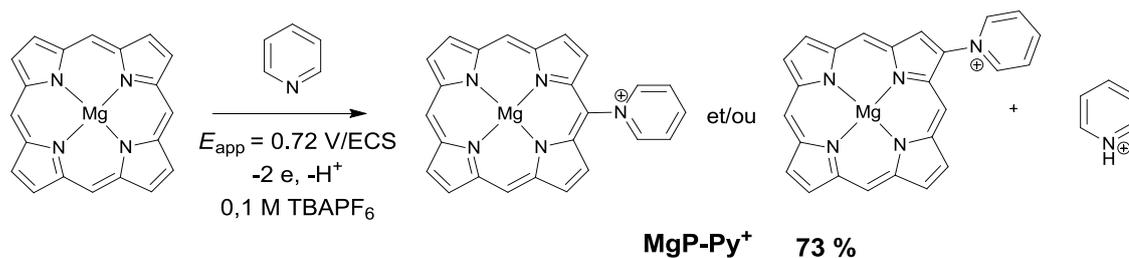


Schéma III-4

2.2. Caractérisation du produit mono-substitué

Comme déjà indiqué, l'absence de substituant en périphérie de la porphine permet d'envisager une substitution en position *méso* et/ou β , contrairement aux séries OEP et TPP, où il n'existe pas de possibilité de régio-isomère. La RMN permet de situer la position du pyridinium sur le macrocycle (Figure III-2). L'interprétation du spectre proton indique que la substitution a lieu en position *méso*. En effet, la substitution en position *méso* laisse prévoir 9 signaux tels qu'effectivement observés :

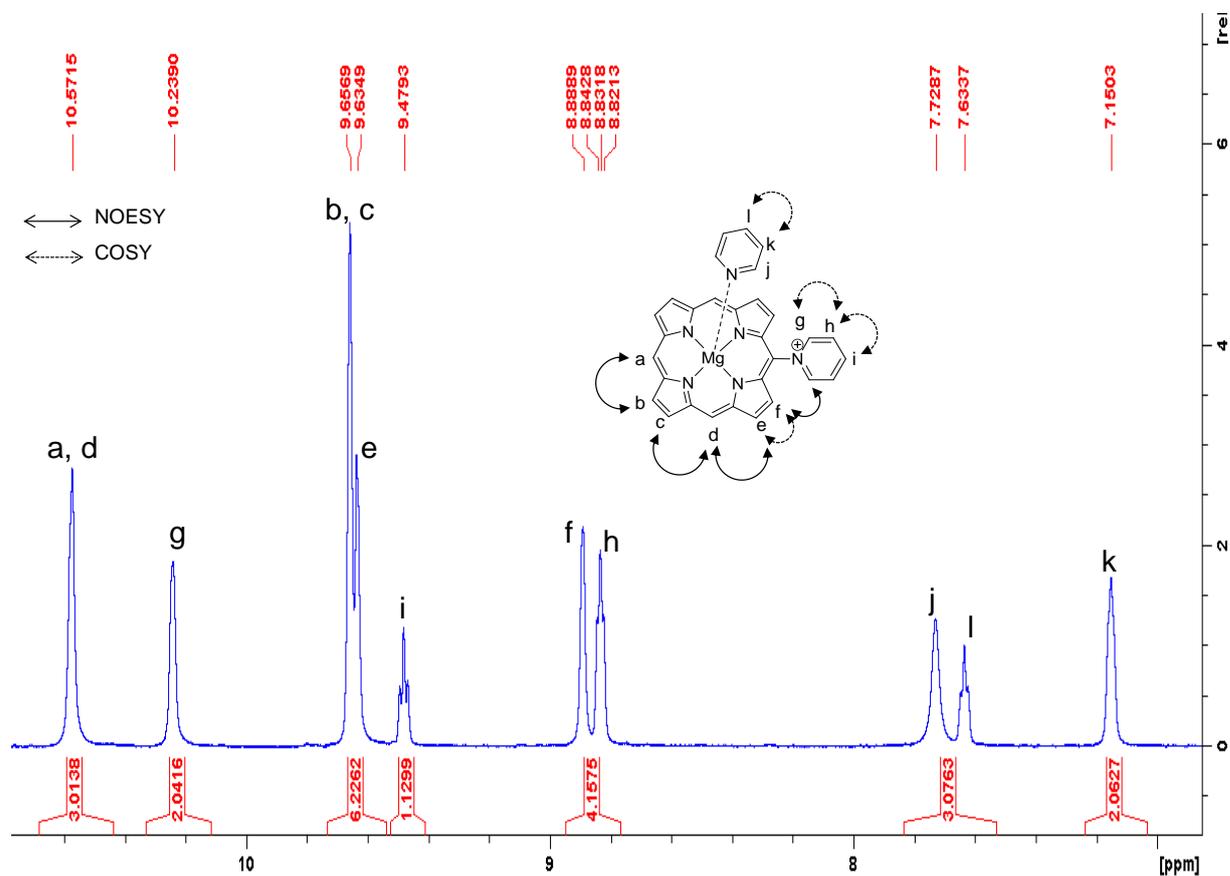


Figure III-2 Spectre partiel RMN ^1H de MgP-Py^+ (CD_3COCD_3 , 600 MHz, 298 K).

L'attribution définitive est réalisée par les techniques bidimensionnelles (NOESY et COSY). Selon le spectre RMN, le magnésium est coordonné par une pyridine, cet adduit n'étant pas visible en spectrométrie de masse Maldi-Tof. Les trois signaux correspondant à la pyridine coordonnée se situent entre 7,25 et 7,73 ppm, ce qui est nettement différencié de la pyridine libre (entre 7,29 et 8,62 ppm dans les mêmes conditions d'analyse). Ce blindage significatif est expliqué par la localisation de la pyridine coordonnée au sein du cône d'anisotropie de la porphine. Le signal du proton H_g (Figure II-2) est très déblindé (10,24 ppm) en raison de la charge positive portée par l'atome d'azote mais également du fait de sa localisation extérieure au cône d'anisotropie de la porphine et du pyridinium. La présence de 2 singulets à 10,62 ppm (H_a, 2H) et 10,61 ppm (H_d, 1H) confirme la mono-substitution de la pyridine en position *méso*. Les protons β -pyrroliques H_b et H_c qui sont éloignés du groupement pyridinium ont des déplacements chimiques similaires et se présentent sous forme de doublet vers 9,6 ppm, alors que les signaux de H_e et H_f sont nettement différenciés.

Le voltammogramme cyclique de **MgP-Py**⁺ (Figure III-1C) est pratiquement identique à celui obtenu après électrolyse à l'exception de l'absence du pic de réduction du pyridinium libre (R1'), dû à son élimination au cours de la purification. Par analogie, aux cas de ZnTPP et ZnOEP substitués par le groupement pyridinium^[151], les pics cathodiques obtenus vers $E_{pc} = -1,04$ (R2'') et $E_{1/2} = -1,44$ V/ECS (R3'') sont respectivement attribués au groupement pyridinium greffé et au macrocycle. Notons que dans le domaine des potentiels positifs, le voltammogramme de **MgP-Py**⁺ est pratiquement superposable à celui de **MgP**, à l'exception du premier signal O1 qui n'est plus présent. Ce comportement témoigne d'un processus électrochimique/chimique très rapide à la surface de l'électrode conduisant au produit final (**MgP-Py**⁺, oxydé en O2, courbe A) dès lors que le radical cation (**MgP**⁺) est généré (pic O1, courbe A), sans qu'un intermédiaire puisse être observé.

Au cours de l'oxydation de **MgP** dans la pyridine, la bande de Soret subit un déplacement bathochrome de 5 nm et les bandes situées à 316 nm et 551 nm subissent également un déplacement bathochrome de 4 nm chacune, qui caractérise la transformation de **MgP** en **MgP-Py**⁺. Par ailleurs, deux nouvelles bandes Q à 587 et 598 nm apparaissent et sont attribuées à **MgP-Py**⁺ (Figure III-3). L'absence d'espèce intermédiaire sur l'évolution du spectre illustre une réaction très rapide comme constatée par la voltammétrie cyclique.

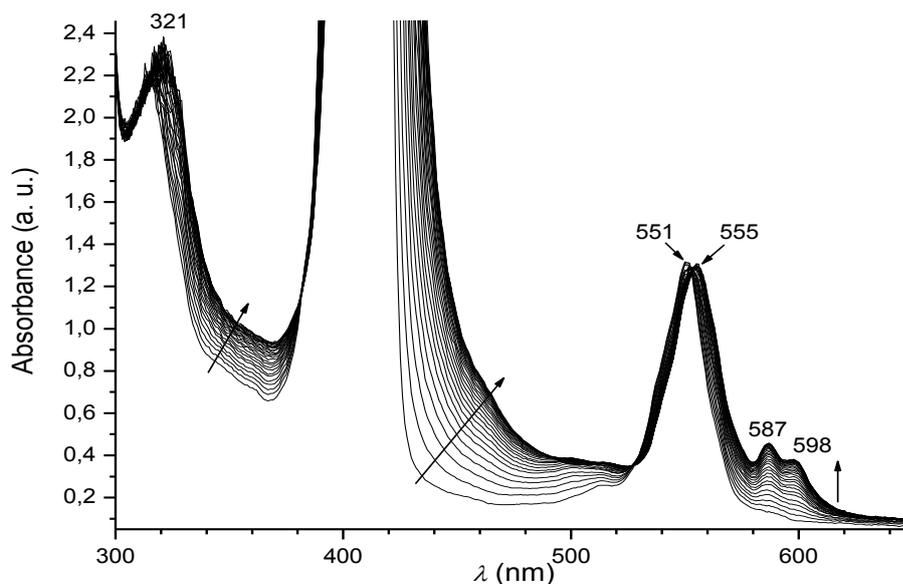


Figure III-3 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** au cours de l'électrolyse (Py, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{app} = 0,70$ V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **MgP** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm).

Des cristaux de la 5-pyridiniumporphine de magnésium (II) ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution du composé dans l'éthanol. La structure cristallographique est représentée sur la figure III-4.

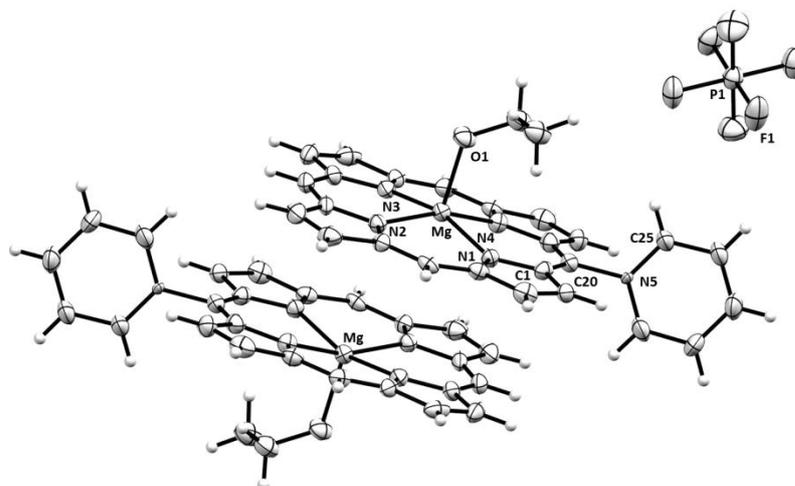


Figure III-4 Représentation tridimensionnelle de **MgP-Py⁺**. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Même si le facteur de résolution R n'est que de 11 %, des informations structurales importantes ont pu être relevées. Ainsi, une molécule d'éthanol est coordonnée sur le cation magnésium provoquant son déplacement au-dessus du plan moyen ($d(\text{Mg-plan moyen}) = 0,346 \text{ \AA}$). La distance $d(\text{Mg-O})$ est égale à $2,061(1) \text{ \AA}$ et les distances $d(\text{Mg-N})$ sont comprises entre $2,062(1)$ et $2,078(1) \text{ \AA}$. Le groupement pyridinium est insensiblement orthogonal au plan moyen de la porphine (angle de torsion C1-C20-N5-C25 égal à $86,46^\circ$). La structure RX révèle la formation de π -dimères impliquant deux molécules de MgP-Py^+ avec une orientation co-faciale légèrement décalée. Ce type d'assemblage ressemble à la paire spéciale observée dans le photosystème II^[152] (distance entre les deux plans moyens formés par les atomes C et N de chaque noyau porphyrinique égale à $3,289 \text{ \AA}$).

2.3. Alternative par voie chimique

Parallèlement, nous avons tenté de réaliser cette réaction de substitution nucléophile aromatique par voie chimique. L'ajout d'oxydants tels que la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ), le NO^+ et Ag^+ à une solution de MgP dans la pyridine ne conduit pas au produit de substitution. Nous avons effectivement observé que la pyridine peut désactiver l'oxydant chimique par coordination (dans le cas de Ag^+) ou par formation d'un complexe à transfert de charge (avec NO^+ et le DDQ)^[150]. Pour illustrer cette interférence négative de la pyridine, la réduction d' Ag^+ dans le dichlorométhane (0,1 M TBAPF₆) a lieu à 0,65 V contre -0,25 V dans la pyridine, démontrant ainsi la chute drastique du pouvoir oxydant de l'argent (I) dans ce solvant. Par ailleurs, l'ajout de DDQ ou de NO^+ dans la pyridine pure produit instantanément un précipité noir très probablement associé au complexe à transfert de charge précédemment mentionné. Ces résultats démontrent tout l'intérêt de la voie électrochimique comme alternative à l'oxydation chimique.

2.4. Effet de la proportion de pyridine sur la sélectivité de la réaction

Dans le but d'optimiser les conditions de réaction, l'influence de la proportion de pyridine (en association avec le dichlorométhane comme co-solvant), sur la sélectivité de l'oxydation électrochimique a été étudiée (Tableau III-1), la distribution des différents

produits étant révélée en spectrométrie de masse Maldi-Tof par l'analyse du brut réactionnel (Tableau III-1).

La réaction reste sélective (formation exclusive de **MgP-Py⁺**) pour une quantité de pyridine d'environ 23000 équivalents (relativement à **MgP**) (Tableau III-1). Par contre, lorsque 1000 équivalents de pyridine sont utilisés, l'oligomérisation intervient de façon concurrente : sont détectés dans l'anolyte les oligomères, du monomère jusqu'au trimère, déjà décrits au chapitre II, et également les molécules dérivant de ces oligomères par greffage d'un pyridinium. Le produit désiré (**MgP-Py⁺**) reste néanmoins majoritaire (60,18 %, tableau III-1). Lorsque l'électrolyse est conduite avec 40 équivalents de pyridine, l'analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse Maldi-Tof témoigne de la présence d'oligomères, du monomère jusqu'à l'hexamère, substitués ou non par un groupement pyridinium. Ce résultat montre clairement la dominance de l'oligomérisation sur la substitution, avec le dimère (**MgP**)₂ comme produit majoritaire.

Produits	Intensité du pic de masse des différents produits (%) ¹		
	40 éq. de pyridine	1000 éq. de pyridine	23000 éq. de pyridine
MgP	21,92	3,60	-
MgP-Py⁺	9,10	60,18	100
(MgP)₂	28,79	1,51	-
(MgP)₂-Py⁺	5,52	31,20	-
(MgP)₃	18,48	-	-
(MgP)₃-Py⁺	3,00	3,51	-
(MgP)₄	6,95	-	-
(MgP)₄-Py⁺	1,85	-	-
(MgP)₅	2,15	-	-
(MgP)₅-Py⁺	0,82	-	-
(MgP)₆	0,65	-	-
(MgP)₆-Py⁺	0,77	-	-

¹ La distribution des produits a été calculée sur chaque spectre Maldi-Tof de la solution du brut réactionnel. La somme des intensités des pics prend arbitrairement pour valeur 100 %. La précision de ces mesures est estimée à ±2 %.

Tableau III-1 Distribution des produits en fonction de la proportion de pyridine dans la substitution nucléophile anodique de la porphine de magnésium

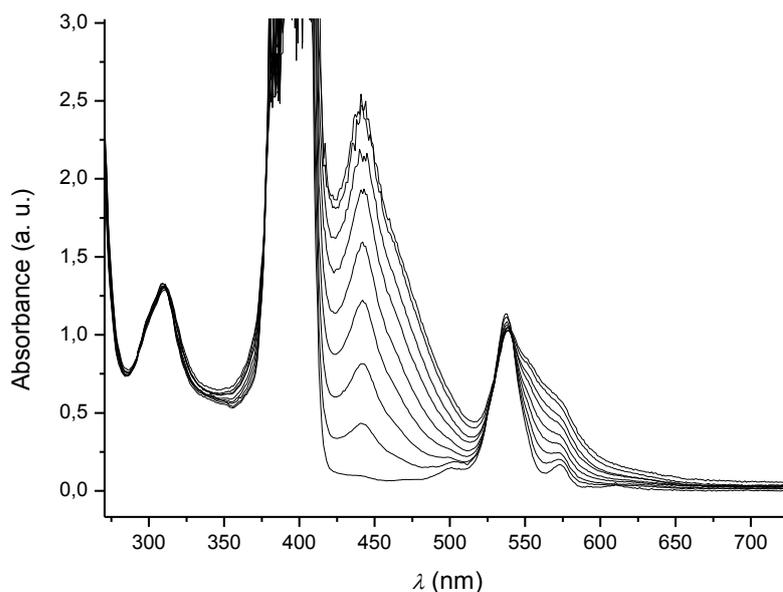


Figure III-5 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** en présence de 40 éq. de pyridine au cours de l'électrolyse (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **MgP** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

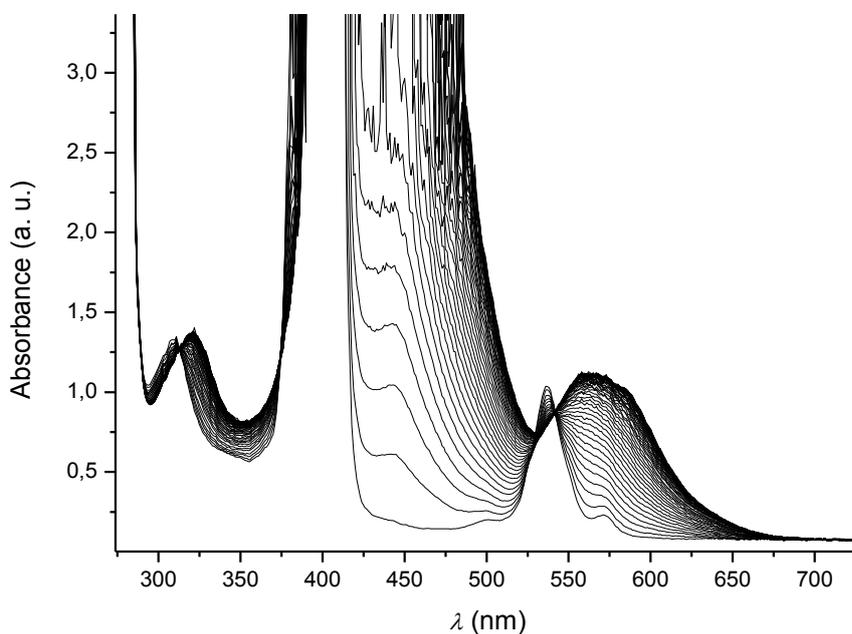


Figure III-6 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **MgP** en présence de 1000 éq. de pyridine au cours de l'électrolyse (CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **MgP** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

Le suivi de ces électrolyses par spectroscopie d'absorption UV-visible *in situ* renseigne sur le mécanisme réactionnel et sur les espèces intermédiaires formées. Ainsi, lors de ces trois expériences, dès les premières minutes d'électrolyse, une bande à 442 nm attribuée à la formation du dimère (MgP)₂ apparaît et croît d'autant plus rapidement que le nombre d'équivalents de pyridine est important. Cette évolution semble indiquer que la formation du dimère est cinétiquement favorisée par rapport à la substitution de **MgP** par la pyridine. Cette hypothèse est renforcée par le fait que lors de l'utilisation de 1000 équivalents de pyridine, le dimère et le trimère substitués par un groupement pyridinium sont encore observés. Or, ces deux composés ne peuvent s'envisager que si, respectivement, le dimère et le trimère sont formés dans une étape initiale (Schéma III-5). En effet, si l'étape de substitution par la pyridine intervenait immédiatement, la nouvelle espèce pyridinium formée serait oxydable à potentiel plus positif que celui imposé lors de l'électrolyse, inhibant ainsi totalement le processus d'oligomérisation.

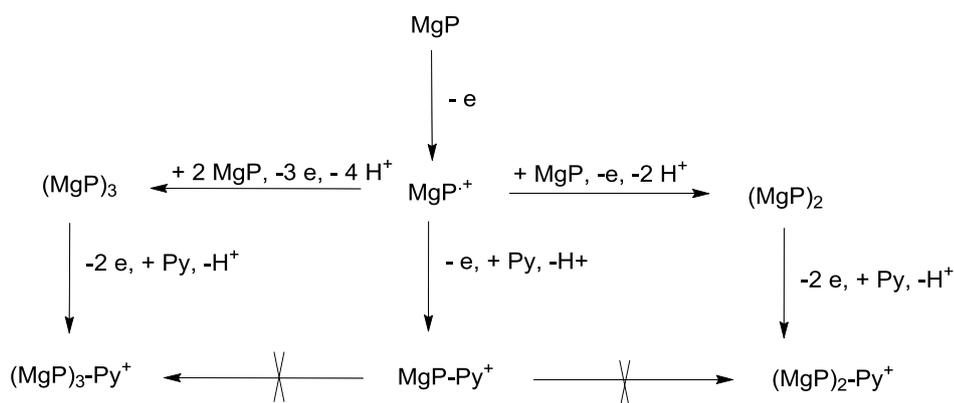


Schéma III-5 Séquences réactionnelles en cohérence avec la distribution des produits dans l'expérience à 1000 éq. de pyridine.

3. La triphénylphosphine comme nucléophile

Afin de vérifier que la *méso*-fonctionnalisation électrochimique de **MgP** était généralisable à d'autres types de nucléophiles, les phosphines, en particulier la triphénylphosphine, connue pour sa plus forte nucléophilie comparativement à celle de la pyridine, ont été testées. La quantité de nucléophile nécessaire à inhiber totalement la

formation du dimère *méso-méso* correspond à 20 équ. de triphénylphosphine (contre environ 23000 équ. pour la pyridine). La réaction de mono-substitution libère un équivalent de protons et le milieu devient donc de plus en plus acide au cours de l'électrolyse. C'est pourquoi cette dernière s'effectue en présence de 2,6-lutidine employée comme base et dont l'encombrement stérique interdit de participer à la réaction de substitution. L'électrolyte support TEAPF₆ a été choisi car il est facilement éliminé par extraction en phase aqueuse.

L'oxydation de 40,0 mg de **MgP** ($1,20 \cdot 10^{-4}$ mol, $3,0 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de 20 équ. de triphénylphosphine et de 10 équ. de 2,6-lutidine a été réalisée par électrolyse à un potentiel de 0,53 V/ECS correspondant à la formation de son radical cation. Le produit attendu, correspondant à la substitution en position *méso* d'un hydrogène par le groupement triphénylphosphonium, est obtenu avec un rendement de 78 % (Schéma III-6).

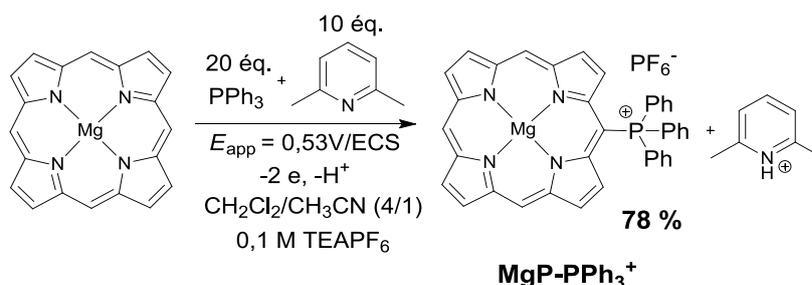


Schéma III-6

Le spectre d'absorption UV-visible de la nouvelle porphyrine synthétisée, réalisé dans le CH₂Cl₂, présente une bande de Soret à 415 nm et deux bandes Q situées à 554 nm et 594 nm, respectivement.

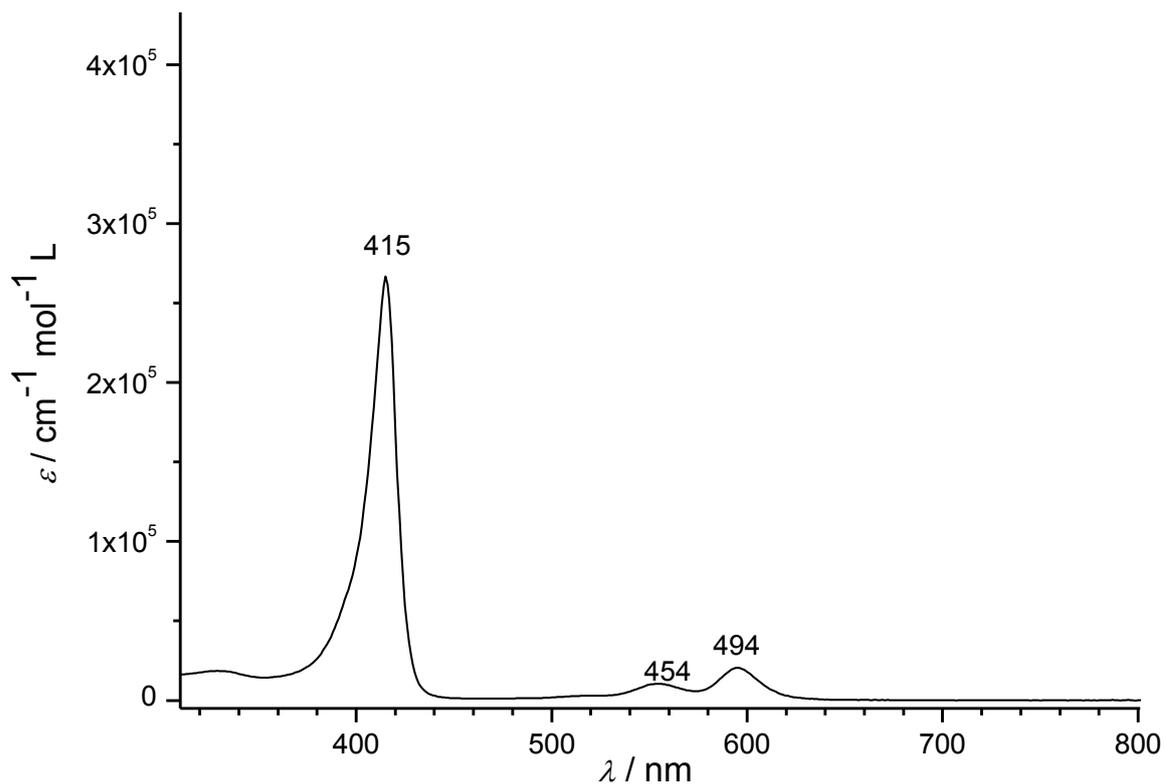


Figure III-7 Spectre d'absorption UV-visible de MgP-PPh_3^+ dans le CH_2Cl_2

Le spectre RMN ^1H de MgP-PPh_3^+ , réalisé dans le MeOH deutéré, est représenté sur la figure III-8. La morphologie est analogue à celle du composé correspondant substitué par le pyridinium. Les caractéristiques de la substitution en position *méso* sont les nombres de signaux, (9 en conformité avec la symétrie C_{2h}) et propres à chaque type d'hydrogène (2 pour le proton *méso* ; 4 pour les protons β -pyrroliques).

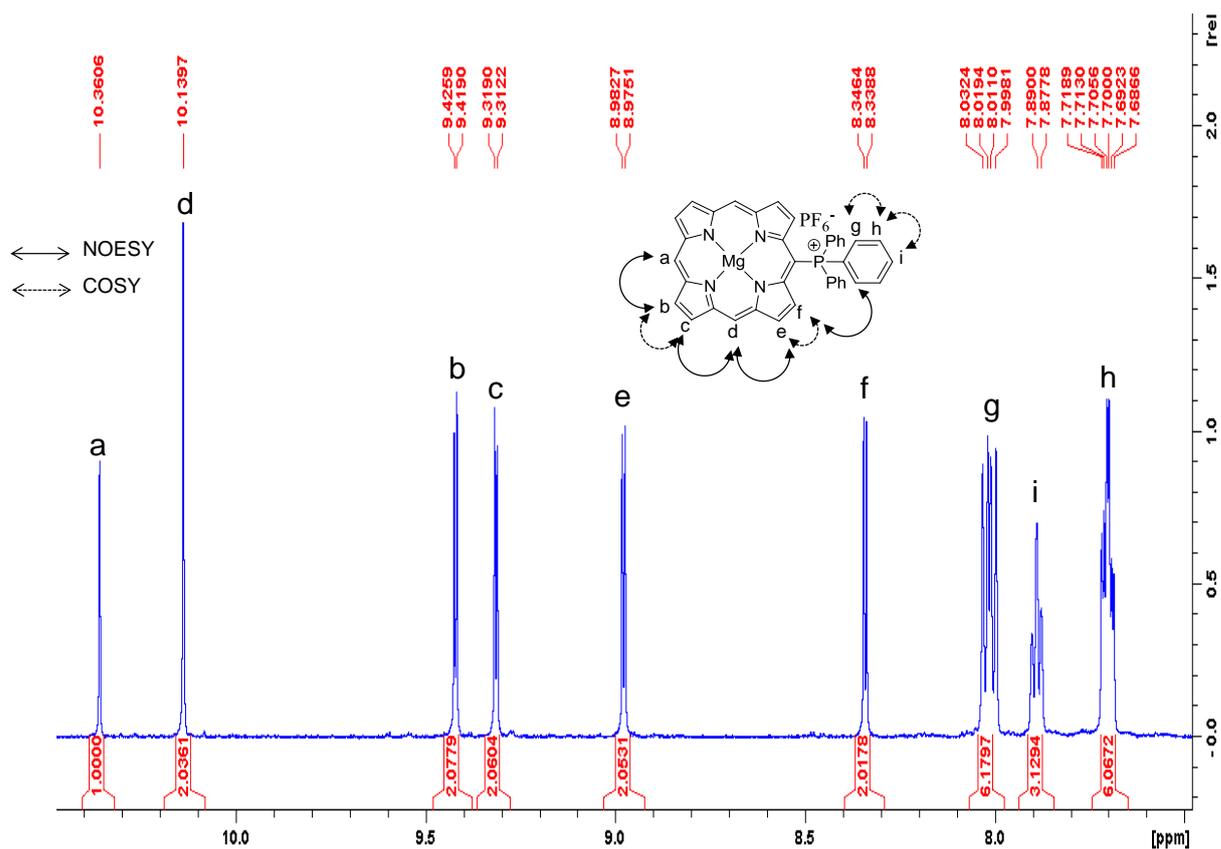


Figure III-8 Spectre partiel RMN ¹H de MgP-PPh₃⁺ (MeOD, 600 MHz, 298 K).

Le spectre RMN ³¹P est représenté sur la figure III-9. Deux signaux sont remarquables, un heptuplet à -144,6 ppm et un singulet à 24,2 ppm correspondant respectivement à l'anion PF₆⁻ et au groupement phosphonium greffé sur la porphyrine.

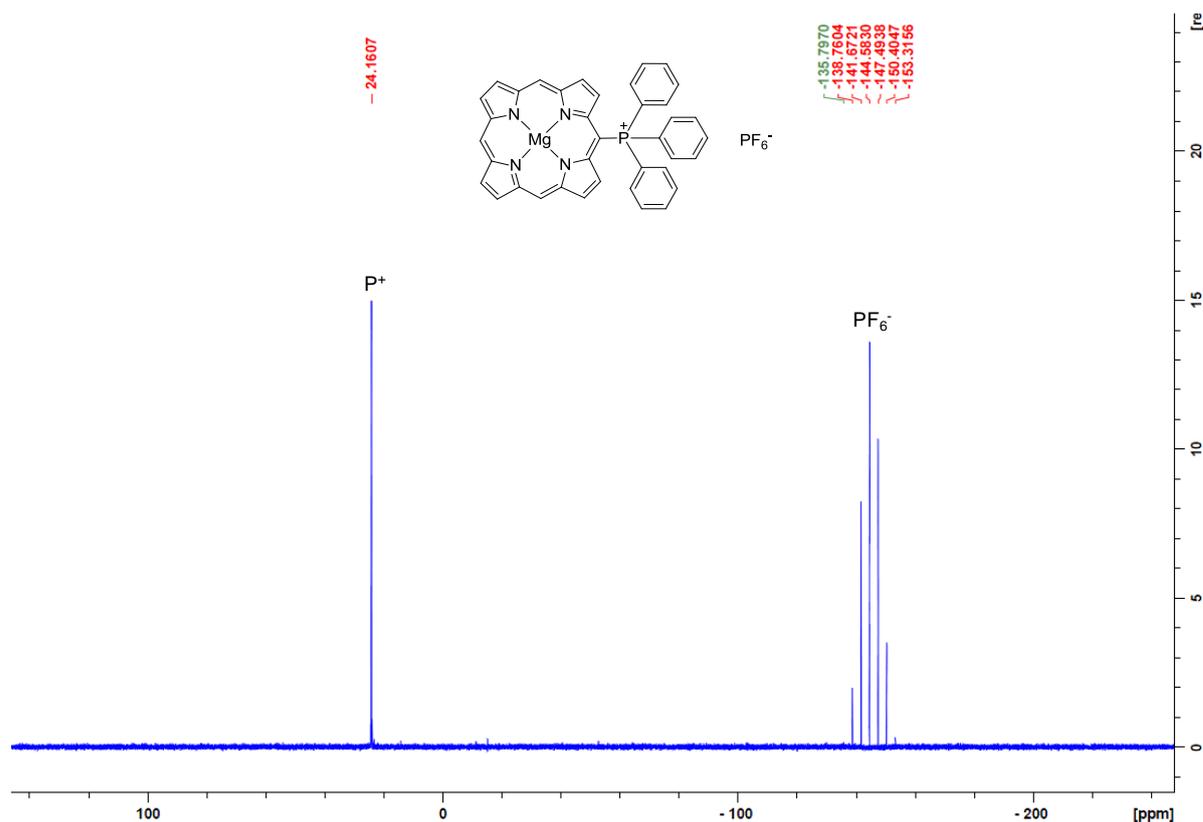


Figure III-9 Spectre RMN ^{31}P de MgP-PPh_3^+ (MeOH, 243 MHz, 298 K).

La 5-triphénylphosphoniumporphine de magnésium (II) a été cristallisée par diffusion lente de toluène dans une solution concentrée de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. La structure cristallographique est représentée sur la figure III-10.

Bien qu'une structure cristallographique de β -(triphénylphosphonium)porphyrine de fer(III) ait déjà été décrite^[153], à notre connaissance, MgP-PPh_3^+ est le premier exemple de structure cristallographique de porphyrine substitué en position *méso* par un phosphonium. Il faut également préciser qu'elle appartient à la famille très restreinte des structures cristallographiques de porphyrines de magnésium. A l'image de MgP-Py^+ , la structure RX révèle la formation de π -dimères impliquant deux molécules de MgP-PPh_3^+ avec une orientation co-faciale légèrement décalée (distance entre les deux plans moyens formés par les atomes C et N de chaque noyau porphyrinique égale à 3,228 Å). L'atome de magnésium est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote ($2,073(4) \leq \text{Mg-N} \leq 2,095(4)$ Å) et par une molécule d'éthanol ($\text{Mg-O} = 2,044(3)$ Å). De cette géométrie pentacoordinée^[154], il résulte

que le cation Mg(II) est hors du plan moyen formé par les quatre atomes N égale ($d(\text{Mg}-\text{plan moyen})$) à 0,355 Å).

L'axe de la liaison $\text{C}-\text{P}^+$ ($d(\text{C}-\text{P}) = 1,794(4)$ Å) dévie nettement du plan moyen formé par les atomes d'azote et de carbone du macrocycle porphyrinique ($d(\text{P}-\text{plan moyen}) = 0,390(2)$ Å), ce qui est probablement provoqué par l'encombrement stérique du groupement triphénylphosphonium.

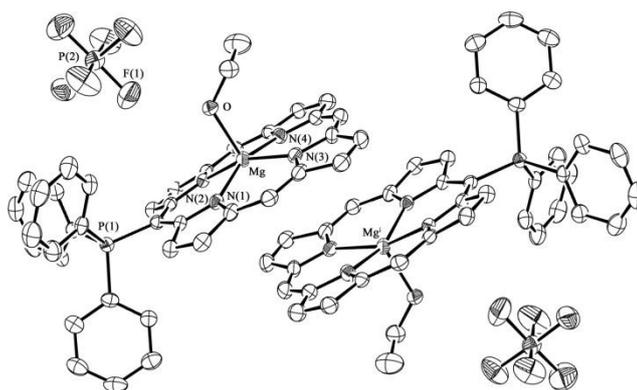


Figure III-10 Représentation tridimensionnelle de MgP-PPH_3^+ . Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

4. Conclusion

La fonctionnalisation électrochimique de la porphine, et plus particulièrement la porphine de magnésium a été réalisée pour la première fois. L'oxydation de **MgP** en présence de pyridine et de phosphine conduit à la substitution en position *méso* par les groupements pyridinium et phosphinium avec un rendement concurrentiel (en regard des méthodes usuelles de synthèse) et une régio-sélectivité totale.

Néanmoins, cette sélectivité totale est conditionnée à l'utilisation d'un excès de nucléophile, permettant de supprimer l'oligomérisation anodique de **MgP** susceptible d'intervenir en parallèle. Au regard du concept d'économie d'atomes, cette condition est un point faible majeur de la méthode qu'il conviendra de corriger dans l'avenir. Cependant dans

le cas de nucléophiles volatils tels que la pyridine, il est envisageable de les distiller après la réaction d'électrolyse, permettant leur recyclage. .

Chapitre IV : Réactivité anodique de porphyrines comportant une seule position *méso* libre

1. INTRODUCTION

Comme indiqué au chapitre II, l'oxydation électrochimique de la porphine de magnésium^[155] (**MgP**) au stade du radical cation, génère des oligomères en solution et des polymères à la surface de l'électrode^[127,130]. La réactivité sans précédent du radical cation **MgP^{•+}** provient principalement de la multiplicité des sites réactionnels sur l'anneau périphérique (4 positions *méso*, les plus réactives, mais également 8 positions β -pyrroliques) et de l'absence d'encombrement stérique. **MgP^{•+}** est l'initiateur d'une réaction en chaîne trop rapide pour être appréhendée en détail par les méthodes électroanalytiques usuelles. Afin de simplifier l'étude mécanistique du couplage oxydant C-C mais également dans le but d'en améliorer le rendement par voie électrochimique, nous avons entrepris l'analyse du dérivé modèle **1-Zn**, une porphyrine tri-substituée en position *méso* (Schéma IV-1). Cette molécule ne possède qu'un seul site *méso* non fonctionnalisé et ne peut donc conduire qu'à la formation d'un dimère.

Ainsi, de nombreux exemples d'oxydation chimique de monomères di- ou tri-*méso*-substitués conduisant à la formation de dimères/oligomères porphyriniques par couplage direct C-C sont décrits dans la littérature. L'oxydation chimique du monomère par Ag^+ ^[156], le trifluoroacetate de thallium(III)^[157], le tris(4-bromophényle)aminiumhexachloroantimonate (BAHA)^[158-159], le DDQ^[59,118], les dérivés d'iode hypervalent (PhICl_2 , PhIF_2 ^[58], $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ (PIFA)^[30,160] ou $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, (PIDA)^[30]), un mélange de sels Ag^+ et Au^{3+} ^[161] et l'acide chloroperbenzoïque^[162] conduit majoritairement au dimère simplement lié. Lors d'une oxydation chimique ou électrochimique, il a été démontré que la position de couplage (*méso-méso*, *méso- β* , β - β) entre deux unités porphyriniques dépend de la nature du métal incorporé au sein du macrocycle^[25]. L'oxydation électrochimique s'avère être une méthode alternative intéressante bien que les rares travaux publiés présentent des rendements inférieurs à ceux obtenus par voie chimique (<50%)^[139].

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'influence de la nature du métal **M** (Mg, Ni et Zn) sur la réactivité des radicaux cations **1-M^{•+}** en présence ou absence de nucléophile. Ainsi, cette partie concernera l'optimisation des conditions expérimentales d'électrosynthèse permettant d'obtenir le dimère porphyrinique **2-Zn**. Par ailleurs, un mécanisme réactionnel conduisant à la formation du dimère, étayé par des études voltammétriques et par la simulation des courbes correspondantes, sera proposé.

2. Synthèse et caractérisation du modèle 1-Zn et de ses dérivés

2.1. Synthèse en série de Zn

La 5,15-ditolyl-10-phénylporphyrine **1-Zn** est synthétisée en reproduisant un protocole déjà décrit (Schéma IV-43)^[34]. Ainsi, la condensation d'un excès de pyrrole sur le paraformaldéhyde en présence de chlorure d'indium comme acide de Lewis mène au dipyrrométhane. L'ajout du *p*-tolualdéhyde au dipyrrométhane en présence de TFA conduit à la formation de la 5,15-ditolylporphyrine qui est ensuite métallée par l'acétate de zinc. Finalement, l'utilisation d'un excès de PhLi, permet après traitement d'introduire le groupement phényle en position *méso*^[162].

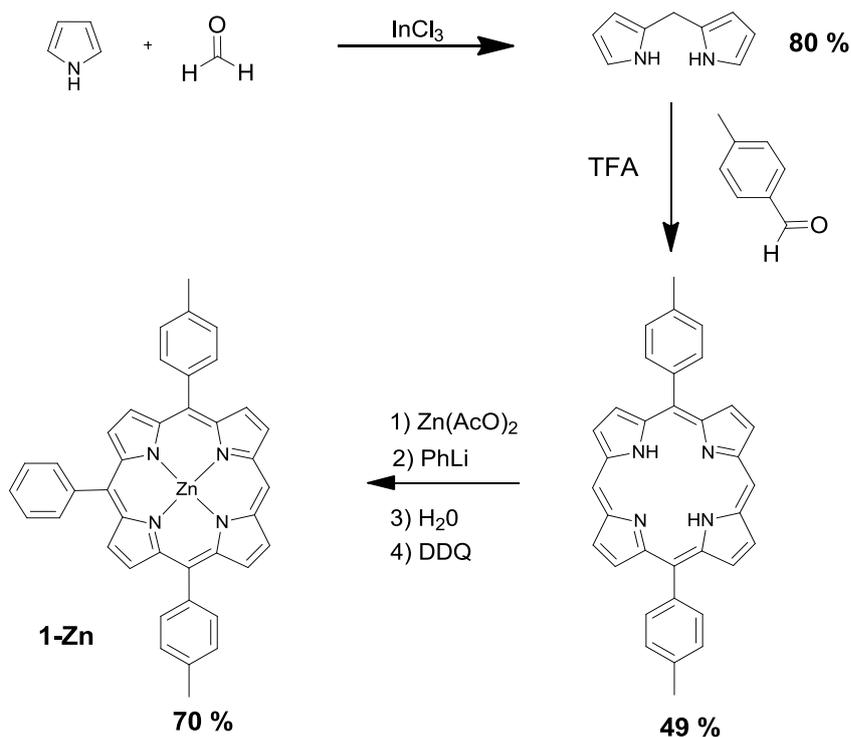


Schéma IV-1

1-Zn est donc une porphyrine tri-substituée en position *méso*, ne possédant qu'une seule position *méso* libre réactive, laissant prévoir la formation du dimère **2-Zn** par oxydation chimique ou électrochimique (Schéma IV-2).

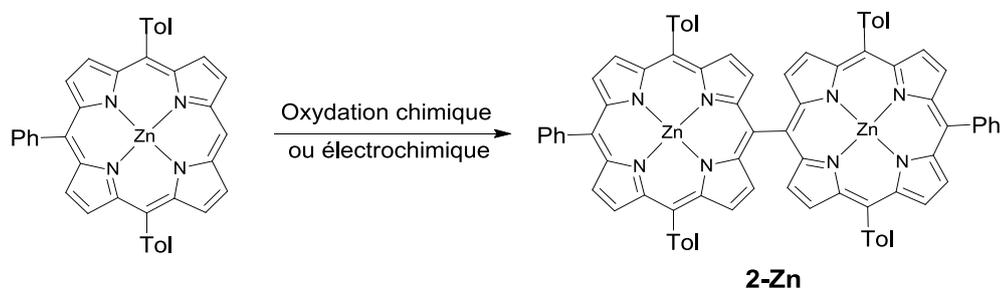


Schéma IV-2

2.2. Synthèse de porphyrines de nickel et de magnésium

La porphyrine de zinc **1-Zn** est préalablement démétallée par un mélange acétone/HCl (4/1 v/v) puis la porphyrine tétra-protonée est ensuite neutralisée par une solution saturée d'acétate de sodium, pour conduire à la formation de **1-H₂** (Schéma IV-3).

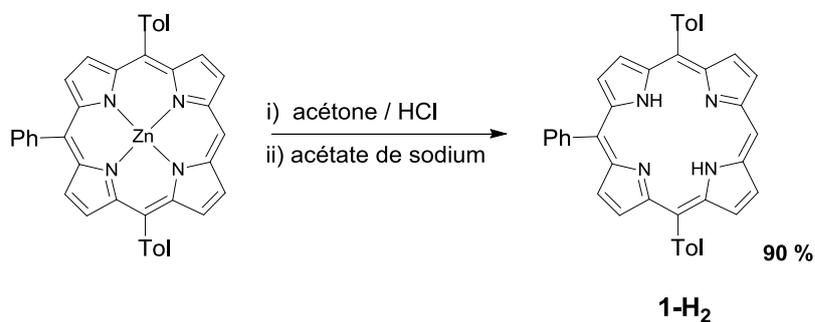


Schéma IV-3

Le complexe de nickel(II) **1-Ni** est obtenu par métallation de **1-H₂** par un excès d'acétate de nickel dans le DMF au reflux (Schéma IV-4). Le complexe de magnésium **1-Mg** est synthétisé par addition d'un large excès de bromure de magnésium en présence de triéthylamine sur **1-H₂** (Schéma IV-4).

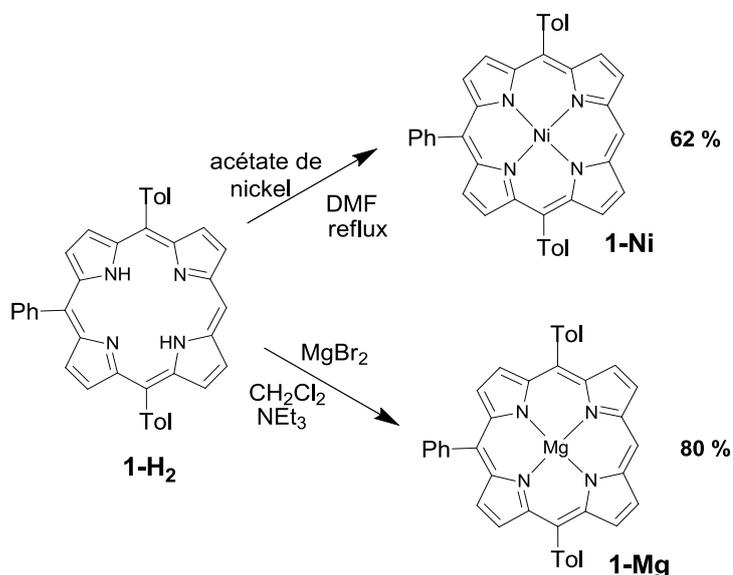
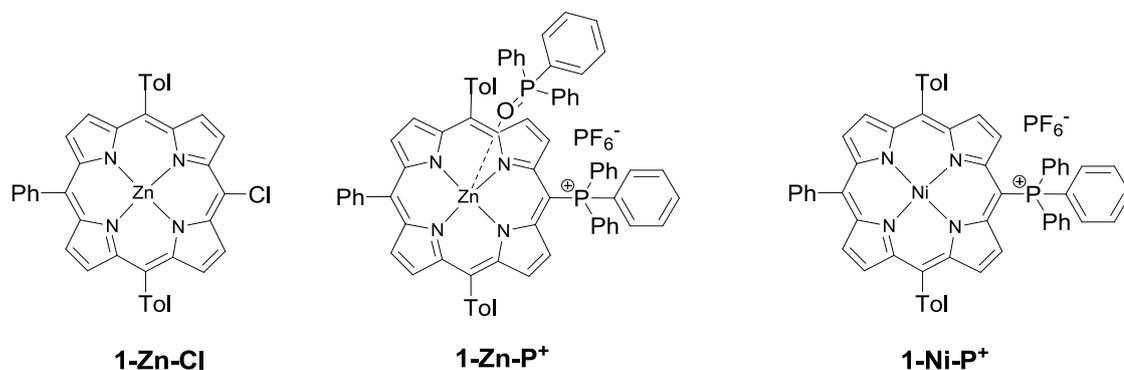


Schéma IV-4

L'oxydation électrochimique exhaustive des métalloporphyrines **1-Zn**, **1-Ni** et **1-Mg** au premier stade d'oxydation, seules ou en présence de nucléophiles, conduit à la formation de certains produits présentés sur le schéma IV-5. Les conditions expérimentales nécessaires à leur synthèse seront détaillées dans la suite de ce chapitre.



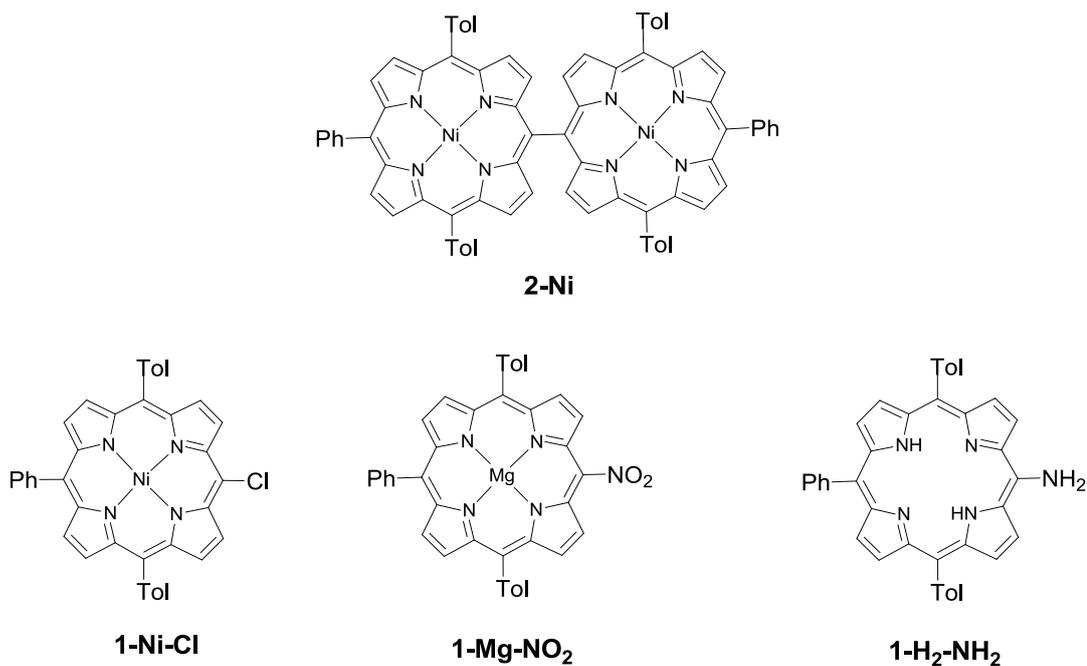


Schéma IV-5

2.3. Caractérisations spectroscopiques et cristallographiques

2.3.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visibles des composés (**1-Zn**, **2-Zn**, **1-Zn-P⁺**, **1-Zn-Cl**, **1-Ni**, **2-Ni**, **1-Ni-Cl**, **1-Ni-P⁺**, **1-Mg**, **1-Mg-NO₂**, **1-H₂-NH₂** et **1-H₂**) ont été réalisés dans le dichlorométhane. Ceux du monomère **1-Zn** et du dimère **2-Zn** sont présentés sur la figure IV-1.

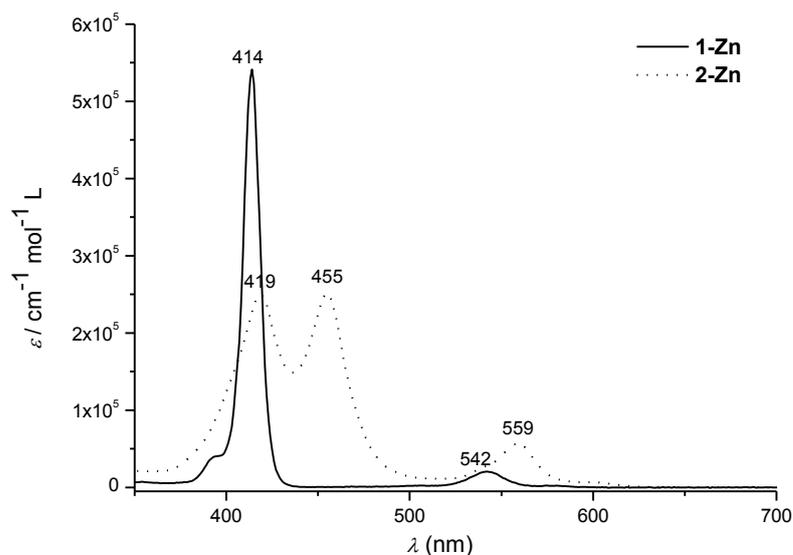


Figure IV-1 Spectres d'absorption UV-visible de **1-Zn** et **2-Zn** dans le CH_2Cl_2

Les composés (**1-Zn**, **1-Zn-P⁺**, **1-Zn-Cl**, **1-Ni**, **1-Ni-Cl**, **1-Ni-P⁺**, **1-Mg**, **1-Mg-NO₂**, **1-H₂-NH₂** et **1-H₂**) présentent le spectre type des porphyrines, composé d'une bande de Soret et de plusieurs bandes Q de moindre intensité. Les composés substitués par un groupement électroattracteur subissent un déplacement bathochrome de la bande de Soret par rapport à la porphyrine tri-substituée initiale. De façon prévisible, les spectres des composés **1-H₂** et **1-H₂-NH₂** révèlent la présence de quatre bandes Q, caractéristique des porphyrines base libre. Les spectres d'absorption UV-visible des dimères *méso-méso* **2-Zn** et **2-Ni** se caractérisent par un dédoublement de la bande de Soret. Les écarts de 36 et 32 nm entre les deux bandes de Soret de **2-Zn** et **2-Ni** respectivement, sont caractéristiques d'une connexion *méso-méso*^[144] (écart compris entre 31 et 40 nm) (Tableau IV-1).

Composés	Soret (λ en nm)		Q (λ en nm)			
	S1	S2	Q1	Q2	Q3	Q4
1-Zn	414		542			
2-Zn	419	455	559			
1-Zn-P⁺	432		567	608		
1-Zn-Cl	423		555	598		
1-Ni	408		522			
2-Ni	414	446	536			
1-Ni-Cl	416		531			
1-Ni-P⁺	429		561	605		
1-Mg	420		558	595		
1-Mg-NO₂	426		565	619		
1-H₂-NH₂	425		542	580	622	686
1-H₂	413		509	544	583	639

Tableau IV-1 Bandes caractéristiques des spectres UV-visible des dérivés de la porphyrine 1

2.3.2. Caractérisation par spectroscopie RMN

Les données relatives aux composés dérivant de la porphyrine tri-substituée sont rassemblées dans le tableau IV-2.

En accord avec la symétrie de **1-Zn** (C_{2h}), le spectre RMN 1H présente un singulet à 10,21 ppm correspondant au proton *méso* et 4 doublets situés entre 9,39 et 8,96 ppm correspondant aux protons β -pyrroliques (H_d , H_e , H_i , H_j sur la figure IV-2) Les signaux correspondant aux protons des fragments phényle et tolyle apparaissent entre 8,23 et 7,60 ppm. L'attribution complète du spectre a été réalisée grâce aux techniques de RMN bidimensionnelles (COSY et NOESY).

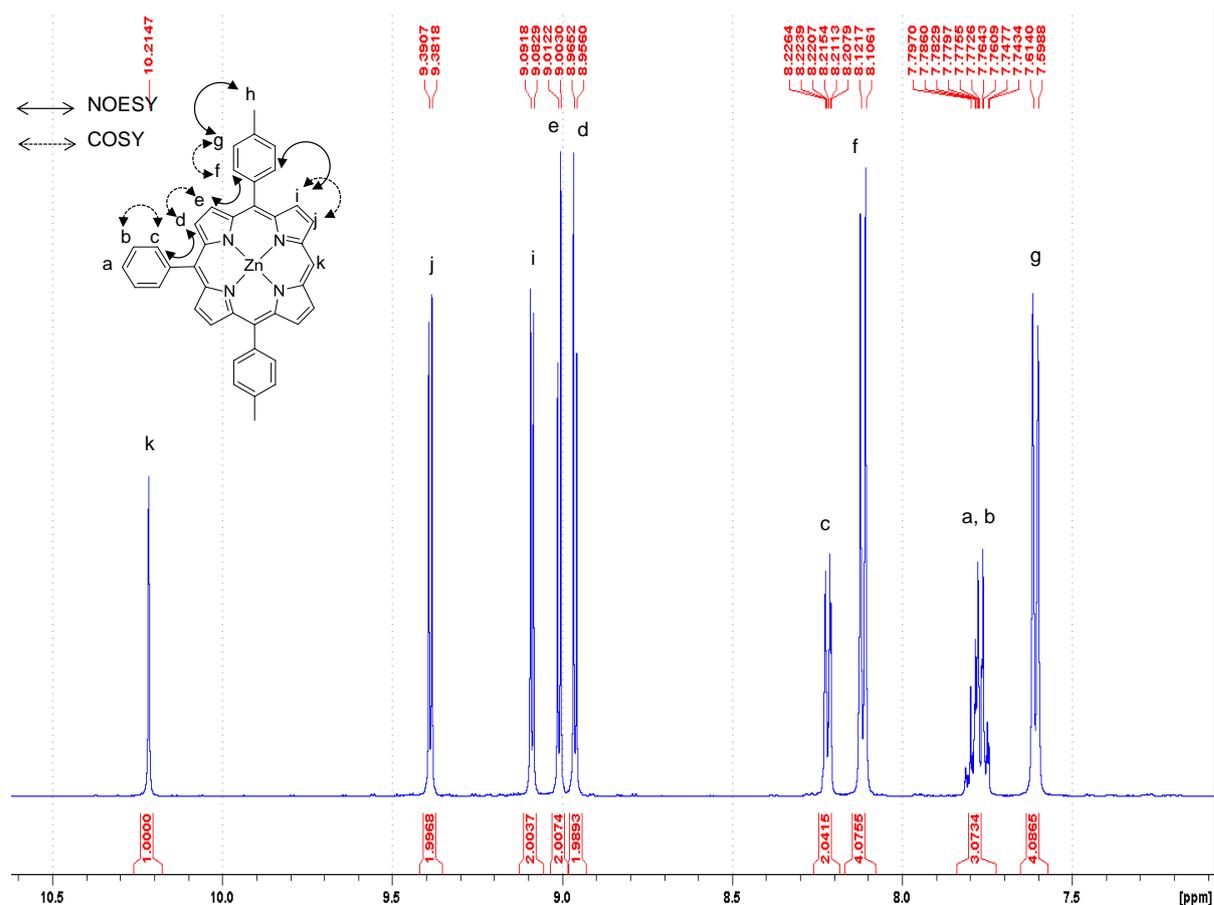


Figure IV-2 Spectre partiel RMN ^1H (500 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) de **1-Zn**

5 taches de corrélation sont observées sur le spectre RMN COSY permettant d'identifier les groupes de protons voisins (couplage 3J). Ainsi, les protons β -pyrroliques se répartissent en deux groupes comportant, d'une part H_i et H_j et, d'autre part, H_e et H_d (Figure IV-2). Pour les fragments tolyle, H_g est couplé avec H_f , et également avec H_h . Pour les fragments phényle, H_b est couplé avec H_c . La RMN NOESY est une technique qui met en évidence le couplage magnétique à travers l'espace de protons faiblement distants. Dans le cas présent, elle permet d'attribuer définitivement les signaux avec notamment une tache de corrélation entre le proton *méso* H_k et le proton β -pyrrolique H_j et entre le proton β -pyrrolique H_i et le proton du fragment tolyle H_f .

Le spectre RMN du dimère **2-Zn** (Figure IV-3) est relativement différent de celui du monomère **1-Zn**. Ainsi, le singulet attribué au proton *méso* disparaît en accord avec l'établissement de la nouvelle liaison $\text{C}_{\text{méso}}-\text{C}_{\text{méso}}$ entre les deux unités porphyriniques.

L'attribution complète de ce spectre a également été effectuée en utilisant des techniques RMN ^1H bidimensionnelle (COSY et NOESY). En particulier, deux taches de corrélations sont observées sur le spectre NOESY entre H_d et H_c et également entre H_e et H_f . Comparativement à **1-Zn**, le doublet des protons β -pyrroliques H_i et H_j est fortement blindé passant de 9,09 à 8,53 ppm et de 9,39 à 8,01 ppm, respectivement. Remarquons que l'effet du blindage est plus accentué pour H_j . La conformation orthogonale de l'unité porphyrinique voisine explique ce fort blindage de H_i et H_j qui pointent directement dans le cône d'anisotropie du macrocycle.

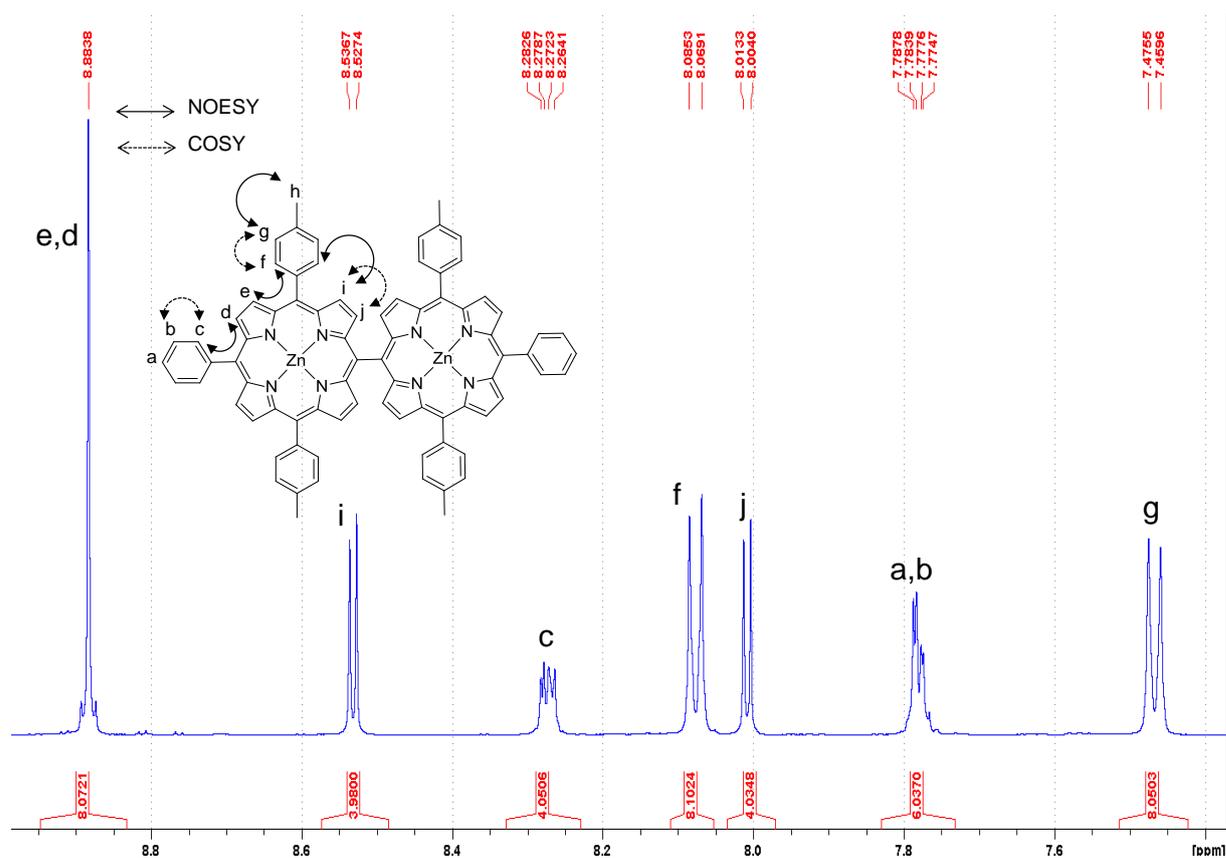


Figure IV-3 Spectre partiel RMN ^1H (500 MHz, 298 K, THF deutéré) de **2-Zn**

Sur le spectre RMN ^1H de **1-Zn-P⁺** (Figure IV-4), la présence de 4 doublets β -pyrroliques entre 8,7 et 8,2 ppm ainsi que la disparition du signal correspondant au proton *méso* confirme la fonctionnalisation de la porphyrine en position *méso*. De plus, l'intégration globale des signaux situés dans la zone des groupements phényle/tolyle (entre 8 et 7,4 ppm,

28 H au total) est également en accord avec le produit de substitution. Considérant maintenant la présence du triphénylphosphonium, les protons H_i et H_j sont plus blindés que H_e et H_d, les premiers pointant vers l'intérieur du cône d'anisotropie des phényles. Trois multiplets localisés entre 7,3 et 5,3 ppm, sont attribués à l'oxyde de triphénylphosphine coordonnée sur l'atome de zinc(II) de la porphyrine. La coordination de l'oxyde de phosphine sera confirmée grâce à l'analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal de **1-Zn-P⁺** (Partie 2.3.3.).

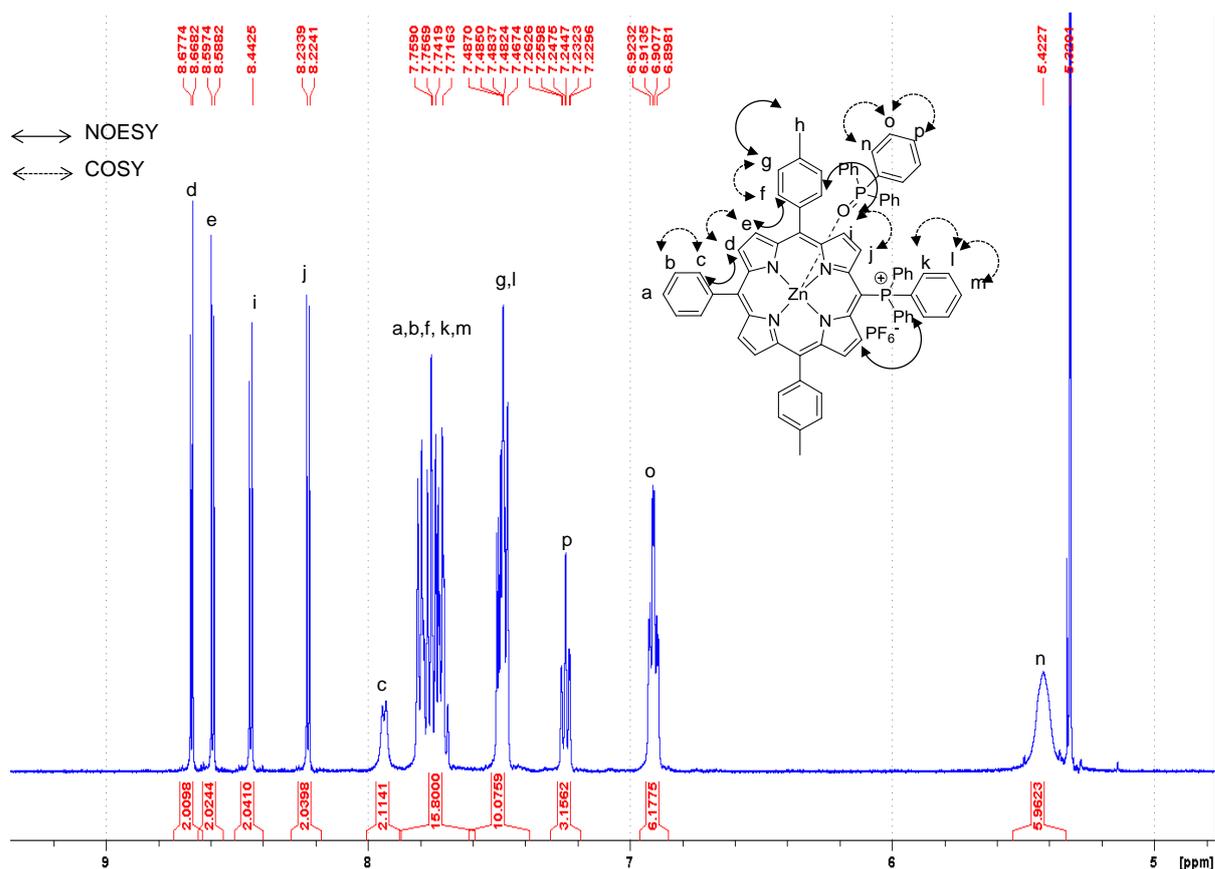


Figure IV-4 Spectre partiel RMN ¹H (300 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) de **1-Zn-P⁺**

L'allure du spectre RMN ¹H de **1-Ni-P⁺** (Tableau IV-2), réalisée dans le CD₂Cl₂, est relativement similaire à celle de **1-Zn-P⁺** et les déplacements chimiques des différents groupes caractéristiques sont très voisins (Tableau IV-2). Cependant, aucune molécule d'oxyde de phosphine n'est décelée sur le centre Ni(II), ce qui révèle être par conséquent une particularité du zinc (II) plus oxophile et généralement coordonné.

Le spectre RMN du proton ^1H de **1-Ni-Cl** est très similaire de celui du monomère **1-Ni** (Tableau IV-2). La seule variation sensible de déplacement correspond au signal β -pyrrolique H_j situé à proximité de l'atome de chlore dont le signal est très déblindé (9,49 ppm) contrairement à son homologue voisin du proton *méso* sur **1-Ni** qui est localisé à 9,17 ppm.

Les spectres de **1-Mg-NO₂** et de **1-Mg** sont très ressemblants, si l'on excepte le proton *méso* exclusivement présent sur ce dernier. Il faut noter que bien que le groupement NO_2 soit connu pour son effet électroattracteur, les protons H_j situés à proximité n'apparaissent pas fortement déblindés (9,25 ppm) comparativement à ceux de **1-Mg** (9,35 ppm) (Tableau IV-2).

Sur le spectre RMN ^1H de **1-H₂-NH₂** (Figure IV-5), les protons NH pyrrolique sont blindés (-0,78 ppm) et apparaissent sous la forme d'un singulet large. Par ailleurs, le singulet large observé à 5,81 ppm et intégrant pour 2 H correspond aux protons NH_2 . Les quatre doublets β -pyrroliques sont blindés de manière significative par rapport à ceux de **1-H₂** puisqu'ils sont situés entre 8,63 et 8,38 ppm contre 9,38 et 8,87 ppm pour **1-H₂** ce qui atteste du caractère électrodonneur de la fonction amine. En particulier, une tache de corrélation entre H_j et NH_2 est observée en NOESY.

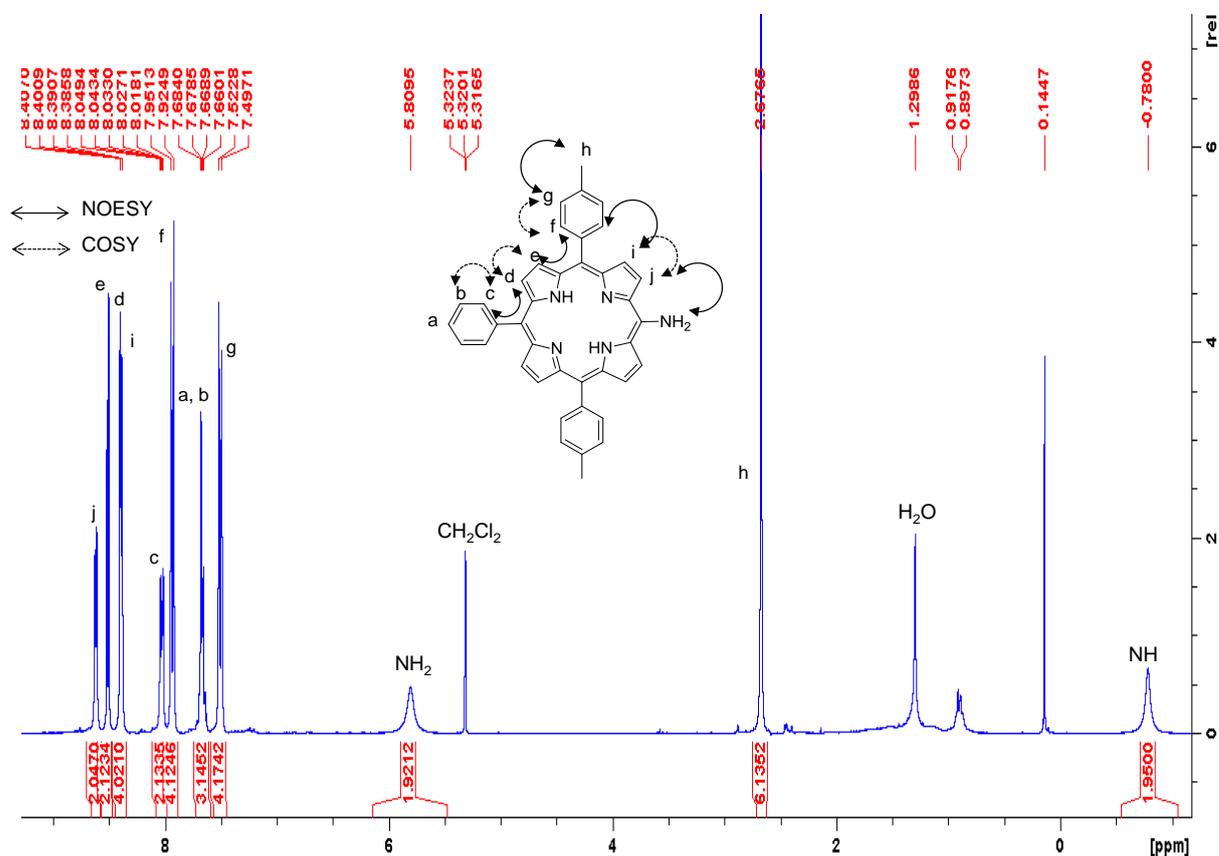


Figure IV-5 Spectre RMN ^1H (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) de **1-H₂-NH₂**

	Déplacements chimiques (ppm)															
	<i>β</i> -pyrrolique				<i>méso</i>	Tolyle			Phényle						NH	NH ₂
	H _d	H _e	H _i	H _j	H	H _f	H _g	H _h	H _a	H _b	H _c	H _k	H _l	H _m	H	H
1-Zn	8,96	9,01	9,09	9,39	10,21	8,11	7,61	2,73	7,74	7,74	8,21					
									-	-	-					
									7,80	7,80	8,23					
2-Zn	8,88	8,88	8,53	8,01		8,08	7,47	2,59	7,76	7,76	8,26					
									-	-	-					
									7,80	7,80	8,29					
1-Zn-P⁺	8,67	8,59	8,45	8,23		7,68	7,46	2,64	7,68	7,68	7,93	7,68	7,46	7,68		
						-	-		-	-	-	-	-	-		
						7,82	7,52		7,82	7,82	7,95	7,82	7,52	7,82		
1-Zn-Cl	8,79	8,84	8,94	9,68		8,07	7,62	2,70	7,74	7,74	8,15					
									-	-	-					
									7,83	7,83	8,19					
1-Ni	8,77	8,82	8,92	9,17	9,88	7,93	7,53	2,67	7,66	7,66	8,01					
									-	-	-					
									7,76	7,76	8,05					
2-Ni	8,81	8,81	8,56	8,03		7,91	7,44	2,57	7,68	7,68	8,07					
									-	-	-					
									7,80	7,80	8,15					
1-Ni-Cl	8,69	8,72	8,82	9,49		7,87	7,51	2,65	7,64	7,64	7,96					
									-	-	-					
									7,74	7,74	8,00					
1-Ni-P⁺	8,67	8,57	8,43	8,21		7,71	7,45	2,58	7,71	7,71	7,94	7,71	7,71	7,71		
						-	-		-	-	-	-	-	-		
						7,86			7,86	7,86	7,97	7,86	7,86	7,86		
1-Mg	8,88	8,93	9,03	9,35	10,19	8,12	7,59	2,73	7,71	7,71	8,20					
									-	-	-					
									7,79	7,79	8,23					
1-Mg-NO₂	8,82	8,82	8,98	9,25		8,08	7,59	2,72	7,71	7,71	8,16					
									-	-	-					
									7,81	7,81	8,20					
1-H₂-NH₂	8,40	8,51	8,39	8,62		7,94	7,51	2,68	7,62	7,62	8,02				-	
									-	-	-				0,78	5,81
									7,71	7,71	8,05					
1-H₂	8,87	8,93	9,05	9,38	10,25	8,13	7,62	2,73	7,73	7,73	8,20				-	
									-	-	-				3,04	
									7,84	7,84	8,23					

Tableau IV-1 Récapitulatif des données RMN ¹H des dérivés de la porphyrine 1

2.3.3. Cristallographie

Au cours de ce travail, nous avons obtenu les structures cristallographiques du monomère **1-Zn**, du dimère **2-Zn** et **1-Zn-P⁺**. Les cristaux du monomère **1-Zn** et **1-Zn-P⁺** ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution concentrée de porphyrine dans le CH₂Cl₂. Le dimère de zinc **2-Zn** a été également cristallisé par évaporation lente d'une

solution de ce composé dans CD_3COCD_3 ^[163]. Il faut noter que seuls six dimères *méso-méso* ont été décrits dans la littérature^[164-168].

Les représentations tridimensionnelles des molécules sont représentées sur les figures ci-dessous.

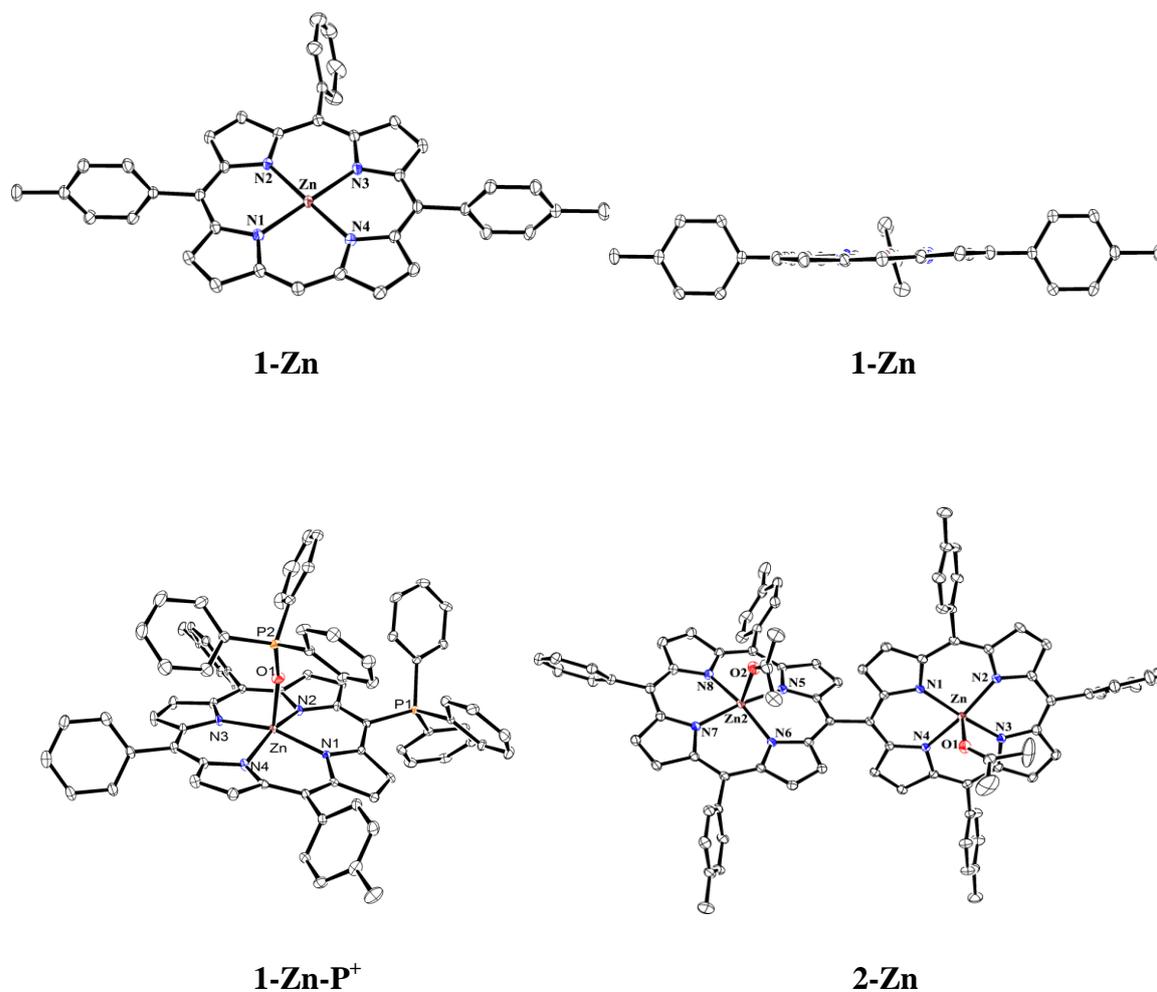


Figure IV-6 Représentations tridimensionnelles de **1-Zn**, **1-Zn-P⁺** et **2-Zn**. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

La comparaison des structures de **1-Zn**, **2-Zn** et **1-Zn-P⁺** (données sélectionnées indiquées dans le tableau IV-3), révèle que contrairement à **1-Zn**, **2-Zn** et **1-Zn-P⁺** présentent un ou plusieurs ligands axiaux coordonnés sur l'atome de zinc (deux molécules d'acétone deutérée sur **2-Zn**; une molécule d'oxyde de triphénylphosphine sur **1-Zn-P⁺**). Ainsi, dans le

cas du dimère **2-Zn**, les longueurs $d(\text{Zn1-O1}) = 2,2113(34) \text{ \AA}$ et $d(\text{Zn2-O2}) = 2,1823(24) \text{ \AA}$ sont très similaires à celles mesurées dans le cas d'un dimère *méso-méso* possédant deux molécules de méthanol coordonnées par le zinc ($d(\text{Zn-O}) = 2,248$ et $2,297 \text{ \AA}$)^[168]. Dans le cas de **1-Zn-P⁺**, la liaison Zn-oxyde de phosphine ($d(\text{Zn-O}) = 2,011(4) \text{ \AA}$) est comparativement plus courte, témoignant d'une interaction plus forte^[169-170]. Dans le cas de **1-Zn**, le cycle porphyrinique contenant le zinc est plan (distance Zn au plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote égale à $0,0100(15) \text{ \AA}$). En revanche, la coordination de CD_3COCD_3 et de l'oxyde de phosphine aux atomes de zinc du dimère **2-Zn** et de **1-Zn-P⁺**, respectivement, induit une distorsion du macrocycle, les atomes de zinc étant clairement positionnés hors du plan moyen (distances des atomes de zinc au plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote égales à $0,268(1)$, $0,283(1) \text{ \AA}$ et $0,384 \text{ \AA}$, pour Zn1, Zn2 de **2-Zn** et pour **1-Zn-P⁺**, respectivement). Par ailleurs, les distances Zn-N sont plus longues pour **2-Zn** et **1-Zn-P⁺** que pour **1-Zn** (**2-Zn** : $2,045(2) \leq d(\text{Zn-N}) \leq 2,075(2) \text{ \AA}$; **1-Zn-P⁺** : $2,068(3) \leq d(\text{Zn-N}) \leq 2,092(3)$; **1-Zn** : $2,034(3) \leq d(\text{Zn-N}) \leq 2,039(3) \text{ \AA}$). L'angle de torsion entre les groupements tolyle/phényle et le plan moyen du macrocycle porphyrinique semble dépendre de la présence ou non de ligands axiaux. Ainsi, dans le cas des fragments tolyle, cet angle est de $84,59(9)$ et $88,69(9)^\circ$ pour **1-Zn** contre $66,44(5)$ à $72,57(7)^\circ$, $55,30$ et $64,32^\circ$ pour **2-Zn** et **1-Zn-P⁺**, respectivement. Considérant maintenant les groupements phényle, cet angle vaut $76,23(12)^\circ$ pour **1-Zn** contre $56,70(9)$, $61,89(7)$ et $60,08^\circ$ pour **2-Zn** et **1-Zn-P⁺**, respectivement (Tableau IV-3). Les longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{méso}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ de **1-Zn** ($1,501(4) < d(\text{C}_{\text{méso}}\text{-C}_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,504(5) \text{ \AA}$), **2-Zn** ($1,494(3) < d(\text{C}_{\text{méso}}\text{-C}_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,503(3) \text{ \AA}$) et **1-Zn-P⁺** ($1,495(3) < d(\text{C}_{\text{méso}}\text{-C}_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,498(3) \text{ \AA}$) sont très similaires. L'angle de torsion (C1-C20-C21-C22) entre les deux macrocycles de **2-Zn** mesure $72,76(26)^\circ$ et est le plus petit décrit parmi les dimères *méso-méso* métallés au zinc. De plus, la distance intramoléculaire métal-métal a une valeur de $8,3037(4) \text{ \AA}$, la plus courte rapportée pour cette famille de molécules.

	1-Zn	2-Zn	1-Zn-P⁺
coordination de Zinc(II)	Tétracoordiné	pentacoordiné	pentacoordiné
$d(\text{Zn-O})$ (Å)	-	2,2113(34) / 2,1823(24)	2,011(4)
$d(\text{Zn-plan moyen})$ (Å)	0,0100(15)	0,268(1) / 0,283(1)	0,0384
$d(\text{Zn-N})$ (Å)	2,034(3) < d < 2,039(3)	2,045(2) < d < 2,075(2)	2,068(3) < d < 2,092(3)
Angles de torsion Ph (°)	76,23(12)	56,70(9) / 61,89(7)	60,08
Angles de torsion Tol (°)	84,59(9) / 88,69(9)	69,10(5) / 72,57(5) 66,44(5) / 72,23(6)	55,30 / 64,32
$d(\text{C}_{\text{méso}}-\text{C}_{\text{Ph ou Tol}})$ (Å)	1,501(4) < d < 1,504(5)	1,494(3) < d < 1,503(3)	1,495(3) < d < 1,498(3)
$d(\text{C}_{\text{méso}}-\text{C}_{\text{méso}})$ (Å)	-	1,507(3)	
Angles de torsion "méso-méso" (°)	-	72,76(26)°	

Tableau IV-2 Paramètres structuraux sélectionnés pour **1-Zn**, **1-Zn-P⁺** et **2-Zn**

Les structures de **1-Ni**, **1-Ni-Cl** et **1-Ni-P⁺**, résolues par diffraction aux rayons X, sont obtenues à partir de monocristaux synthétisés par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution de ces composés dans le CH₂Cl₂ (Figure IV-7).

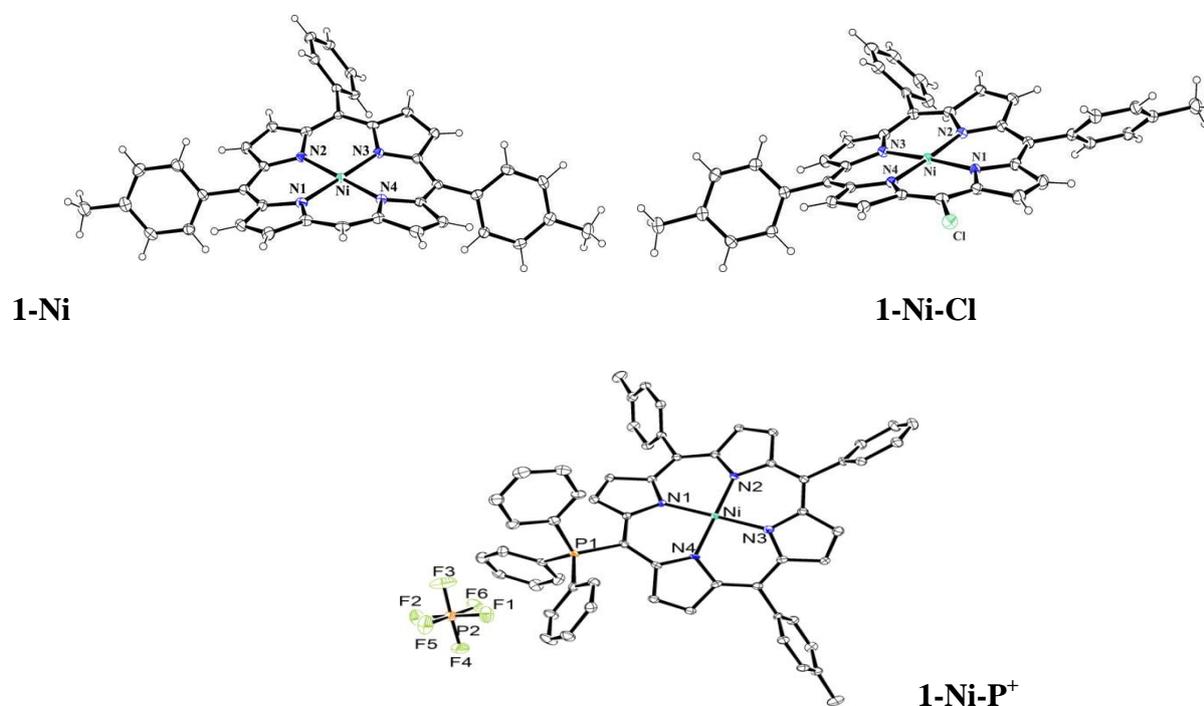


Figure IV-7 Représentations tridimensionnelles de **1-Ni**, **1-Ni-Cl** et **1-Ni-P⁺**. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Contrairement aux structures cristallographiques de **1-Zn-P⁺** et **2-Zn**, les atomes de nickel ne sont pas coordonnés par un ligand axial, comme généralement observé dans la littérature. Dans le cas de **1-Ni** et **1-Ni-Cl**, les cycles porphyriniques contenant les atomes de nickel sont légèrement déformés (distances du nickel au plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote égales à 0,018 et 0,013 Å, respectivement). L'encombrement stérique du fragment triphénylphosphonium dans **1-Ni-P⁺** conduit à une distorsion importante du macrocycle, en forme de selle de cheval, et l'atome de nickel est clairement positionné hors du plan moyen constitué par les quatre atomes d'azote ($d(\text{Ni-plan moyen}) = 0,038 \text{ \AA}$). Par ailleurs, les distances Ni-N sont plus longues pour **1-Ni-Cl** et **1-Ni** que pour **1-Ni-P⁺** ($1,947(1) \leq d(\text{Ni-N}) \leq 1,957(1)$, $1,936(1) \leq d(\text{Ni-N}) \leq 1,942(1)$ et $(1,906(1) \leq d(\text{Ni-N}) \leq 1,918(1) \text{ \AA}$, respectivement). L'angle de torsion entre les groupements tolyle et le plan du macrocycle est sensiblement plus faible, en moyenne, pour **1-Ni-Cl**. Ainsi, il est de 57,39 et 55,66° pour **1-Ni-Cl** contre 62,36 et 72,96°, 55,75° et 72,94° pour **1-Ni** et **1-Ni-P⁺**, respectivement. Considérant maintenant le groupement phényle, il vaut 58,59° pour **1-Ni** contre 58,15° pour **1-Ni-Cl** et 60,39° pour **1-Ni-P⁺** (Tableau IV-4). Les longueurs de liaisons $C_{\text{méso}}-C_{\text{ipso}}$ dans **1-Ni** ($1,479 < d(C_{\text{méso}}-C_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,500 \text{ \AA}$), **1-Ni-Cl** ($1,493 < d(C_{\text{méso}}-C_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,504 \text{ \AA}$) et **1-Ni-P⁺** ($1,500 < d(C_{\text{méso}}-C_{\text{tolyle ou phényle}}) < 1,508(1) \text{ \AA}$) sont similaires.

	1-Ni	1-Ni-Cl	1-Ni-P⁺
$d(\text{Ni-plan moyen})$ (Å)	0,018	0,013	0,038
$d(\text{Ni-N})$ (Å)	$1,947 < d < 1,957$	$1,936 < d < 1,942$	$1,906 < d < 1,918$
Angles de torsion Ph (°)	58,59	58,15	54,29
Angles de torsion Tol (°)	62,36 / 72,96	57,39 / 55,66	55,75 / 72,94
$d(C_{\text{méso}}-C_{\text{Ph ou Tol}})$ (Å)	$1,479 < d < 1,500$	$1,493 < d < 1,504$	$1,500 < d < 1,508$

Tableau IV-3 Paramètres structuraux sélectionnés pour **1-Ni**, **1-Ni-Cl** et **1-Ni-P⁺**

Des monocristaux de **1-Mg-NO₂**, analysables par diffraction aux rayons X, ont été obtenus par diffusion lente de *n*-hexane dans une solution concentrée de porphyrine dans le dichlorométhane.

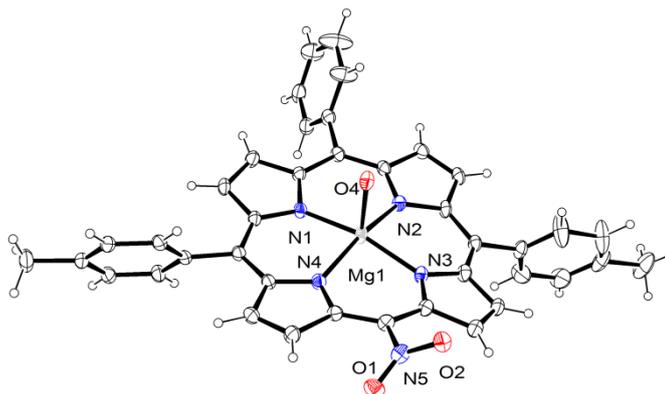


Figure IV-32 Représentation tridimensionnelle de **1-Mg-NO₂**. Les ellipsoïdes sont représentés au seuil de probabilité de 50 %.

Même si le facteur de résolution R n'est que de 12 %, des informations structurales importantes ont pu être relevées. Ainsi, une molécule d'eau est coordonnée sur le cation magnésium provoquant son déplacement au-dessus du plan moyen ($d(\text{Mg}-\text{plan moyen}) = 0,363 \text{ \AA}$). La distance $d(\text{Mg}-\text{O})$ est égale à $2,045(1) \text{ \AA}$ et les distances $d(\text{Mg}-\text{N})$ sont comprises entre $2,063(1)$ et $2,090(1) \text{ \AA}$. L'angle de torsion des fragments tolyle est de $66,11$ et $61,99^\circ$, et de $87,15^\circ$ dans le cas du fragment phényle. Les longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{méso}}-\text{C}_{\text{ipso}}$ sont comprises entre $1,485$ et $1,503 \text{ \AA}$.

3. Réactivité anodique du monomère

3.1. Analyse voltammétrique

Précisons que dans ce chapitre, toutes les valeurs de potentiels seront référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Les voltammogrammes de **1-Zn** (Figure IV-9) obtenus par voltammétrie cyclique (V.C.) et stationnaire (V.S.) en milieu $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v) à $0,1 \text{ M TEAPF}_6$ présentent deux oxydations mono-électroniques réversibles, attribuée respectivement à la formation du radical cation (O1/R1, $E_{1/2} = 0,72 \text{ V}$) et du dication (O2/R2, $E_{1/2} = 1,15 \text{ V}$). Une seule réduction, attribuée au radical anion, est observée. La deuxième réduction de la porphyrine est

masquée par la réduction du solvant. Ce comportement redox est équivalent à celui des métalloporphyrines comportant un métal non électroactif^[171].

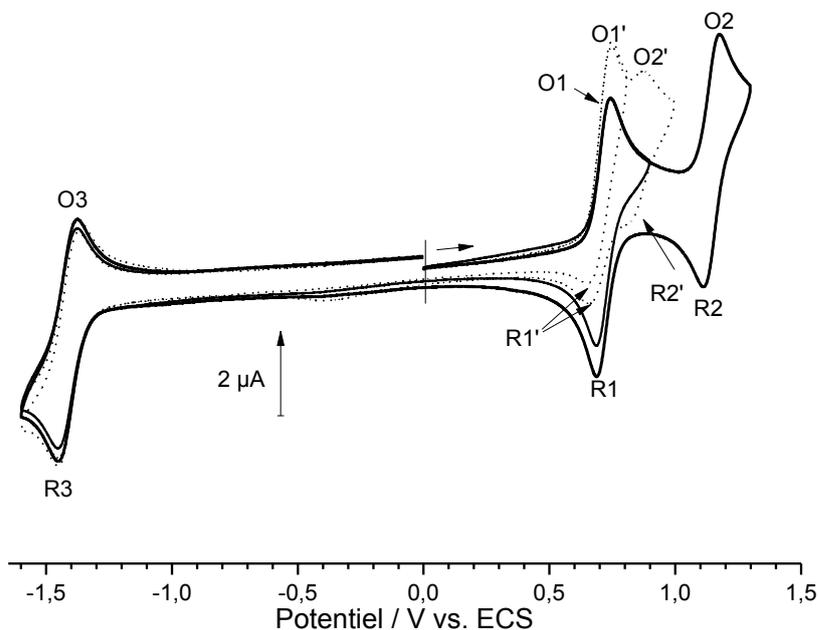


Figure IV-9 Voltammogrammes cycliques de **1-Zn** sans (trais pleins) et avec (trais pointillés) 10 équ. de 2,6-lutidine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v) ; $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆ ; électrode de travail : platine ; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante)

L'ajout d'une base encombrée non nucléophile, la 2,6-lutidine, induit des changements importants sur le voltammogramme de **1-Zn** (Figure IV-9). En effet, l'ajout de 10 équ. de 2,6-lutidine a pour effet de rendre la première étape d'oxydation initialement mono-électronique et réversible, irréversible. Lors du balayage aller, le courant augmente d'un facteur 1,35 au niveau de la première oxydation (O1') et un deuxième pic (O2') à 0,88 V apparaît. Lorsque le potentiel est inversé à un potentiel intermédiaire entre O1' et O2' (environ 0,90 V), un pic de réduction (R1') est observé à un potentiel moins positif ($E_p(\text{R1}') = 0,65$ V) que celui correspondant au monomère sans base ($E_p(\text{R1}) = 0,69$ V). Par ailleurs, lorsque le potentiel d'inversion est situé après le pic O2', un nouveau pic de réduction R2' apparaît à 0,81 V. Le caractère irréversible du premier pic d'oxydation en présence de base rend compte de l'instabilité et de la réactivité du radical cation. Comme nous le verrons par la suite, ces modifications du voltammogramme, induites par l'addition de la base, témoignent de

l'apparition à l'électrode du dimère **2-Zn**. Ainsi, la vitesse de formation de **2-Zn** augmente fortement en présence de base.

Ainsi, le voltammogramme de **2-Zn**, reproduit sur la figure IV-10, présente les mêmes systèmes réversibles O1'/R1' et O2'/R2'. Ces deux oxydations correspondent à la formation successive du radical cation puis du bis radical cation^[32,159-160]. L'écart entre les potentiels O1' et O2' est de 155 mV, en accord avec une communication électronique forte entre les deux centres rédox porphyriniques^[32,167]. En effet, la valeur théorique de $\Delta E_{1/2}$ pour deux entités rédox liés à la même molécule, sans interaction et chimiquement équivalents est de 35,6 mV^[172-173]. Enfin, notons sur le voltammogramme la présence d'un troisième pic d'oxydation irréversible intense à $E_p(O3'-O4') = 1,28$ V, correspondant probablement à la seconde oxydation simultanée des deux unités porphyriniques (bis-dication).

Pour une direction initialement négative du balayage des potentiels, le voltammogramme cyclique du dimère **2-Zn** montre l'apparition de deux pics de réductions réversibles mono-électroniques à $E_{1/2}(R6') = -1,40$ et $E_{1/2}(R7') = -1,485$ V/ECS, respectivement, témoignant de la formation à l'électrode du radical anion, puis du bis radical anion. Précisons que l'ajout de la base (2,6-lutidine) dans la solution de dimère **2-Zn** ne change pas l'allure du voltammogramme cyclique contrairement au cas du monomère **1-Zn** : les espèces radical cation et bis radical cation apparaissent stables, du moins à l'échelle de la voltammétrie cyclique.

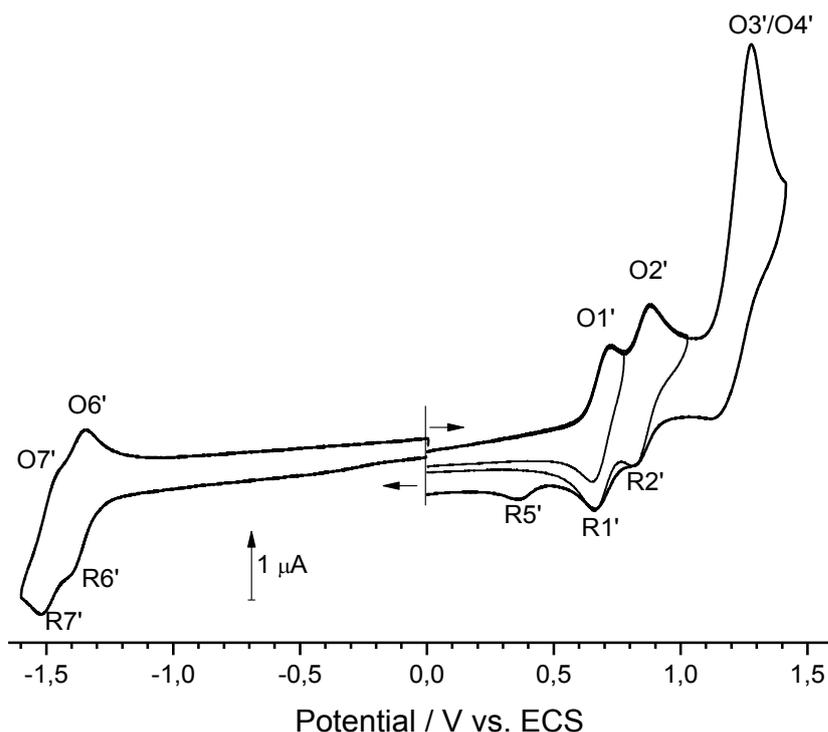


Figure IV-10 Voltammogrammes cycliques de **2-Zn** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v) ; $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante)

3.2. Electrosynthèse et accès sélectif au dimère en série Zn

L'électrolyte support TEAPF₆ a été choisi car il est facilement éliminé par extraction en phase aqueuse^[53]. Dans un premier temps, l'électrosynthèse est effectuée dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v). En effet, le dichlorométhane seul ne permet pas d'atteindre la concentration nécessaire de TEAPF₆ (0,1 M) et **1-Zn** est insuffisamment soluble dans l'acétonitrile seul.

Les paramètres expérimentaux ont été optimisés dans le but d'améliorer la sélectivité de formation du dimère **2-Zn** (Tableau IV-5). Ainsi, la nature du solvant, la configuration de la cellule (anode et cathode dans le même compartiment (« 2 compartiments ») ou dans deux compartiments séparés (« 3 compartiments »)), l'addition de 2,6-lutidine et la charge électrique transférée ont été ajustées pour atteindre une meilleure sélectivité.

N°	Conditions expérimentales ¹			1 ^{ère} étape: oxydation		2 nd étape: réduction		Distribution des produits ⁴			
	Solvant	Nombre de compartiments ²	Présence de base ³	E_{app} (V/ECS)	F par mole de 1-Zn	E_{app} (V/ECS)	F par mole de 1-Zn	1-Zn	1-H₂	1-Zn-Cl	2-Zn
1	DCM/ACN	3	non	0,75	1,50	0,00	0,56	-	26%	4%	70%
2	DCM/ACN	3	oui	0,75	1,50	0,00	0,49	-	-	5%	95%
3	DCM/ACN	2	oui	0,75	1,74	0,00	0,17	8%	-	3%	89%
4	DCM/ACN	2	oui	0,75	2,50	0,00	0,54	-	-	9%	91%
5	DCM/ACN	2	non	0,75	2,50	0,00	0,57	-	6%	9%	85%
6	DMF	2	oui	0,85	2,50	0,00	0,11	-	-	-	>95%

¹Conditions communes à toutes les expériences : quantité initiale de **1-Zn** ($m = 4,8$ mg, $c = 5,0 \times 10^{-4}$ M)

²Anode (Pt) et cathode (Pt) séparées ou dans le même compartiment principal. ³ 10 éq. de 2,6-lutidine vs. **1-Zn**. ⁴

La distribution des produits a été calculée sur le spectre RMN ¹H de la solution du brut réactionnel par intégration des signaux caractéristiques de **1-Zn**, **1-H₂**, **1-Zn-Cl** et **2-Zn**. La précision de ces mesures est estimée à ± 2 %.

Tableau IV-4 Distribution des produits en fonction des paramètres expérimentaux lors de l'électrolyse de **1-Zn**

L'électrosynthèse est effectuée dans un premier temps en imposant un potentiel de $E_{app} = 0,75$ V/ECS afin de consommer le monomère en totalité. Ensuite, un potentiel de 0,00 V/ECS est appliqué, l'anode et la cathode étant dans des compartiments séparés, de façon à réduire les radicaux cations éventuellement formés au cours de la première phase d'électrolyse. Dans ces conditions, l'analyse par RMN ¹H des bruts réactionnels après électrolyse a permis de détecter la présence du monomère **1-Zn**, de son analogue démétaillé **1-H₂**, d'un dérivé chloré inattendu **1-Zn-Cl** et du dimère *méso-méso* **2-Zn**. **1-Zn-Cl** a pu être formellement identifié grâce à une synthèse chimique indépendante de ce dérivé. Ainsi, **1-Zn** est chloré en position *méso* par un excès de *N*-chlorosuccinimide (4,98 éq.). **1-Zn-Cl** est obtenue avec un rendement de 82 %.

Lorsque l'oxydation de **1-Zn** est effectuée dans le mélange CH₂Cl₂/CH₃CN, les doublets β -pyrroliques caractéristiques du produit chloré sont systématiquement observés sur le spectre RMN ¹H. L'intégration de ces signaux permet d'estimer la proportion relative de **1-Zn-Cl** ; celle-ci est comprise entre 3 et 9 % (expériences 1 à 5 ; tableau IV-5). Le mécanisme de formation du produit chloré est difficile à élucider. La seule source possible de chlore est le dichlorométhane. Mais l'intermédiaire réactionnel porphyrinique reste à ce jour non identifié et la nature homolytique ou hétérolytique de la réaction n'est pas arrêtée. Il faut noter qu'une réaction de chloration similaire a été précédemment décrite par Shi et Liebeskind lors du

couplage oxydant d'une porphyrine base libre 5,10,15-trisubstituée traitée par la DDQ [59]. Bien que les auteurs suggèrent que du chlore radicalaire soit impliqué dans la réaction, sa source (CH₂Cl₂ et/ou DDQ) n'est pas déterminée.

Concernant l'expérience n°1 (électrolyse sans base), **2-Zn** est obtenu avec un rendement de 70 %. Le monomère démétallé **1-H₂** et le dérivé chloré **1-Zn-Cl** sont également générés avec des rendements respectifs de 26 et de 4 %. L'augmentation progressive de l'acidité du milieu réactionnel due à la libération des protons lors de la réaction de couplage entre deux unités porphyriniques permet d'expliquer la formation de **1-H₂** par démétallation de **1-Zn**. Ainsi, ce dernier joue le rôle de base. Le potentiel de première oxydation de la base libre **1-H₂** est bien supérieur à celui de **1-Zn**, de telle sorte que **1-H₂** n'est pas oxydable au potentiel appliqué lors de l'électrolyse et ne peut donc pas conduire à la formation d'un dimère. Ce résultat pourrait expliquer les rendements relativement faibles obtenus lors de l'électrosynthèse de dimères *méso-méso*^[139], telle que rapportée dans la littérature. Il est intéressant de noter qu'aucune démétallation du dimère *méso-méso* **2-Zn** n'est observée sur les spectres RMN et Maldi-Tof. Ce résultat tend à prouver que le dimère **2-Zn** est moins sensible à la présence d'acide que le monomère de départ **1-Zn**. La démétallation de **1-Zn** est totalement supprimée par addition de 10 éq. de 2,6-lutidine (expérience n°2, Tableau IV-5) justifiant ainsi son rôle de base. Dans ce cas, le dimère **2-Zn** est obtenu avec un très bon rendement de 95 % bien qu'environ 5 % de produit chloré est encore observé. A notre connaissance, le couplage de porphyrines n'a jamais été réalisé en présence de base. Au contraire, les conditions basiques ont été décrites comme étant néfastes à la réaction de couplage oxydant^[174-175].

L'électrolyse réalisée dans les conditions de l'expérience n°1 a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Pendant la première étape d'oxydation, l'intensité de la bande Q du monomère **1-Zn** ($\lambda_{\max} = 549$ nm) diminue au profit d'une nouvelle bande à $\lambda_{\max} = 566$ nm. Au cours de l'électrolyse, une bande d'absorption très large apparaît entre 600 et 900 nm^[136-138], pouvant être associé à la formation de radicaux cations porphyriniques. En effet, étant donné le potentiel imposé ($E_{\text{app}} = 0,75$ V/ECS), le dimère **2-Zn** nouvellement formé est à son tour oxydé pour former le radical cation **2-Zn⁺**. Cette hypothèse est confirmée par voltammétrie sur électrode tournante car le voltammogramme de la solution après électrolyse met en évidence les vagues caractéristiques du radical cation dérivé du dimère ($E_{1/2, O_2} = 0,845$ et $E_{1/2, R_1} = 0,69$ V/ECS). La formation majoritaire de **2-Zn⁺** à la fin de l'électrolyse justifie pleinement la deuxième étape de réduction à 0,00 V/ECS permettant de

régénérer **2-Zn** sous sa forme neutre. Il faut souligner que les charges mesurées par intégration du courant pendant les deux électrolyses sont en accord avec la stœchiométrie des électrons échangés dans les réactions transformant le monomère **1-Zn** en radical cation **2-Zn⁺**, mais également lors de la réduction du radical cation **2-Zn⁺** en dimère neutre **2-Zn**.

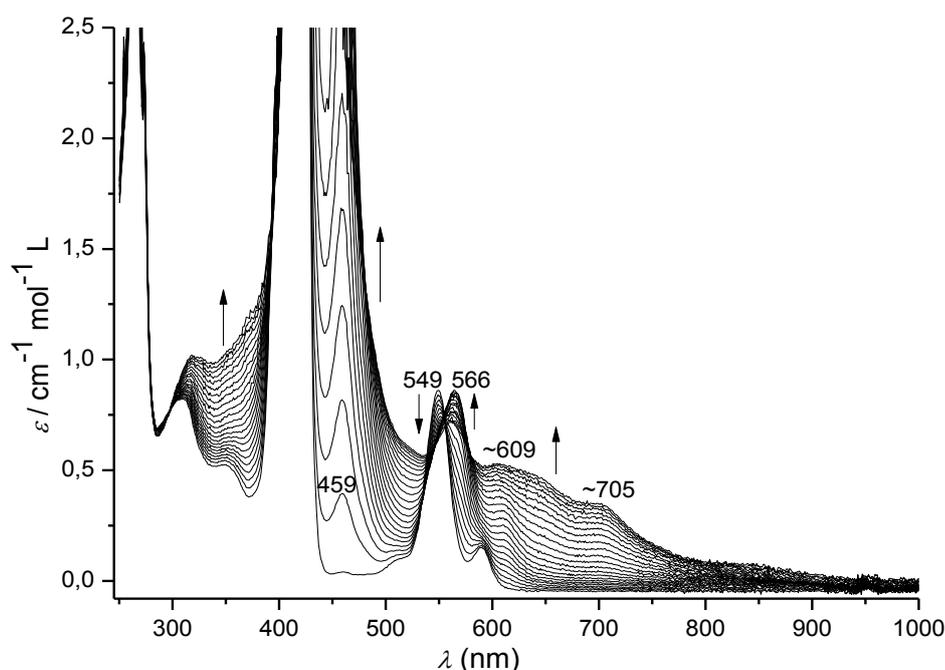


Figure IV-11 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **1-Zn** au cours de l'électrolyse ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{\text{app}} = 0,75$ V; charge transférée : 2,5 Faradays par mole de **1-Zn** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

L'influence de la configuration de la cellule (compartiment unique, c'est-à-dire que l'anode et la cathode sont dans le même compartiment, ou en compartiments séparés, l'anode et la cathode n'étant pas dans le même compartiment) sur la sélectivité de la réaction de formation de **2-Zn** a également été testée. Les expériences 3 à 6 ont été réalisées en compartiment unique car cette méthode permet d'atteindre des courants plus importants lors de l'électrolyse et donc des temps de réaction plus courts, grâce à une chute ohmique moins importante. Après optimisation (expériences 3 et 4), nous avons trouvé que 2,5 faradays étaient nécessaires pour totalement consommer le monomère de départ. Dans ces conditions, et après l'étape de réduction nécessaire précédemment décrite, le dimère **2-Zn** est généré avec un bon rendement (91 %) bien qu'il soit toujours accompagné par le produit chloré **1-Zn-Cl**

(9 %). Dans le cas d'une cellule non compartimentée, les protons libérés au cours de la formation de la liaison C_{méso}-C_{méso} peuvent être potentiellement réduits à la cathode. Ainsi, il serait possible d'éviter l'utilisation de la 2,6-lutidine. L'électrolyse a donc été réalisée dans les conditions de l'expérience 4, mais sans base (expérience 5). Dans ce cas, **2-Zn** est obtenu avec un rendement de 85 %. Les produits **1-H₂** (6 %) et **1-Zn-Cl** (9 %) sont également observés dans le brut réactionnel. Il faut souligner que la proportion de porphyrine base libre **1-H₂** a bien diminué lorsque la configuration de la cellule est un compartiment unique, comparativement à celle observée dans le cas de compartiments séparés (26 %). Cependant, dans le but d'empêcher totalement la démétallation de **1-Zn**, l'expérience suivante (expérience 6) a été conduite en présence de base. Afin d'éviter la formation systématique du sous-produit chloré, un solvant non chloré, le DMF, a été choisi car il permet une bonne solubilité de **1-Zn**. Dans ces conditions, le dimère est formé avec un rendement RMN supérieur à 95 %. Par ailleurs, aucun produit chloré n'est détecté. Cette méthode s'applique efficacement à une plus grande échelle (20,5 mg de **1-Zn**, C = 1,02.10⁻³ M). Après purification sur colonne d'alumine, **2-Zn** est isolé avec un rendement de 93,5 %.

3.3. Mécanisme de la réaction de couplage

Comme déjà indiqué en introduction de ce chapitre, le choix de **1-Zn** comme objet d'étude dérivait de la difficulté à appréhender le mécanisme complexe d'électro-polymérisation ou -oligomérisation de la porphine de magnésium. La limitation à un site réactif engendrant un seul et unique couplage C-C offrait l'opportunité d'en approcher le mécanisme intime.

La réaction globale reliant **1-Zn** au dimère simplement lié **2-Zn** et faisant intervenir une base exogène s'écrit selon :



Schéma IV-6

Comme telle, elle implique le transfert de 2 électrons, de 2 protons et la formation de la liaison C-C, le séquençage de ces étapes étant à résoudre. S'inspirant directement de la somme de travaux publiés sur la polymérisation du pyrrole et du thiophène^[176-177], trois chemins réactionnels plausibles sont proposés et reproduits sur le schéma IV-7 :

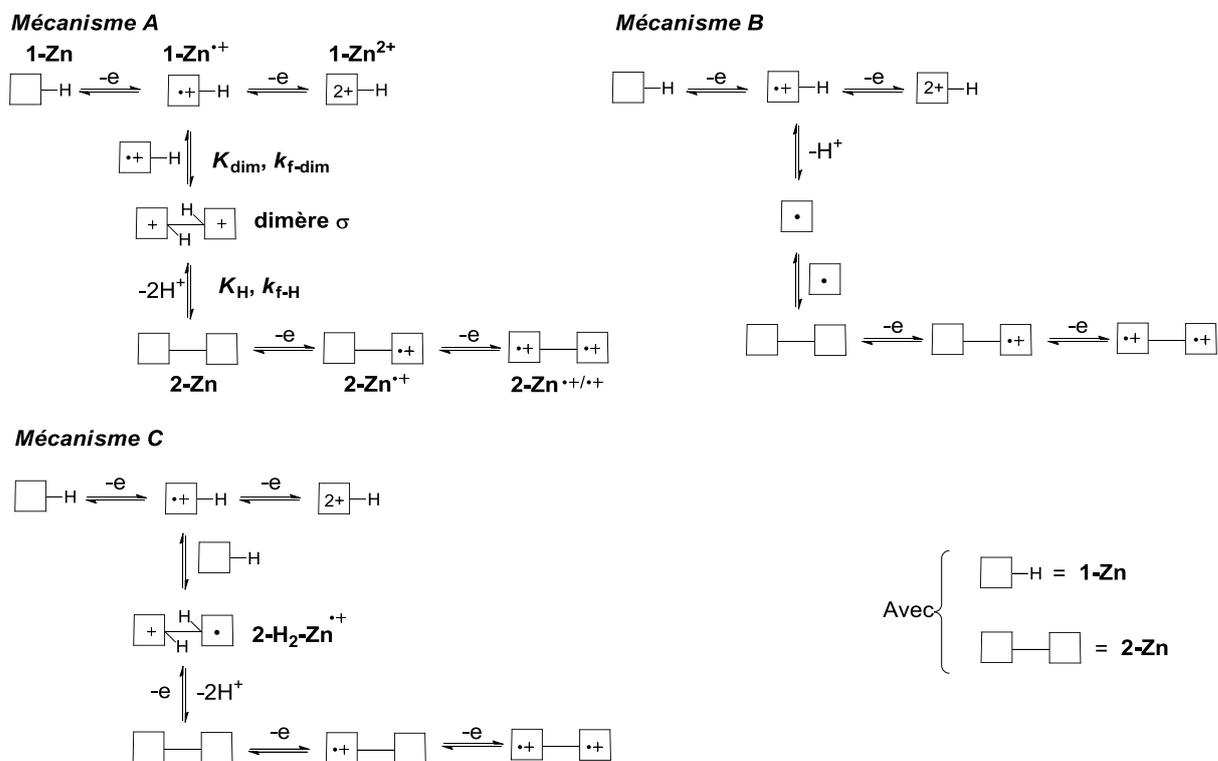


Schéma IV-7 Mécanismes envisagés pour la formation du dimère *méso-méso* 2-Zn

Dans les trois propositions, la réaction est initiée par transfert d'un électron de la molécule initiale vers l'électrode, l'existence du radical cation $\text{1-Zn}^{+\cdot}$ comme premier intermédiaire étant clairement établie. En effet, en l'absence de base, après oxydation au premier stade, cette espèce est celle qui persiste à l'électrode en voltammétrie cyclique, pour une vitesse de balayage égale ou supérieure à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure IV-9).

Les trois mécanismes se différencient par la réactivité intrinsèque du radical cation telle qu'elle se manifeste à la 2^{ème} étape. Ainsi, dans les propositions A et C, intervient le couplage C-C, celui-ci pouvant être homo-couplage (couplage radical cation/radical cation) ou hétéro-couplage (couplage radical cation/substrat). Dans le premier cas (mécanisme A), l'espèce qui en résulte est appelée dimère σ et s'apparente à l'intermédiaire di-isoporphyrine proposé pour l'oxydation de la porphine de magnésium (Schéma II-7). Dans l'étape ultime, la

double déprotonation du dimère σ conduit au dimère simplement lié **2-Zn**. Pour le mécanisme C, à partir de l'adduit radical cationique, plusieurs voies d'accès à **2-Zn** sont envisageables selon l'ordre d'enlèvement des 2 protons et de l'électron restants.

Pour le mécanisme B, le radical cation **1-Zn^{•+}** subit une déprotonation pour donner le radical neutre **1-Zn[•]**, celui-ci étant apte à se dimériser facilement. De notre point de vue, cette possibilité de chemin réactionnel est peu probable, la déprotonation paraissant trop défavorable en énergie. Un certain nombre d'arguments semi-quantitatifs peuvent être considérés dans cette direction. Ainsi, pour que la déprotonation soit effective, le pKa du couple **1-Zn^{•+}/1-Zn[•]** relatif à la libération du proton *méso* devrait se situer au niveau du couple 2,6-lutidinium/2,6-lutidine (pKa = 4,46 dans le DMSO^[178]). La première donnée est indisponible, mais, peut être plus ou moins extrapolée à partir du niveau d'acidité du proton *méso* dans le composé neutre parent **1-Zn**. Pour ce dernier, le pKa n'est pas répertorié, mais est attendu dans la gamme caractéristique d'un groupement méthène inclus dans un cycle aromatique (Benzène : pKa = 43 (H₂O)). L'occurrence de la déprotonation de **1-Zn^{•+}** est donc conditionnée à un déplacement de pas moins de 38 unités du pKa lors de la transition de la porphyrine neutre au radical cation. Ce déplacement est d'autant moins prévisible que la conjugaison étendue à 16 atomes de carbone dans le cycle porphyrinique doit atténuer le caractère acide du proton *méso*.

Une étude par simulation numérique des courbes expérimentales de voltammétrie cyclique et tournante RDE a été entreprise sur la base des mécanismes A à C. Dans une telle démarche, le mécanisme peut être considéré comme plausible si une superposition acceptable des courbes expérimentales et recalculées est obtenue par ajustement des paramètres influents. Dans le cas présent, la simulation a été réalisée dans les conditions d'un excès de base (*vide supra*), en admettant comme variables la vitesse de balayage, les constantes de vitesse et d'équilibre.

Seul le mécanisme A nous a permis d'aboutir à un accord aux données expérimentales. Un échantillon de courbes représentatives est présenté en figure IV-12-13-14 et les valeurs ajustées des paramètres sont rassemblées dans le tableau IV-6. Dans le logiciel DIGISIM, les réactions élémentaires doivent être traitées comme des équilibres ; figurent dans le tableau IV-6, constantes d'équilibre, constantes de vitesse et potentiels standard. Les paramètres propres au transport des espèces par diffusion sont reportés en partie expérimentale.

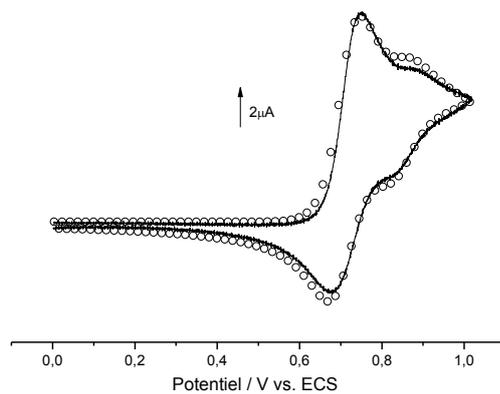


Figure IV-12 Voltammogrammes cycliques simulé (ligne pointillée) et expérimentale (ligne pleine) de **1-Zn** avec 10 éq. de 2,6-lutidine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\nu = 1$ V/s ; température ambiante)

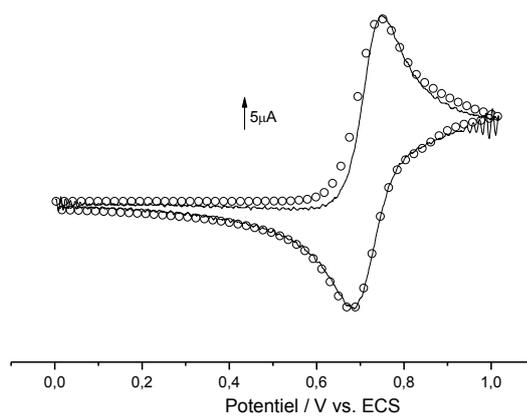


Figure IV-13 Voltammogrammes cycliques simulé (ligne pointillée) et expérimentale (ligne pleine) de **1-Zn** avec 10 éq. de 2,6-lutidine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $\nu = 10$ V/s ; température ambiante)

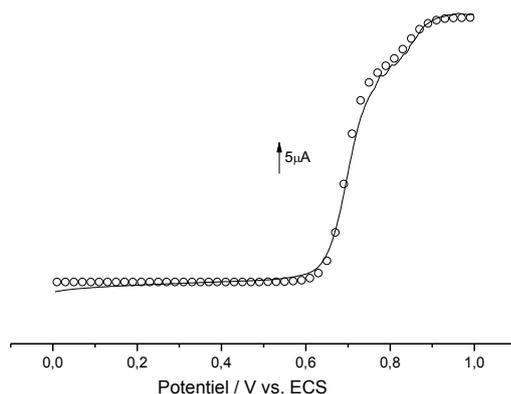


Figure IV-14 Voltammogrammes sur électrode tournante simulé (ligne pointillée) et expérimentale (ligne pleine) de **1-Zn** avec 10 éq. de 2,6-lutidine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $v = 10$ mV/s ; $\omega = 100$ rpm ; température ambiante)

Etapes	E° (V/ECS)	K	$k_{f\text{-dim.}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{f\text{-H}}$ (s^{-1})
1-Zn -e = 1-Zn⁺	0,715			
1-Zn⁺ + 1-Zn⁺ = σ-dimère		20	$7 \cdot 10^4$	
σ-dimère = 2-Zn		10^4		1100
2-Zn -e = 2-Zn⁺	0,69			
2-Zn⁺ -e = 2-Zn²⁺	0,85			

Tableau IV-5 Valeurs des paramètres influents obtenues par simulation des voltammogrammes cycliques

Il faut noter que le mécanisme A (reposant sur le couplage radical cation/radical cation) est également celui qui s'est imposé pour la polymérisation du pyrrole à l'issue d'un débat qui a traversé les années 90. C'est pourquoi il nous a semblé éclairant de comparer nos valeurs à celles équivalentes relevées pour le pyrrole et certains de ses dérivés.

Composé	$\text{Mon}^+ + \text{Mon}^+ \rightleftharpoons \text{DimH}_2^{2+}$		$\text{DimH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Dim} + 2 \text{H}^+$	
	K_{dim}	$K_{f\text{-dim}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	K_{dim}	$K_{f\text{-dim}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
thiophène	10^{11}	10^9	10^5	10^3
bithiophène	10^9	$10^7 - 10^8$	10^4	10^2
quaterthiophène	10^7	10^5	10^3	10^2

Tableau IV-6 Paramètres thermodynamiques et cinétiques du thiophène et de ses oligomères pour la séquence dimérisation/déprotonation^[179]

Ainsi, le mécanisme A s'applique, par exemple, au thiophène et à ses oligomères, pour lesquels les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la séquence dimérisation/déprotonation ont également été déterminées par simulation numérique (Tableau IV-7)^[179]. Il est intéressant de noter à partir des valeurs tabulées que, pour chacune des deux étapes, constantes d'équilibre (K) et de vitesse aller (k_f) diminuent lorsque la taille de l'oligomère croît. Cette réactivité amoindrie du radical cation et du dimère σ s'explique par un système conjugué qui s'étend avec l'élongation de la chaîne permettant ainsi une meilleure délocalisation de la charge^[180]. Il faut souligner que les mêmes tendances se retrouvent dans la famille du pyrrole avec des ordres de grandeur comparables pour K et k_f . A la lecture du tableau IV-7, il apparaît également que la déprotonation est moins favorisée que la dimérisation, en termes d'énergie comme de vitesse (K et k_f nettement inférieurs) ; par le fait, dans ces systèmes, cette étape est généralement reconnue comme étant cinétiquement déterminante^[181].

En ce qui concerne notre étude, en comparaison des séries du pyrrole et du thiophène, la dimérisation est nettement moins favorable : la valeur faible de K_{dim} (Tableau IV-6) est le signe d'un caractère réversible prononcé et c'est pourquoi, en l'absence de base, la réponse de **1-Zn** s'apparente à celle d'une métalloporphyrine non réactive. Par analogie avec les oligomères à longue chaîne mentionnés ci-dessus, la stabilité du radical cation trouve son origine dans la délocalisation de la charge à grande échelle, sur l'ensemble du macrocycle constitué des quatre unités pyrrole reliées par les ponts méthène. Dès lors, l'addition de la base a un rôle moteur sur la réaction : en forçant la déprotonation du radical cation, elle permet que l'équilibre de dimérisation soit totalement déplacé vers la droite.

Il est important de justifier pourquoi la simulation a été réalisée dans les conditions d'un excès de base. En fait, cette situation correspond à la définition la plus simple de la réaction globale. En effet, il a été montré lors des électrolyses (Tableau IV-5) qu'en l'absence de base la porphyrine **1-Zn** jouait elle-même le rôle de la base, ce qui se traduit par une nouvelle écriture de la réaction globale, avec comme fait majeur le déplacement de l'ion métallique central de **1-Zn**:



Schéma IV-8

Comme indiqué précédemment, en voltammétrie cyclique, à la vitesse de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cette réaction (2) ne se manifeste pas, puisqu'en absence de base, seul le radical cation $\mathbf{1}\text{-Zn}^{\bullet+}$ est observé après oxydation au premier stade (Figure IV-9). Cependant, nous avons expérimenté qu'à plus faible vitesse de balayage ($< 100 \text{ mV/s}$) le pic O2', caractéristique de l'oxydation au deuxième stade du dimère $\mathbf{2}\text{-Zn}$, commence d'être observé, dénotant une faible participation de la réaction 2.

3.4. Modulation de la réactivité en série Ni

3.4.1. Analyse voltammétrique

Les voltammogrammes de $\mathbf{1}\text{-Ni}$, obtenus par voltammétrie cyclique (Figure IV-15) et stationnaire en milieu CH_2Cl_2 à $0,1 \text{ M TBAPF}_6$ présentent deux oxydations mono-électroniques réversibles, conduisant respectivement au radical cation (O1/R1, $E_{1/2} = 1,01 \text{ V/ECS}$) et au dication (O2/R2, $E_{1/2} = 1,45 \text{ V/ECS}$). Ce résultat est en accord avec celui obtenu avec la Ni(II)TPP qui s'oxyde dans les mêmes conditions en deux étapes mono-électroniques et réversibles à $1,01$ et $1,31 \text{ V/ECS}$ ^[182].

De nombreux travaux concernant l'électrochimie des porphyrines de nickel ont montré que des paramètres tels que la coordination axiale d'un ligand, la nature du solvant, l'électrolyte support employé et la température peuvent modifier le site du transfert électronique que cela soit en oxydation ou en réduction. Ainsi, par exemple, le radical cation Ni(II)TPP^{•+}, formé à température ambiante par oxydation mono-électronique de Ni(II)TPP dans un solvant non coordonnant est converti en $[\text{Ni(III)TPP(L)}_2]^+$ après l'addition d'un solvant coordonnant comme le THF, la pyridine, le benzonitrile ou l'acétonitrile^[183-184].

De fait, dans le cas de $\mathbf{1}\text{-Ni}$, l'incorporation d'acétonitrile dans le milieu induit des changements importants sur le voltammogramme de $\mathbf{1}\text{-Ni}$. Ainsi, l'ajout de 20% en volume d'acétonitrile dans la solution de CH_2Cl_2 a pour effet de rendre la première étape d'oxydation initialement mono-électronique et réversible, irréversible. Lors du balayage aller, le courant augmente d'un facteur de $1,56$ au niveau de la première oxydation (O1', $E_{\text{pa}} = 1,03 \text{ V/ECS}$). Cette évolution révèle probablement une oxydation simultanée centrée à la fois sur le Ni(II) (oxydation en Ni(III)) et sur le ligand porphyrinique (oxydation en radical cation)^[185]. A ce stade, l'espèce formée serait donc $[\mathbf{1}\text{-Ni(III)}]^{2+}$, espèce dicationique. Un deuxième pic (O2')

d'oxydation réversible mono-électronique apparaît à 1,25 V/ECS^[185]. Un pic cathodique (R4') est observé vers 0,70 V/ECS au balayage retour. Ces deux pics (O2' et R4') pourraient correspondre respectivement à l'oxydation et à la réduction de la di-isoporphyrine diprotonée (dimère σ) formée par attaque nucléophile de la porphyrine neutre sur la position *méso* du dication $[1-Ni(III)]^{2+}$, formé au premier stade. En effet, les potentiels de O2' et R4' sont conformes à une espèce de type isoporphyrine^[52,106,186-187].

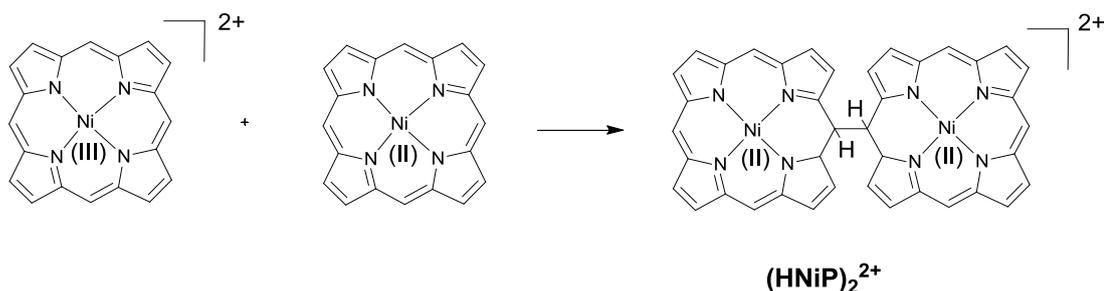


Schéma IV-9

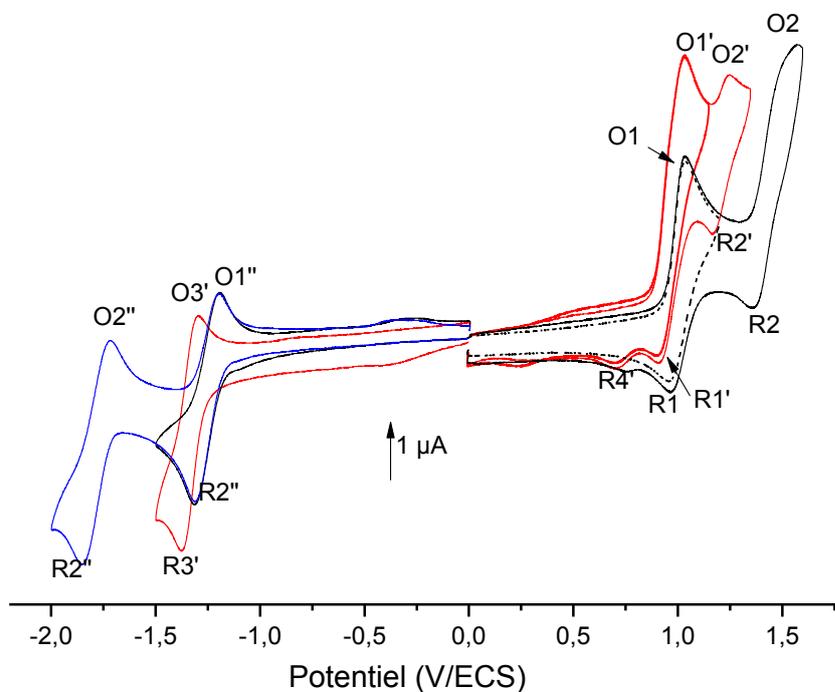


Figure IV-15 Voltammogrammes cycliques de **1-Ni** (CH_2Cl_2/CH_3CN (4/1 v/v) (en rouge), CH_2Cl_2 (en noir), THF (en bleu); $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TBAPF₆; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm, électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $v = 100$ mV/s ; température ambiante)

3.4.2. Electrosynthèse et caractérisation

Dans le but de produire le dimère de nickel et à l'image de la réaction de dimérisation du monomère **1-Zn**, l'électrolyse de 20,1 mg de **1-Ni** à 0,95 V/ECS en compartiment unique, est menée en milieu CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v) contenant 0,1 M de TEAPF₆ comme électrolyte support. Le nickel est réputé comme étant plus difficile à démétaller mais pour prévenir tout risque de démétallation, 10 éq. de 2,6-lutidine sont ajoutés préalablement à l'électrolyse.

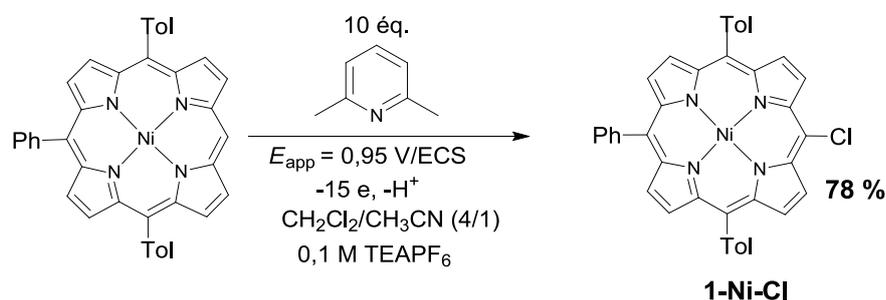


Schéma IV-10

L'avancement de la réaction est suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible réalisée à température ambiante (Figure IV-16). La bande de Soret subit un déplacement bathochrome et une nouvelle bande Q apparaît à 531 nm au détriment de celle située à 520 nm. Par ailleurs, la présence de deux points isobestiques à 498 et 526 nm témoigne d'une transformation simple du réactif initial en un autre produit bien défini.

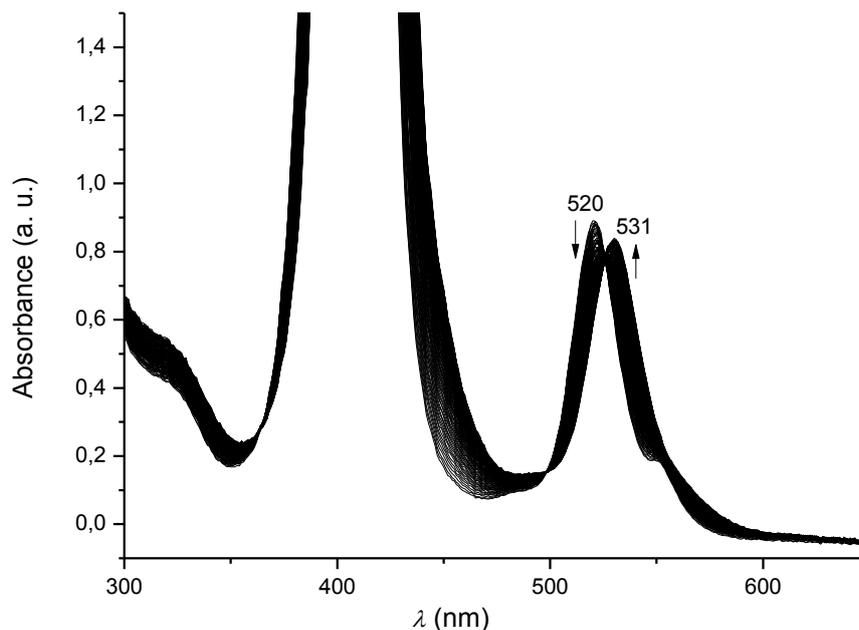


Figure IV-16 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **1-Ni** au cours de l'électrolyse ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v), $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TEAPF₆, électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; $E_{\text{app}} = 0,95$ V ; charge transférée : 15,0 Faradays par mole de **1-Ni** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

Contrairement à nos attentes initiales, ce produit s'est révélé être le dérivé monochloré en position *méso*, **1-Ni-Cl**, à l'exclusion de la molécule pressentie, le dimère **2-Ni**. L'absence totale de ce dernier a été démontrée par une synthèse indépendante qui nous a permis d'en obtenir les caractéristiques spectroscopiques. Celles-ci ne se retrouvent en rien dans le produit d'électrolyse. L'identification de **2-Ni** est basée sur l'analyse par spectrométrie de masse Multi-Tof qui fournit un pic moléculaire $m/z = 1242,23$ en plein accord avec la formulation proposée.

La preuve ultime de la formation de **1-Ni-Cl** a été fournie par l'analyse par diffraction aux rayons X sur monocristaux (Figure IV-7, partie 2.3.3.).

Pour expliquer la formation du produit chloré, une étude approfondie a été menée sur l'influence des conditions d'électrolyse sur la sélectivité de la réaction. Lorsque l'électrolyse s'opère en compartiments séparés, mais dans les mêmes conditions de solvant que précédemment ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v)), un mélange de produits difficilement identifiables est obtenu. La nature du solvant est également un paramètre important. En compartiment unique, l'utilisation de solvants non chlorés coordinants comme le THF ou le DMF ne permet

pas non plus d'obtenir de produit bien défini. Dès lors, le solvant chloré et le compartiment unique nous sont apparus comme simultanément nécessaires à l'obtention sélective de **1-Ni-Cl**, ce qui nous a conduit à envisager la possibilité d'interférence de la réaction du dichlorométhane à la cathode.

Selon Savéant et coll.^[188], la réduction mono-électronique d'une porphyrine de Ni(II) réalisée dans le DMF, le benzonitrile et le 1,2-dichloroéthane conduit à la réduction du métal (Ni(II) en Ni(I)) plutôt que celle du macrocycle porphyrinique (radical anion). La réactivité de cette espèce a été exploitée dans le cas de la réduction électrocatalytique de CH₃I^[189-190], produisant des ions iodures et des radicaux méthyle (Schéma IV-11). Le cycle catalytique débute par la formation du nickel Ni(I) puis, par un mécanisme en sphère externe, l'iodométhane est réduit en régénérant la porphyrine de Ni(II) et libérant les ions iodures dans la solution. Ces travaux nous ont conduits à examiner l'existence possible du Ni(I), formés à la cathode lors des expériences menées en compartiment unique, qui, selon un mécanisme similaire, réaliserait la réduction catalytique du CH₂Cl₂ produisant des ions chlorure dans la solution.

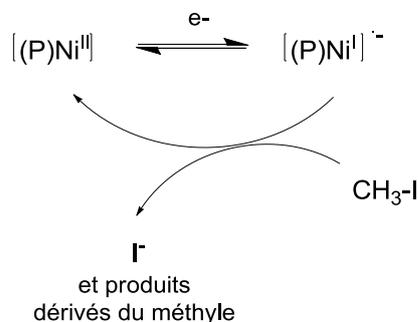


Schéma IV-11 Mécanisme de formation de l'ion iodure

En s'appuyant sur cette hypothèse, nous avons dans un second temps étudié plus en détails le premier stade de réduction de **1-Ni**. Le voltammogramme réalisé dans le mélange CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v) révèle que le pic de réduction situé à -1,375 V/ECS est de plus forte intensité que celle attendue pour un transfert mono-électronique. Ce résultat est en accord avec une réduction catalytique du CH₂Cl₂ (Figure IV-15).

Après électrolyse en compartiment séparé, en imposant un potentiel de -1,4 V/ECS, en milieu CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v) contenant 0,1 M de TEAPF₆ comme électrolyte support et transfert d'un équivalent d'électron, l'analyse par chromatographie ionique du catholyte, après extraction en phase aqueuse confirme la présence d'ions chlorures. Grâce à cette technique, le rendement faradique est estimé à 93 % environ. Ce résultat confirme la formation efficace des ions chlorures par réduction de la porphyrine de Ni(II) à son premier stade de réduction. Cependant, il ne permet pas d'établir la nature de l'intermédiaire réactionnel entre (1⁻)-Ni(II) ou 1-Ni(I)⁻. Afin d'identifier cet intermédiaire, la solution du compartiment cathodique après électrolyse effectuée dans le THF, a été analysée par spectroscopie RPE. Le spectre RPE (Figure IV-17) présente un singulet à g = 2,001, valeur caractéristique du radical anion de la porphyrine^[188].

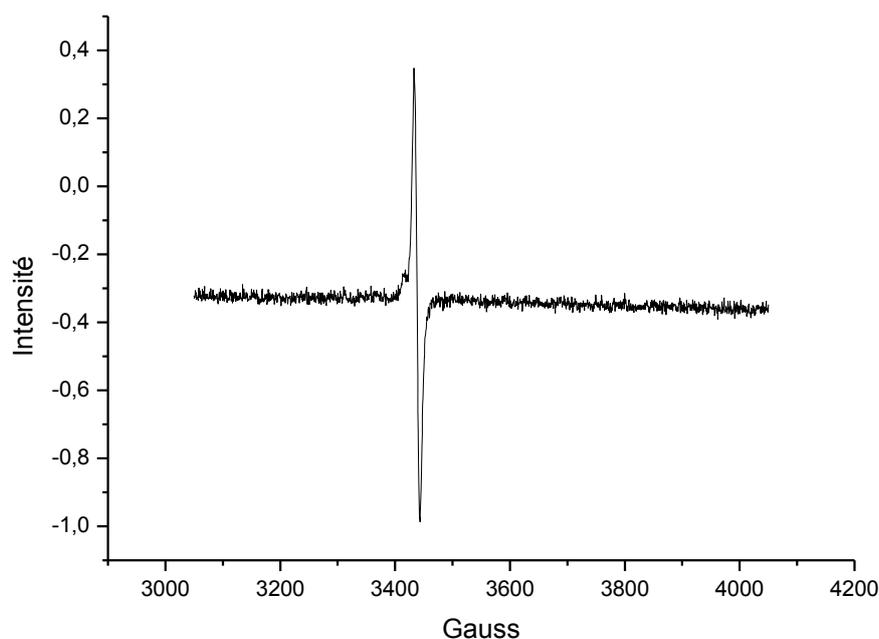


Figure IV-17 Spectre RPE après réduction à un électron de 1-Ni en milieu THF

Dès lors que la libération des chlorures est établie à la cathode, la formation de 1-Ni-Cl s'interprète par une réaction de substitution nucléophile anodique sur la position *méso* libre de la métalloporphyrine tri-substituée initiale :

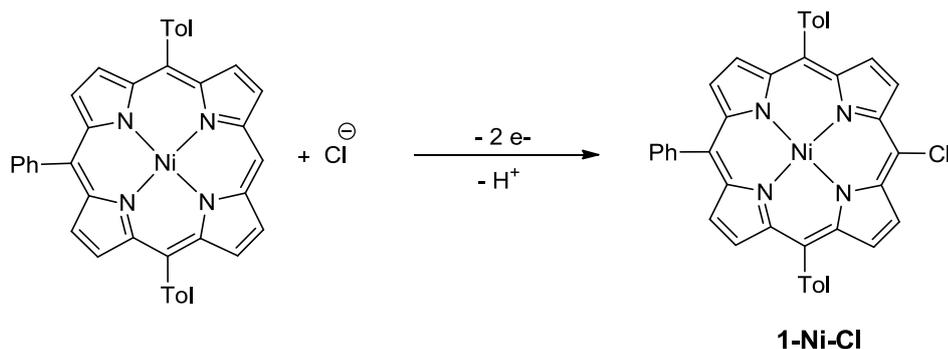


Schéma IV-12

En se basant sur le mécanisme démontré par Ruhlmann et coll.^[53] (Chapitre I, partie 3.2.2.), cette réaction est réalisée par attaque initiale du chlorure sur le radical cation **1-Ni⁺**. La nécessité de 15 équivalents d'électrons pour une conversion totale de **1-Ni** peut s'expliquer par la faible réactivité de **1-Ni⁺**. Ce dernier peut migrer jusqu'à la cathode et s'y réduire, entrant en compétition avec la réduction catalytique de CH₂Cl₂.

3.5. Substitution nucléophile anodique sur différents complexes de la porphyrine 1

S'il existe quelques exemples de fonctionnalisation électrochimique des porphyrines (TPP et OEP) de zinc (II)^[53] et de magnésium (II)^[191], la substitution anodique de porphyrines de nickel(II) n'a jamais été décrite. De plus, à notre connaissance, il n'existe aucun exemple de fonctionnalisation électrochimique de porphyrines tri-substituées. Dans ce contexte et dans l'idée d'observer la régio-sélectivité de la réaction orientée en position *méso* ou β en fonction de la nature du métal, les porphyrines tri-substituées de Zn(II), Ni(II) et Mg(II) ont été étudiées.

3.5.1. Phosphination de 1-Zn

Les voltammogrammes cycliques ont été enregistrées en milieu CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v) contenant 0,1 M de TEAPF₆. Lorsque **1-Zn** est mis en présence de 20 éq. de PPh₃ (Figure IV-18), un pic d'oxydation bi-électronique irréversible à 0,66 V/ECS et un pic de réduction

mono-électronique pseudo réversible à -1,48 V/ECS sont observés en cohérence avec ce qui avait été observé sur la porphine (Chapitre II). L'intensité et l'irréversibilité du pic (O1') sont révélatrices d'une réaction chimique consécutive à la formation de **1-Zn⁺** suivi d'une réoxydation instantanée du produit de couplage (mécanisme E.C.E.) pour former la porphyrine substituée par le groupement phosphonium. Ce pic d'oxydation (O1') est situé à un potentiel moins positif que celui du monomère **1-Zn** en l'absence de triphénylphosphine. Ce phénomène pourrait être expliqué par la coordination de la triphénylphosphine sur l'atome de zinc mais, également, par le déplacement de potentiel de pic engendré par une réaction chimique rapide consécutive au transfert électronique. Le pic de réduction (R2') attribué à la formation du radical anion **1-Zn⁻**, diffère légèrement dans sa position de celui de **1-Zn** en l'absence de triphénylphosphine.

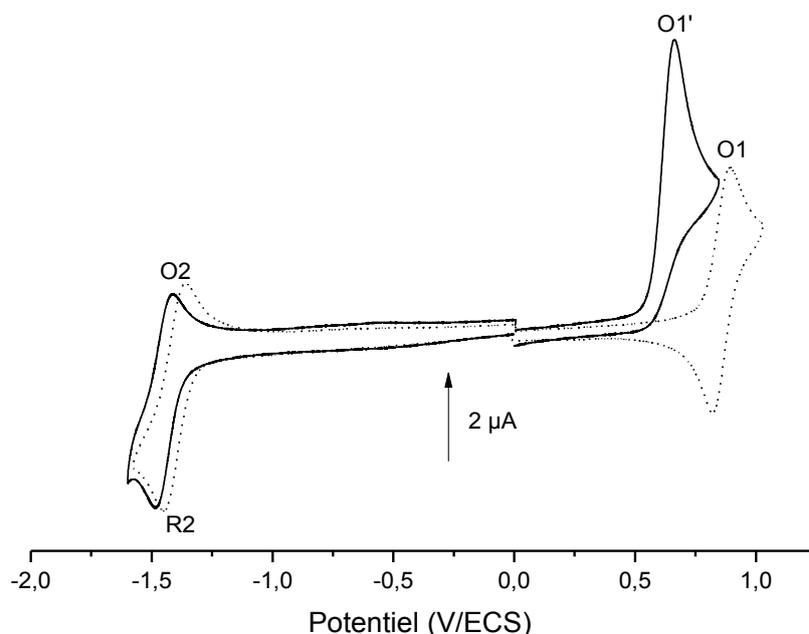


Figure IV-18 Voltammogrammes cycliques de **1-Zn** avec (pleins) et sans (pointillés) 20 équ. de PPh₃ (CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v), C = 5.10⁻⁴ M, 0,1 M TEAPF₆; électrode de travail : platine; Ø = 2 mm, électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; ν = 100 mV/s ; température ambiante)

Dans une configuration à compartiments séparés, l'électrolyse de 20 mg de **1-Zn** au premier stade d'oxydation ($E_{app} = 0,70$ V/ECS) pendant 3 heures en présence de 20 équ. de PPh₃ et de 10 équ. de 2,6-lutidine permet de préparer le produit *méso*-substitué attendu **1-Zn-P⁺** coordonné par l'oxyde de phosphine, probablement formé au cours des lavages à l'eau pour éliminer l'électrolyte support, avec un rendement isolé de 84 %. Le choix des 20 équ. de triphénylphosphine est dicté par un compromis consistant d'une part, à utiliser le minimum de

nucléophile et d'autre part, à éviter la réaction de dimérisation du monomère **1-Zn** (Partie 3.6. de ce chapitre).

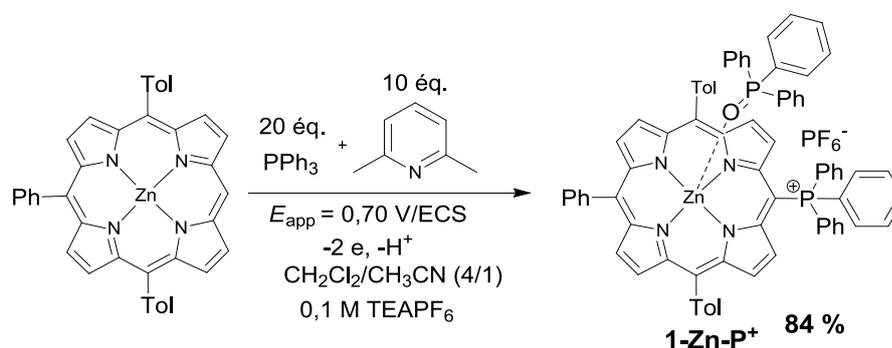


Schéma IV-13

Au cours de l'électrolyse, la bande de Soret subit un déplacement bathochrome, en accord avec une fonctionnalisation de la porphyrine par un groupe électroattracteur^[192]. La bande Q de **1-Zn**, initialement située à 552 nm, disparaît au profit de deux nouvelles bandes qui apparaissent à 565 et 612 nm, celles-ci étant associées à la formation de **1-Zn-P⁺**, sans qu'il soit observé d'autre intermédiaire.

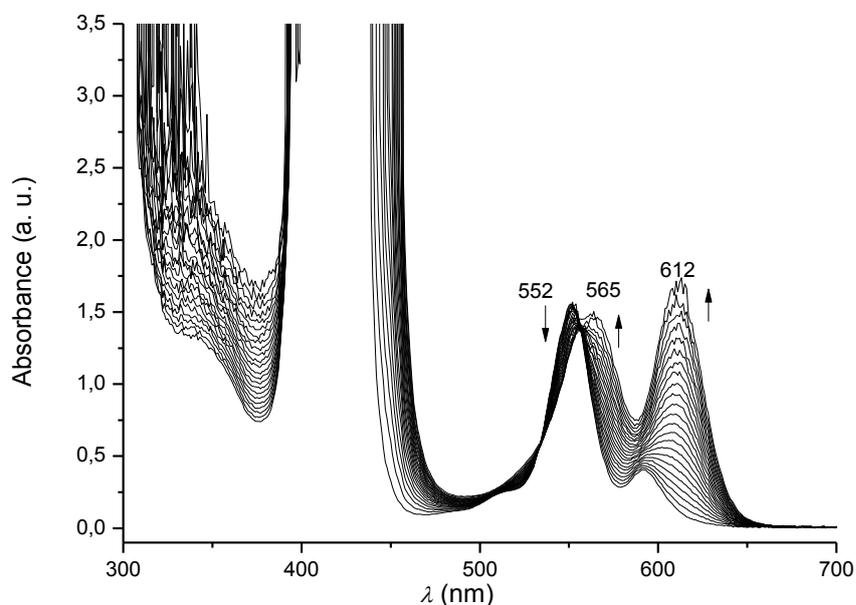


Figure IV-19 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **1-Zn** en présence de 20 éq. de PPh₃ et 10 éq. de 2,6-lutidine (CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1 v/v), C = 5.10⁻⁴ M, 0,1 M TEAPF₆; électrode de travail : platine ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; E_{app} = 0,70 V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **1-Zn**; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

3.5.2. Phosphination de 1-Ni

Dans la continuité de ces travaux de fonctionnalisation de la porphyrine tri-substituée, des essais de substitution de **1-Ni** ont été réalisés avec la triphénylphosphine dans les mêmes conditions que pour **1-Zn**. L'oxydation de 20 mg de **1-Ni** en présence de 20 éq. de triphénylphosphine et de 10 éq. de 2,6-lutidine a été réalisée par électrolyse à un potentiel de 1,00 V/ECS correspondant à la formation de son radical cation. Un rendement de 72 % du produit **1-Ni-P⁺** est obtenu après purification.

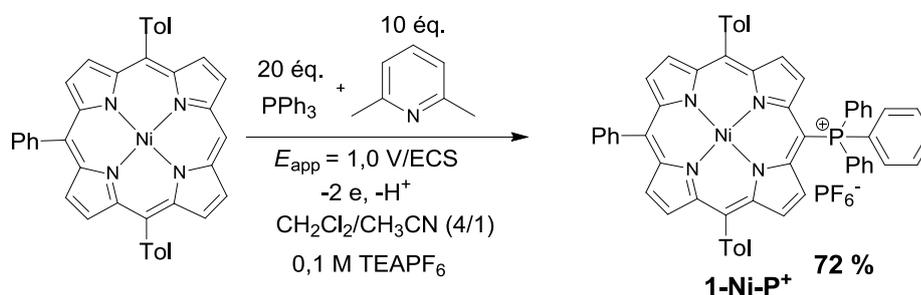


Schéma IV-14

Comme dans le cas de **1-Zn-P⁺**, le spectre d'absorption UV-visible est fortement modifié lors de l'électrolyse (Figure IV-20). Sont observés, un déplacement bathochrome de la bande de Soret ainsi que la disparition de la bande Q initiale à 521 nm au profit de deux nouvelles bandes Q à 562 et 602 nm sont observés. Les points isobestiques situés à 538 et à 499 nm témoignent de la transformation de **1-Ni** en **1-Ni-P⁺** sans interférence d'un éventuel intermédiaire sur l'évolution du spectre.

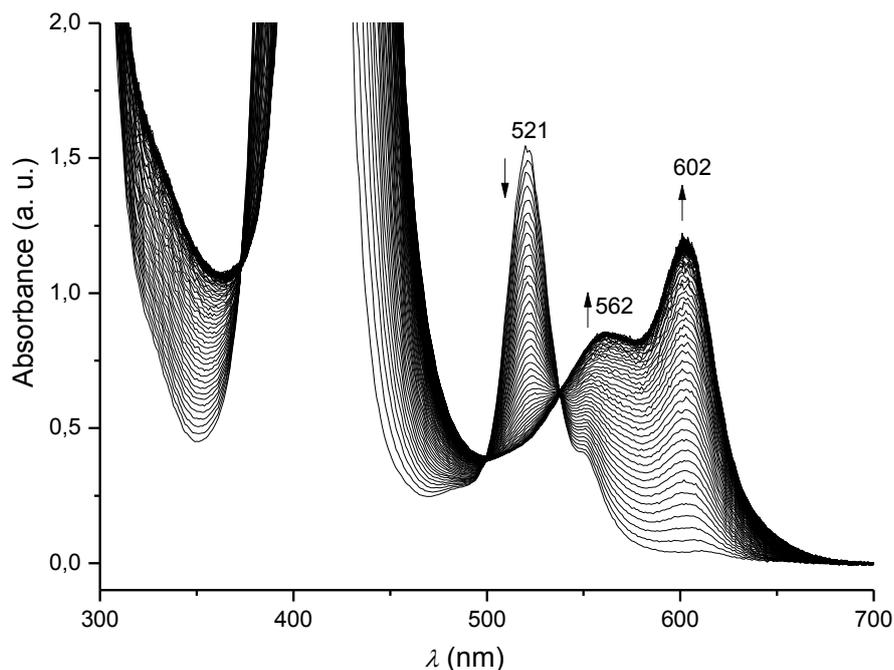


Figure IV-20 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **1-Ni** en présence de 20 équ. de PPh_3 et 10 équ. de 2,6-lutidine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1 v/v), $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TEAPF_6 ; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **1-Ni** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

3.5.3. Nitration et amination de **1-Mg** par substitution nucléophile anodique

3.5.3.1. Dérivation du macrocycle par la fonction nitro

Conventionnellement, la nitration par voie chimique des composés aromatiques, largement étudiée implique la génération de l'ion nitronium électrophile NO_2^+ , en milieu acide^[193]. Les avantages procurés par la voie électrochimique (substitution nucléophile anodique) sont de promouvoir la réaction en conditions douces et de s'adresser à une gamme complémentaire de substrats aromatiques. En effet, la réaction emprunte une voie différente : nucléophile ou radicalaire, selon que l'intermédiaire réactif soit issu de l'oxydation du substrat aromatique ou de NO_2 ^[194]. A notre connaissance, le seul exemple de nitration électrochimique de porphyrines a été décrit en 1990 par oxydation au stade du radical cation de ZnOEP, en présence de NaNO_2 ^[195] conduisant au dérivé mono-nitré avec un rendement de 78 %. Toutefois, le produit de départ et le produit secondaire di-substitué sont également

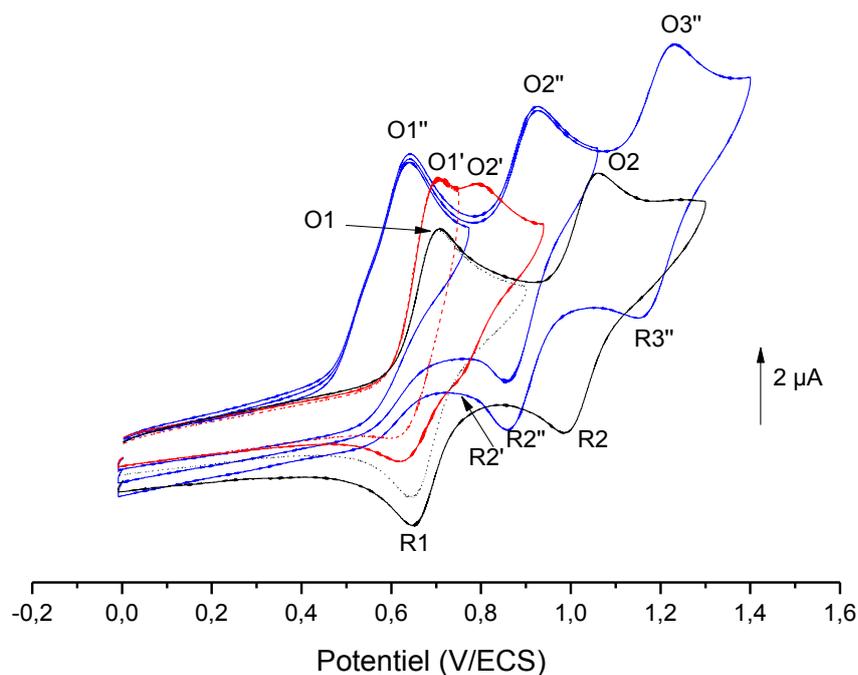


Figure IV-21 Voltammogrammes cycliques de **1-Mg** seul (en noir), avec 10 éq. de 2,6-lutidine sans (en rouge) et avec (en bleu) 3,4 éq. de NaNO_2 (CH_3CN , $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TEAPF_6 ; électrode de travail : platine; $\varnothing = 2$ mm, électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; $\nu = 100$ mV/s ; température ambiante)

S'inspirant des conditions expérimentales indiquées^[195] et en employant 3,4 éq./**1-Mg** de NaNO_2 , l'oxydation de 100 mg de **1-Mg** (0,17 mmol) à $E_{\text{app}} = 0,70$ V/ECS (premier stade d'oxydation) en présence de 2,6-lutidine permet de préparer le produit *méso*-substitué avec un rendement honorable de 91 %.

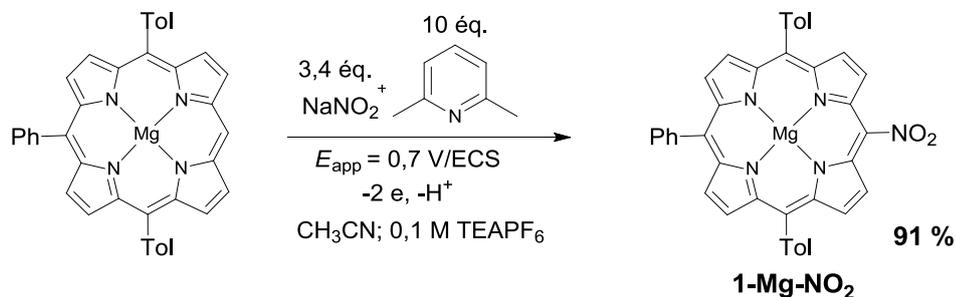


Schéma IV-16

Au cours de l'oxydation de **1-Mg** en présence de NO_2^- , la bande de Soret subit un déplacement bathochrome tandis que deux nouvelles bandes Q à 565 et 617 nm apparaissent au détriment de celles correspondant au réactif initial à 557 et 596 nm.

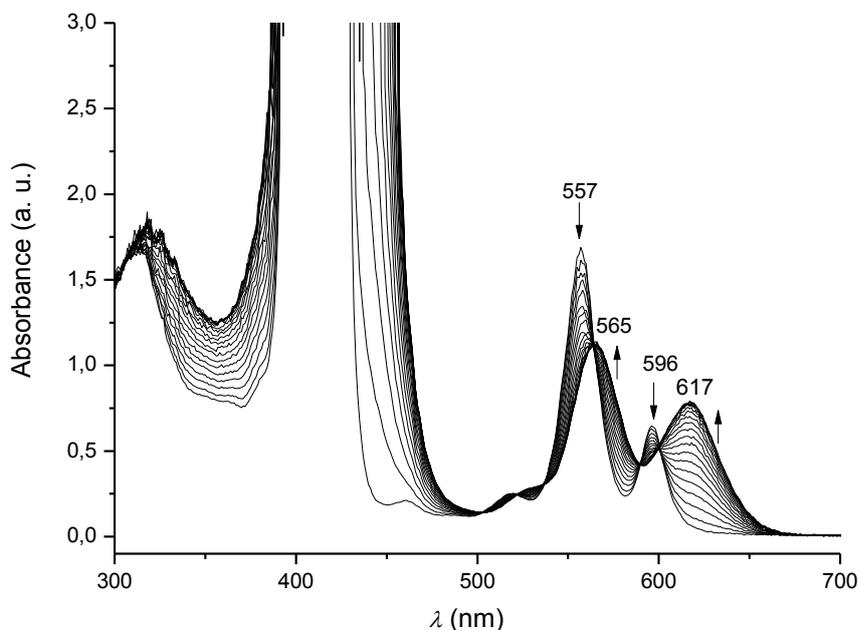


Figure IV-22 Evolution du spectre d'absorption UV-visible de **1-Mg** en présence de 3,4 éq. de NaNO_2 et 10 éq. de 2,6-lutidine (CH_3CN ; $C = 5.10^{-4}$ M, 0,1 M TEAPF_6 ; électrode de travail : platine ; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine; $E_{\text{app}} = 0,70$ V ; charge transférée : 2,0 Faradays par mole de **1-Mg** ; température ambiante ; longueur du chemin optique : 2 mm)

3.5.3.2. Hydrogénation électrocatalytique de la fonction nitro

L'hydrogénation joue un rôle capital en synthèse organique puisqu'elle intervient dans de nombreuses réactions. Généralement, l'utilisation de métaux de transition coûteux tels que le palladium est nécessaire ce qui pose par la suite le problème de leur élimination et/ou leur recyclage. Dans les années 80, Lessard^[196] et coll. ont mis au point un procédé d'hydrogénation électrocatalytique permettant l'électrogénération *in situ* d'hydrogène chimisorbé dans des conditions douces (pression atmosphérique et température ambiante). Ainsi, l'hydrogénation sélective sur électrode de cuivre de Devarda de groupements nitro (nitrobenzène, nitrocyclohexane, *p*-nitroacetophénone...), produit les amines correspondantes avec de très bons rendements faradiques et chimiques (> 90 %)^[197]. Il faut noter que cette

méthode d'hydrogénation électrochimique n'a jamais été appliquée aux fonctions nitro des systèmes porphyriniques. Par ailleurs, les voies classiques de réduction des nitroporphyrines reposent sur l'utilisation de réducteurs variés tels que NaBH_4 sur catalyseur Pd/C ^[198] et le SnCl_2 ^[199] en milieu chlorhydrique. Leur diversité révèle le caractère non universel de ces réactifs. Pour ces raisons et toujours dans le but de valoriser la méthode électrochimique, nous avons examiné la réduction de **1-Mg-NO₂** sur électrode de Devarda. Expérimentalement, cette méthode consiste à adsorber le dihydrogène électrogénéré à l'électrode de Devarda, par réduction de l'eau (à 1,5 % dans le MeOH) au potentiel de -1,2 V/ECS. Cette expérience est arrêtée au bout de 20 minutes lorsque la surface active arrive à saturation. 100 mg de **1-Mg-NO₂** sont ensuite ajoutés dans la solution et la réduction à 6 électrons à -0,96 V/ECS (premier stade de réduction de **1-Mg-NO₂**) conduit à la transformation sélective de la fonction nitro en fonction amine. L'amine produite est stable sous argon mais n'est malheureusement pas stable en présence d'oxygène ce qui rend plus difficile sa purification et sa caractérisation. L'instabilité à l'oxygène de l'air de cette espèce provient probablement du fort caractère électrodonneur de la porphyrine de magnésium. En effet, ce métal induit une diminution importante des potentiels d'oxydation des porphyrines comparativement aux bases libres ou aux porphyrines de nickel(II) ou de cuivre(II), traduisant un enrichissement électronique significatif du macrocycle. Par ailleurs, l'étude électrochimique de porphyrines amine de nickel(II)^[200] a démontré que la première oxydation était centrée sur l'amine conduisant au radical cation ammonium. Ainsi, il est fort probable que l'amine enrichie par la porphyrine de magnésium s'oxyde très facilement à l'air. Nous avons alors traité le brut réactionnel maintenu sous argon par l'acide chlorhydrique permettant de former *in situ* la base libre **1-H₂-NH₂**. Cette nouvelle espèce est stable à l'air, ce qui confirme nos hypothèses précédentes, et elle est obtenue avec un rendement de 80 % après purification sur colonne d'alumine.

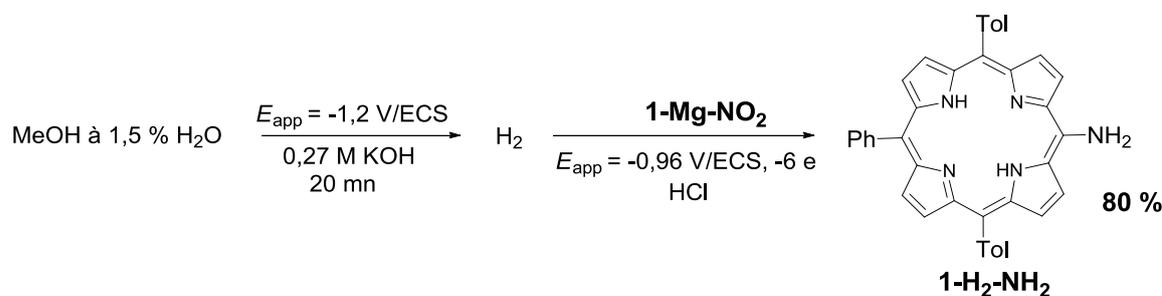


Schéma IV-17

3.6. Approche par compétition cinétique

Les expériences sur l'oxydation de la porphine de magnésium en milieu pyridinique avaient montré la difficulté à contrôler la compétition entre oligomérisation/polymérisation et substitution anodique par la pyridine (Partie 2.4 du chapitre III). Dans ce cadre, la proportion relative de pyridine s'était révélée déterminante sur la sélectivité de la réaction.

Dans le but de mieux cerner les facteurs influant cette sélectivité, une étude a été entreprise au départ du modèle **1-Zn**. Nous avons mis au point une électrolyse en milieu Py/CH₃CN en conditions telles que seulement le dimère **2-Zn** et le produit substitué par la pyridine (**1-Zn-Py**⁺) peuvent se former. Les expériences ont été effectuées en imposant un courant faible tel que le potentiel d'électrode est focalisé sur le premier stade d'oxydation de **1-Zn**. La réaction est stoppée pour une conversion à 10 % d'avancement, permettant de rendre négligeable la réaction du dimère **2-Zn** à l'électrode. Dans cette approche, l'inclinaison de la réaction à former l'un ou l'autre produit est transcrite par le ratio **1-Zn-Py**⁺/**2-Zn**, facile à déterminer après électrolyse, chaque molécule donnant lieu à un signal spécifique sur le spectre RMN (Figure IV-23).

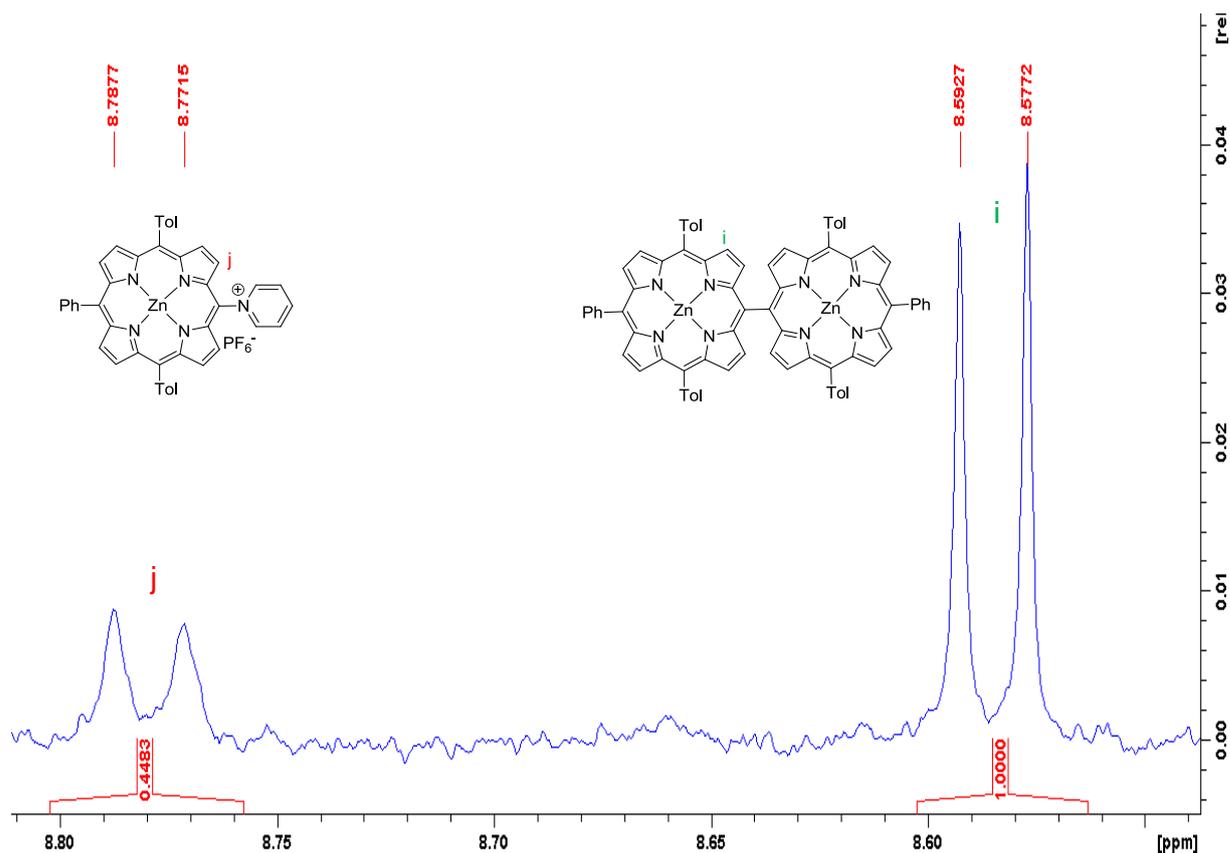


Figure IV-23 Spectre partiel RMN ^1H (300 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) du brut réactionnel après électrolyse (Py/ACN (1/1 v/v); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 M TEAPF_6 ; électrode de travail : platine; électrode de référence : ECS ; contre-électrode : platine ; $E_{\text{app}} = 0,75$ V; charge transférée : 0,2 Faradays par mole de $\mathbf{1-Zn}$; température ambiante ; $i_{\text{app}} = 0,5$ mA). La distribution des produits a été calculée par intégration des signaux caractéristiques de chaque produit.

Plusieurs électrolyses ont été réalisées procédant la variation des paramètres suivants :

- 1) le courant imposé, lequel est directement proportionnel à la concentration de $\mathbf{1-Zn}^{+}$ formé à la surface de l'électrode ;
- 2) la concentration initiale en $\mathbf{1-Zn}$;
- 3) la proportion en volume de pyridine. Les résultats des électrolyses sont rassemblés dans le tableau suivant :

Entrées	Conditions	Concentrations (M)	Courants (mA)	Intégration de 1-Zn-Py⁺	Intégration de 2-Zn	Ratio 2-Zn/1-Zn-Py⁺
1	Py/ACN (1/1 (v/v))	5.10^{-4}	0,25	0,4430	1	1,129
2	Py/ACN (1/1 (v/v))	5.10^{-4}	0,5	0,4569	1	1,095
3	Py/ACN (1/1 (v/v))	5.10^{-4}	0,75	0,4631	1	1,159
4	Py/ACN (1/1 (v/v))	1.10^{-3}	0,5	0,4005	1	1,25
5	Py	5.10^{-4}	0,5	2,341	1	0,214
6	Py/ACN (1/1 (v/v))	$1,5.10^{-3}$	0,5	0,4057	1	1,232
7	Py/ACN (1/1 (v/v))	$2,5.10^{-4}$	0,5	0,4473	1	1,118
8	Py/ACN (1/3 (v/v))	5.10^{-4}	0,5	0,230	1	2,17
9	Py/ACN (3/1 (v/v))	5.10^{-4}	0,5	0,880	1	0,57

Tableau IV-7 Ratio des produits en fonction des paramètres expérimentaux lors de l'électrolyse de **1-Zn**

Il apparaît que le courant imposé (entrées 1, 2 et 3) et la concentration en **1-Zn** (entrées 2, 4, 6 et 7) semblent n'avoir aucune incidence sur le ratio **1-Zn-Py⁺/2-Zn**.

A contrario, l'influence de la proportion en pyridine est marquante (Entrées 2, 5, 8 et 9). Le ratio est d'autant plus élevé que la quantité de pyridine est importante. La figure IV-24 représente graphiquement l'évolution du ratio en fonction du pourcentage volumique de pyridine. La variation n'est pas linéaire et la formation de **1-Zn-Py⁺** étant amplifiée à forte concentration de pyridine. En mettant à l'écart le résultat à 100 % de pyridine, la courbe est en coincidence avec l'équation polynomiale du second ordre : $0,002 x^2 + 0,0115 x + 0,0195$; sans signification visible sur la cinétique du processus réactionnel et le mécanisme.

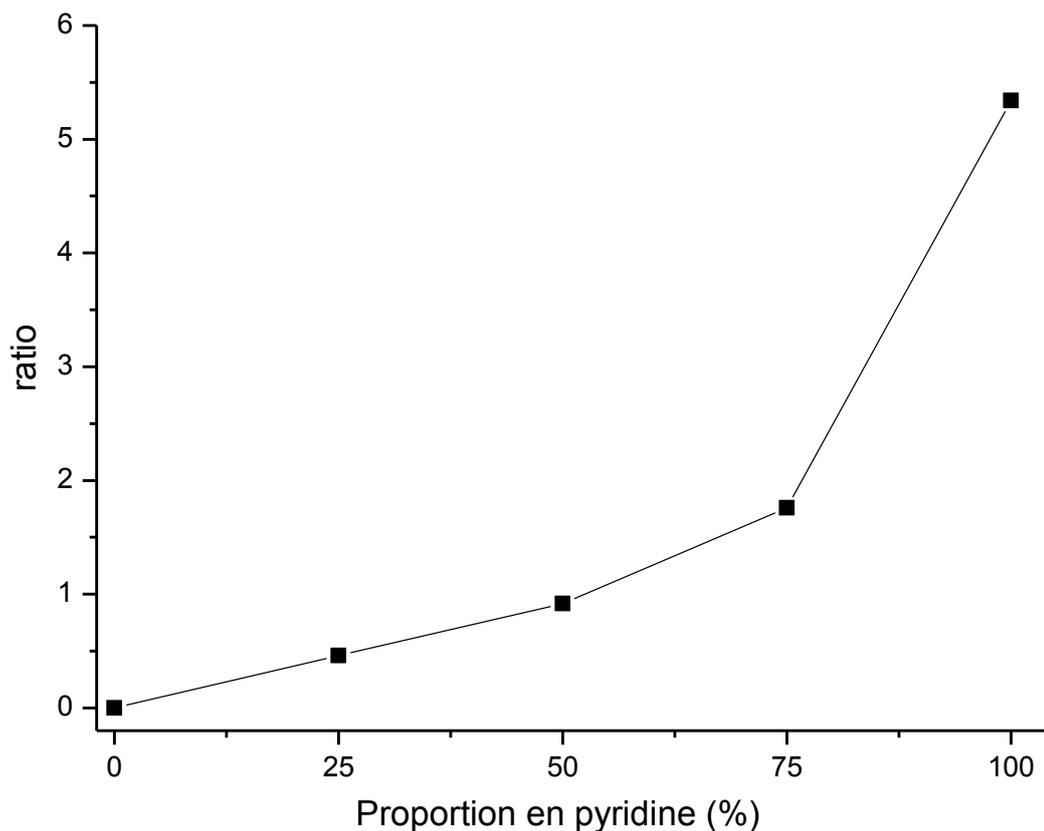


Figure IV-24 Intensité du ratio substitution/dimérisation en fonction de la proportion de pyridine

4. Conclusion

Concernant la réactivité électro-oxydative de la porphyrine **1**, les études rassemblées de ce chapitre ont démontré que la méthode électrochimique permettait d'orienter la réaction d'électrode vers un produit défini. Ainsi, à partir du complexe de zinc **1-Zn**, le dimère simplement lié **2-Zn** a été synthétisé de manière quantitative, dès lors que nous avons cerné les paramètres influents sur le rendement. Le mécanisme de la réaction peut s'envisager selon trois possibilités, parmi laquelle le mécanisme reposant sur le couplage radical cation/radical cation semble plus favorable sur la base des données de voltammétrie et de la simulation. La substitution nucléophile anodique a été appliquée aux dérivés de nickel, magnésium et zinc ; elle permet d'introduire de façon propre et contrôlée en position *méso* un groupement phosphonium ou nitro. Particulièrement, le dérivé nitro est d'intérêt comme intermédiaire de

synthèse de par sa conversion facile en amine, cette transformation étant également réalisée par voie électrochimique.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a porté sur la réactivité de la porphine, porphyrine totalement non substituée et brique élémentaire commune à toutes les porphyrines. Lorsque la porphine de magnésium (**MgP**) est oxydée à son premier stade d'oxydation, la très grande réactivité du radical cation électrogénéré conduit à la formation d'oligomères en solution et de polymères conducteurs sur la surface de l'électrode de travail via la formation de liaison C-C entre les unités porphine. Des études spectroscopiques (UV-visible, SM Maldi-Tof, IR, XPS....) ont permis de caractériser les films de types 1 et 2 ainsi que leurs connexions correspondantes.

Au cours de ce travail, il a été montré également que l'addition de nucléophiles (pyridine, triphénylphosphine) dans le milieu réactionnel en quantité suffisante inhibe le processus d'oligomérisation/polymérisation et conduit à la formation des produits de substitution. Ainsi, l'oxydation à deux électrons, à potentiel contrôlé, de **MgP** permet l'obtention exclusive de dérivés de mono-substitution. De plus, en dépit des deux types de positions libres sur l'anneau porphyrinique (positions *méso* et positions β -pyrroliques), la réaction est idéalement régio-sélective sur la position *méso*. Cette réaction de substitution a été réalisée avec un large excès de pyridine mais a été étendue à d'autres nucléophiles comme les phosphines, nucléophiles plus puissants que la pyridine.

Dans le but d'approcher de manière simplifiée le mécanisme de formation des oligomères, nous nous sommes ensuite intéressés à un dérivé modèle de la porphine, une porphyrine tri-substituée en position *méso*, qui ne possède qu'une seule position *méso* libre. Ainsi le seul produit de couplage possible est le dimère. Les premiers travaux menés sur cette molécule ont concerné l'optimisation des conditions expérimentales d'électrosynthèse permettant d'obtenir par voie électrochimique le dimère porphyrinique **2-Zn** avec des rendements presque quantitatifs et compétitifs avec la voie chimique. Par ailleurs, le chemin réactionnel proposé est étayé par des études voltammétriques et par la simulation des courbes correspondantes. Le mécanisme s'apparente à celui de la formation du poly-pyrrole et du poly-thiophène.

La réactivité du radical cation de cette molécule et de ses dérivés métallés (magnésium(II) et nickel(II)) a été mise à profit pour réaliser des substitutions nucléophiles,

avec PPh_3 et NO_2^- , par voie électrochimique. Contrairement aux couplages oxydants chimiques des porphyrines déjà décrits, la nature du métal ne semblent pas influencer la position de la substitution qui, dans notre cas, demeure la position *méso*.

Enfin la dernière partie de ces travaux avait pour objectif la réduction électrochimique, sans précédent, d'une nitroporphyrine en aminoporphyrine. Cette réduction a été réalisée en deux étapes. La première étape a consisté à saturer une électrode de Devarda par l'hydrogène produit par réduction électrochimique de l'eau. L'introduction dans le milieu réactionnel précédent de la nitroporphyrine, dans une seconde étape, suivi de l'application d'un potentiel de réduction a permis d'obtenir l'amine correspondante, dans des conditions très douces (milieu basique, pression atmosphérique, température ambiante). Dans la suite de ce travail, le groupement amine sera transformé en sel de diazonium afin de procéder à son greffage à l'électrode par réduction électrochimique.

Ces travaux originaux ont permis de démontrer tout l'intérêt des méthodes électrochimiques pour l'analyse des propriétés rédox des dérivés étudiés, l'étude de mécanisme et la synthèse sélective et dans des conditions douces de nouvelles molécules. Ils ouvrent de larges perspectives dans différents domaines. Ainsi, des poly-substitutions du noyau porphine en positions *méso* et β -pyrrolique par le même nucléophile seront testées, ainsi que la fonctionnalisation successive par différents types de nucléophiles. Le phénomène d'électropolymérisation observé à l'électrode, pour la première fois pour une porphyrine totalement non substituée, constitue une porte d'accès aux applications. Par exemple, il serait envisageable d'insérer au sein du polymère formé, des métaux aux propriétés catalytiques connues afin de réaliser des réactions électrocatalytiques. Il faut souligner qu'un gain significatif de ces propriétés est attendu puisque parmi tous les matériaux constitués de porphyrines métallées, ce polymère de type polyporphine possède nécessairement la densité de sites métalliques la plus importante. Enfin, la méthode de greffage de porphyrines par réduction électrochimique du groupement diazonium permettrait d'élargir ces études à d'autres porphyrines fonctionnalisées. Des applications dans le domaine des capteurs pourraient également être examinées.

Chapitre V : Partie expérimentale

1. INSTRUMENTATION

1.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P et bidimensionnels ont été enregistrés sur des spectromètres BRUKER 300, 500 et 600 MHz (Avance III Nanobay, Avance III, Avance II, respectivement) de la Plateforme d'Analyse Chimique et de Synthèse Moléculaire de l'Université de Bourgogne (PACSMUB). La multiplicité des signaux RMN est donnée avec les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, dd pour doublet dédoublé, t pour triplet, q pour quadruplet, qt pour quintuplet et m pour multiplet.

1.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 50 en utilisant une sonde à immersion en quartz (Hellma) dont la longueur du trajet optique est 2 mm. La détermination des coefficients d'extinction molaires a été réalisée à l'aide de cellules en quartz (Hellma) de 1, 5 et 10 mm.

1.3. Spectrométrie de masse Maldi-Tof

Les spectres de masse par spectrométrie Maldi-Tof (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization–Time Of Flight) ont été réalisés sur un appareil BRUKER DALTONICS ULTRAFLEX II LRF 200. Les échantillons sont dispersés dans une matrice d'antracènetriol (Dithranol). Les masses mesurées sont calibrées à l'aide d'une série de polyéthylène glycol de masses voisines.

1.4. Electrospray ionisation (ESI)

Les spectres ESI ont été enregistrés sur un appareil Amazon SL (BRUKER) de la plate-forme PACSMUB.

1.5. Spectrométrie Infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en transmission sur un spectrophotomètre IR FT BRUKER Vector 22 de la PACSMUB.

1.6. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

Les spectres RPE ont été enregistrés sur le spectromètre BRUKER Elexsys de la PACSMUB piloté par informatique.

1.7. Simulations

Les simulations des courbes intensité-potential ont été effectuées au moyen du logiciel DIGISIM 3.05. Les coefficients de transfert de charge α ont été arbitrairement fixés à 0,5. Les constantes de diffusion de **1-Zn** et **2-Zn** ($6,3 \cdot 10^{-6}$ et $2,9 \cdot 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement) ont été obtenus par simulation du voltammogramme sur électrode tournante. La valeur de la viscosité du milieu ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1)) est fixée à $3,327 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2. Etude électrochimique

2.1. Conditionnement des solvants et de l'électrolyte support

- Solvants :

L'acétonitrile (ACN, SDS, Carlo Erba, HPLC gradient 99,9 %) est purifié par distillation sur CaH_2 , sous atmosphère d'argon.

Le tétrahydrofurane (THF, CARBO-ERBA Qualité RPE) est purifié par distillation sur sodium-benzophénone sous atmosphère d'argon.

Le dichlorométhane (CH_2Cl_2 , Carlo Erba 99,5 %) est purifié par distillation sur P_2O_5 sous atmosphère d'argon.

Le *N,N*-diméthylformamide (DMF, SDS, Carlo Erba, purity (GC) 99,9 %) est purifié par distillation sur CaH_2 sous vide.

La pyridine (VWR-BDH-Prolabo, 99,90 % on anhydrous product), la 2,6-lutidine (Aldrich, purified by redistillation, ≥ 99 %) et le méthanol (MeOH, Sigma-Aldrich, Chromasolv for HPLC, min. 99,9 %) ont été utilisés sans purification ultérieure.

- Electrolytes supports

L'hexafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium (TBAPF₆) a été synthétisé en ajoutant une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de tétra-*n*-butylammonium (TBAOH, 40 % in H₂O, Alfa-Aesar) à dans une solution d'acide hexafluorophosphorique (HPF₆, 60 % in H₂O, Alfa-Aesar). La solution obtenue est laissée sous agitation pendant quelques minutes. Après filtration, l'électrolyte support récupéré est recristallisé trois fois dans l'éthanol absolu puis ensuite séché à l'étuve pendant 48 h puis conservé à l'étuve.

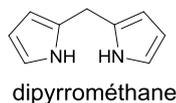
Le TEAPF₆ (Fluka puriss., electrochemical grade, $\geq 99,0$ %) ainsi que le perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (Produit Fluka electrochemical grade, $\geq 99,0$ %) sont utilisés sans purification ultérieure.

2.2. Appareillage et méthodes

L'appareillage électrochimique utilisé lors de l'étude par voltammétrie cyclique et tournante (CV et RDE) est constitué d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302 N connecté à un ordinateur utilisant le logiciel Electrochemistry Nova. Les électrolyses exhaustives sont réalisées avec un ensemble potentiostat Amel (modèle 552) équipé d'un intégrateur électronique Amel (modèle 721). L'unité d'asservissement utilisé pour le contrôle de la vitesse de rotations des électrodes tournantes est un appareil Tacussel CTV 101 Speed control unit. Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de CV et RDE. L'électrode de travail est constituée d'un disque de platine ($\varnothing = 2$ mm) poli à l'aide d'une préparation diamantée. Les potentiels sont relatifs à l'électrode au calomel saturé qui est placée dans un compartiment contenant les mêmes solvant(s) et électrolyte support que la solution d'étude et est séparée de cette dernière par l'intermédiaire d'un verre fritté. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine immergé dans un compartiment contenant le même mélange (solvant(s) + électrolyte support) et elle est séparée de la solution d'étude par un verre fritté.

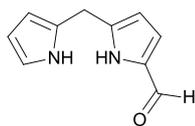
3. Synthèses

MgP → porphine de magnésium(II)



3,000 g de paraformaldéhyde (100 mmol) et 694 mL de pyrrole (10 mol) sont placés dans un ballon de 1 L. Le mélange est dégazé sous argon pendant 10 minutes à température ambiante. Puis ce mélange est chauffé pendant 10 minutes à 55°C sous argon. La solution devient limpide. 2,220 g de InCl_3 sont ensuite ajoutés, puis le mélange réactionnel est agité pendant 2h 30 minutes à 55°C sous argon. Une fois le chauffage arrêté, environ 12 g de soude sont ajoutées. La solution est ensuite agitée pendant une heure à température ambiante, puis filtrée. Le filtrat est alors évaporé sous vide. L'huile marron obtenue est extraite par 5×50 mL d'un mélange acétate d'éthyle/hexane (20/80). Les solvants sont ensuite évaporés. Conformément à la publication de Lindsey^[201], des essais de recristallisation ont été entrepris, mais ils n'ont pas abouti. Le résidu brut obtenu est donc purifié sur une colonne de silice protégée de la lumière avec un mélange de solvant hexane/dichlorométhane/acétate d'éthyle (7/2/1). Après évaporation du solvant, un solide blanc, sensible à la lumière, est obtenu (rendement de 49 %).

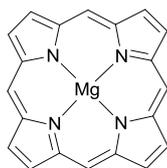
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 3,99 (s, 2H), 6,17-6,19 (m, 2H), 6,30-6,33 (m, 2H), 6,66-6,68 (m, 2H), 7,58 (s, 2H, NH).



1-formyldipyrrrométhane

Le réactif de Vilsmeier est préparé en mélangeant 5,1 mL de DMF et 765 μL de POCl_3 (8,4 mmol) à 0°C , sous argon pendant 10 minutes. Une solution orange est alors obtenue. 1,015 g de dipyrrométhane (6,94 mmol) et 20 mL de DMF sont introduits dans un ballon à 0°C sous argon. Un volume de 4,25 mL (6,97 mmol) du réactif de Vilsmeier est ajouté et mis sous agitation pendant 1 h 30 minutes à 0°C . 50 mL de soude à 2 M et 34 mL de dichlorométhane sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. La solution bleue obtenue devient orange après une agitation de 20 minutes à 0°C . La phase organique est ensuite lavée avec 35 mL de NH_4Cl saturée, puis 35 mL d'eau et enfin 35 mL de NaCl saturée dans une ampoule à décanter. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , puis filtrée et évaporée. Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice protégée de la lumière en utilisant comme éluant un gradient d'un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle allant de 1/0 à 5/1. Une grande traînée est observée sur la colonne correspondant au 1-formyldipyrrrométhane (la colonne a duré environ 2 semaines), étant donné la faible solubilité du produit. Le solvant est ensuite évaporé et on obtient un solide jaune sensible à la lumière (rendement de 45 %). Le 2-formyldipyrrrométhane et le diformyldipyrrrométhane sont également isolés.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 3,98 (s, 2H), 5,94-5,96 (m, 1H), 6,01-6,04 (m, 1H), 6,10-6,12 (m, 1H), 6,61-6,64 (m, 1H), 6,91 (dd, 1H), 8,74 (s, 1H, NH), 9,31 (s, 1H), 10,32 (s, 1H, NH).

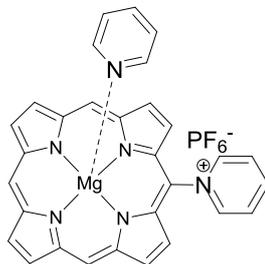


porphine de magnésium

Suivant la publication de Lindsey^[98], 2,550 g de *l*-formyldipyrrrométhane et 160 mL de toluène anhydre sont placés dans un ballon préalablement séché au four et protégé de la lumière. Cette suspension est chauffée à 80°C. 22 mL de DBU sont ensuite ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse, en dix minutes. La solution est agitée ensuite pendant 5 minutes et chauffée à 98°C. Le mélange devient sombre. 8,090 g de MgBr₂ sont ajoutés en une seule fois sous agitation vigoureuse. Le ballon est équipé d'un système à reflux, et la solution est chauffée 19 h à 115°C (bain d'huile). Une fois ce laps de temps passé, les solvants sont évaporés. La porphine de magnésium est extraite du résidu noir par plusieurs lavages au THF (de 80 mL) en agitant vigoureusement pendant 20 minutes (le produit étant fortement adsorbé sur le résidu polymérique noir, il a fallu beaucoup plus de lavages (une dizaine) que les deux proposés dans la publication), puis le filtrat est à nouveau filtré sur büchner. Le second filtrat est récupéré dans un ballon et évaporé. Le solide resté sur le filtre est mis sous agitation avec 80 mL de THF et le mélange est porté à reflux pendant une heure. Ce mélange est filtré au travers d'un deuxième filtre et le solide est lavé 10 fois par 4 mL de THF. Le filtrat est récupéré dans le même ballon que précédemment, puis évaporé. Ces manipulations ont été réalisées deux fois. Le produit brut résultant est ensuite dissous dans 360 mL d'éther (les ajouts se font par petits volumes, car le produit obtenu est très peu soluble). Cette solution est ensuite lavée par 50 mL d'eau, puis par 5 lavages de 25 mL de NaCl saturé et enfin les solvants sont évaporés. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant dichlorométhane / triéthylamine 99/1). Une poudre pourpre est obtenue (rendement de 21 %, m = 512 mg).

RMN ¹H (CD₃OCD₃, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) 9,59 (s, β -Pyrr, 8H), 10,42 (s, *méso*, 4H).

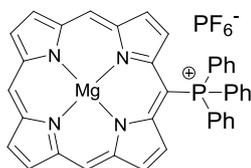
MgP-Py⁺ → Hexafluorophosphate de [5-(N-pyridinium)porphine de magnésium(II)]



40 mg de **MgP** (120 μmol , $c = 1,49 \times 10^{-3}$ M) sont dissous dans la pyridine contenant 0,1 M TBAPF₆. **MgP** est oxydé à 0,72 V/ECS (-2,0 eq. d'électrons) à température ambiante. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le brut réactionnel est dissous dans un minimum de MeOH à froid (-90°C) et l'électrolyte support précipité dans le milieu est éliminé par filtration. Le filtrat rouge obtenu, est évaporé et la procédure précipitation/filtration est répétée une seconde fois. Le brut est ensuite purifié sur colonne de silice (0 à 2% MeOH, 1% pyridine dans le CH₂Cl₂) pour donner la métalloporphyrine désirée, **MgP-Py⁺**. Après évaporation du solvant, cristallisation (CH₂Cl₂/*n*-hexane) et séchage pendant 24 h à 120 °C sous vide, **MgP-Py⁺** est obtenu avec un rendement de 73 % ($m = 55,8$ mg).

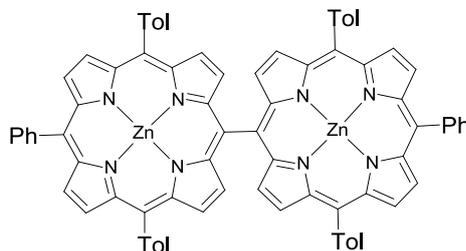
RMN ¹H (CD₃COCD₃, 600 MHz, 298 K): δ (ppm) 7,15 (m, *m*-Py, 2H), 7,63 (m, *p*-Py, 1H), 7,73 (br, *o*-Py, 2H), 8,85 (m, *m*-Py⁺, 2H), 8,92 (d, ³*J* = 4,2 Hz, β -Pyrr, 2H), 9,50 (m, *p*-Py⁺, 1H), 9,66 (d, ³*J* = 4,2 Hz, β -Pyrr, 2H), 9,68 (d, ³*J* = 4,8 Hz, β -Pyrr, 4H), 10,28 (d, ³*J* = 4,8 Hz, *o*-Py⁺, 2H), 10,61 (s, *méso*, 2H), 10,62 (s, *méso*, 1H) ; RMN ¹³C (CD₃COCD₃, 150 MHz, 298 K): 108,8 ; 109,3 ; 109,8 ; 118,6 ; 124,8 ; 124,8 ; 127,6 ; 127,7 ; 134,1 ; 134,6 ; 135,6 ; 137,6 ; 146,3 ; 149,0 ; 149,4 ; 151,2 ; 151,6 ; 151,9. UV-visible λ_{max} (pyridine)/nm (log ϵ) 321 (4,41), 419 (5,50), 555 (4,22), 588 (3,69), 597 (3,63). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): [M-PF₆]⁺ = 410. Analyse centésimale pour C₃₀H₂₁F₆MgN₆P·H₂O : calculée % : C, 55,20 ; H, 3,55 ; N, 12,87 ; trouvée % : C, 54,83 ; H, 3,39 ; N, 12,72.

MgP-PPh₃⁺ → Hexafluorophosphate de [5-(triphénylposponium)porphine de magnésium(II)]



40 mg de **MgP** (120 μmol , $c = 3 \times 10^{-3}$ M) 10 eq. de 2,6-lutidine (140 μl) et 630 mg PPh₃ (X equiv.) sont dissous dans une solution de CH₂Cl₂/CH₃CN (4/1) contenant 0,1 M TEAPF₆. **MgP** est oxydé à 0,53 V/ECS (-3,4 eq. d'électrons) à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec 4 \times 250 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne d'alumine (0 à 1% MeOH dans le CH₂Cl₂) pour donner la métalloporphyrine désiré **MgP-PPh₃⁺**. Après évaporation du solvant, cristallisation (CH₂Cl₂/*n*-hexane) et séchage pendant 24 h à 120 °C sous vide, **MgP-PPh₃⁺** est obtenu avec un rendement de 78 % ($m = 69,4$ mg).

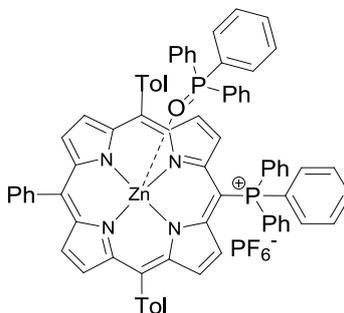
RMN ¹H (CD₃OD, 600 MHz, 298 K): δ (ppm) 7,70 (m, *m*-Ph, 6H), 7,89 (m, *p*-Ph, 3H), 8,01 (m, *o*-Ph, 6H), 8,34 (d, ³ $J = 4,5$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,98 (d, ³ $J = 4,5$ Hz, β -Pyrr, 2H), 9,31 (d, ³ $J = 4,1$ Hz, β -Pyrr, 2H), 9,42 (d, ³ $J = 4,1$ Hz, β -Pyrr, 2H), 10,14 (s, *méso*, 2H), 10,36 (s, *méso*, 1H); ³¹P (CD₃OD, 243 MHz, 298 K): δ (ppm) -144,6 (m, PF₆⁻), 24,2 (s, P⁺); RMN ¹³C (CD₃OD, 150 MHz, 298 K): 111,3 ; 113,3 ; 114,8 ; 128,8 ; 129,4 ; 130,9 ; 131,0 ; 132,7 ; 134,5 ; 134,6 ; 135,4 ; 135,5 ; 136,1 ; 136,2 ; 149,0 ; 150,3 ; 152,1 ; 154,3 ; 154,4. UV-visible λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (log ϵ) 329 (4,27), 415 (5,43), 555 (4,01), 595 (4,30). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M-PF}_6^-]^+ = 593$. Analyse centésimale pour C₃₈H₂₆F₆MgN₄P₂·H₂O: calculée % : C, 60,30 ; H, 3,73 ; N, 7,40; trouvée % : C, 60,63 ; H, 3,74 ; N, 7,15.

2-Zn → 5,5'-bis(10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine) de zinc(II)

20 mg de **1-Zn** (31,74 μmol , $c = 9,92 \times 10^{-4}$ M) et 10 eq. de 2,6-lutidine (37 μl) sont dissous dans une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1) contenant 0,1 M TEAPF_6 . **1-Zn** est oxydé à 2,5 électrons au potentiel à 0,75 V/ECS en compartiment non séparé à température ambiante. Pour réduire les traces éventuel de radicaux cations, le potentiel 0,00 V/ECS est imposé en compartiment séparé. Le courant initial est 0,2 mA et 0,039 faraday par mole de **1-Zn** est transféré. Le mélange réactionnel est lavé lavée avec 4×250 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne de chromatographie (Alumine, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane/ Et_3N (69,9/30/0,1)) pour donner la métalloporphyrine désiré **2-Zn**. Après évaporation du solvant, cristallisation ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$) et séchage pendant 24 h à 120 $^\circ\text{C}$ sous vide, **2-Zn** est obtenu avec un rendement de 93,5 % ($m = 18,7$ mg).

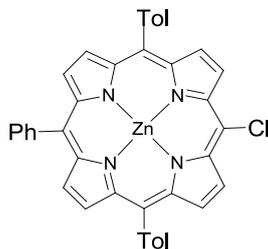
RMN ^1H (THF- d_8 , 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 2,59 (s, CH_3 , 12H) 7,47 (d, $^3J = 8,0$ Hz, *m*-Tol, 4H), 7,76-7,80 (m, *m-p*-Ph, 6H), 8,01 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 4H), 8,08 (d, $^3J = 8,1$ Hz, *o*-Tol, 8H), 8,26-8,29 (m, *o*-Ph, 4H), 8,53 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 4H), 8,88 (s, β -Pyrr, 8H) ; RMN ^{13}C (THF- d_8 , 125 MHz, 298 K): 21,3 ; 120,5 ; 121,7 ; 122,1 ; 127,0 ; 127,9 ; 128,0 ; 131,7 ; 131,8 ; 131,9 ; 134,0 ; 135,2 ; 135,4 ; 137,4 ; 141,4 ; 144,5 ; 150,5 ; 150,6 ; 151,3 ; 155,7. UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm ($\log \epsilon$) 419 (5,40), 455 (5,40), 559 (4,76). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol) : $[\text{M}]^+ = 1254,28$. Analyse centésimale pour $\text{C}_{80}\text{H}_{54}\text{Zn}_2\text{N}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: calculée % : C, 74,25 ; H, 4,52 ; N, 8,66 ; trouvée % : C, 74,08 ; H, 4,62 ; N, 8,26.

1-Zn-P⁺ → Hexafluorophosphate de [5-(triphénylphosphonium)-10,20-bis-p-tolyl-15-phénylporphyrine de zinc(II)-oxyde de triphénylposphine]

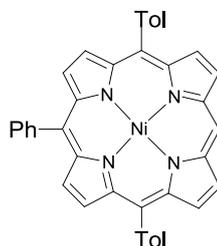


20 mg de **1-Zn** (31,74 μmol), 10 eq. de 2,6-lutidine (37 μl) et 166,5 mg de PPh_3 (20 eq.) sont dissous dans 40 ml d'une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1) contenant 0,1 M TEAPF_6 . **1-Zn** est oxydé à 0,70 V/ECS (- 2,0 eq. d'électrons) à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec 3×250 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour donner la métalloporphyrine désirée **1-Zn-P⁺**. Après évaporation du solvant et cristallisation dans le toluène, **1-Zn-P⁺** est obtenu avec un rendement de 84 % ($m = 35,0$ mg).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,64 (s, CH_3 , 6H), 5,42 (s, *o*-Ph, 6H), 6,88-6,95 (m, *m*-Ph, 6H), 7,46-7,52 (m, *p*-Ph, 3H), 7,46-7,52 (m, *m*-tol, *m*-Ph, 10H) 7,68-7,82 (m, *p,m*-Ph, *o*-tol, 16H), 7,93-7,95 (m, *o*-Ph, 2H), 8,23 (d, $^3J = 4,9$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,45 (d, $^3J = 4,9$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,59 (d, $^3J = 4,6$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,67 (d, $^3J = 4,6$ Hz, β -Pyrr, 2H) ; ^{31}P (CD_2Cl_2 , 202 MHz, 298 K) : δ (ppm) -144,5 (m, PF_6^-), 23,9 (s, P), 26,5 (s, P^+) ; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 298 K) : 126,64 ; 126,92 ; 127,34 ; 127,62 ; 128,24 ; 128,40 ; 128,50 ; 128,88 ; 129,07 ; 129,60 ; 129,64 ; 129,73 ; 130,42 ; 130,52 ; 130,59 ; 132,20 ; 133,68 ; 133,85 ; 134,43 ; 134,56 ; 134,74 ; 134,80 ; 138,11 ; 139,39 ; 142,26 ; 148,80 ; 150,23 ; 152,83 ; 153,63. UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (log ϵ) 432 (5,52), 567 (4,11), 608 (4,29). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol) : $[\text{M-PF}_6^-(\text{Ph}_3\text{PO})]^+ = 888,91$.

1-Zn-Cl → 5-chloro-10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine de zinc(II)

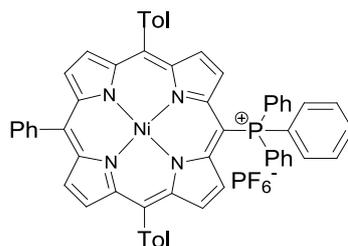
1-Zn (10,0 mg, 15,87 μmol) est dissous dans 5 mL de CH_2Cl_2 contenant 2,2 éq. de 2,6-lutidine (4 μL). 10,0 mg de *N*-chlorosuccinimide (4,98 éq.) sont ensuite ajoutés et le mélange réactionnel est agité pendant 12 min. à température ambiante. La solution est lavée avec 3×250 ml d'eau distillée. Après évaporation du solvant, le mélange réactionnel est purifié sur colonne d'alumine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane (7/3)), pour donner le produit désiré **1-Zn-Cl**. Après évaporation, **1-Zn-Cl** est obtenu avec un rendement de 82 % ($m = 8,7$ mg). RMN ^1H (CD_3COCD_3 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,70 (s, CH_3 , 6H), 7,62 (d, $^3J = 7,7$ Hz, *m*-tol, 2H), 7,74-7,83 (m, *p,m*-Ph, 3H), 8,07 (d, $^3J = 7,9$ Hz, *o*-tol, 2H), 8,15-8,19 (m, *o*-Ph, 2H), 8,79 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,84 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,94 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 2H), 9,68 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 2H). UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (absorbance relative / %) = 423 (100), 555 (3,35), 598 (0,84). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M}]^{*+} = 661,92$.

1-Ni → 10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine de nickel(II)

160 mg de **1-H₂** (0,28 mmol) et 0,21 g (0,84 mmol) d'acétate de nickel tétra-hydraté sont dissous dans 20 ml de DMF. Le mélange est maintenu sous reflux pendant 12 heures.

Avant refroidissement à température ambiante, le brut est extrait dans 100 ml de CH_2Cl_2 et est lavé 3×250 ml d'eau distillée. Il est ensuite purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour donner la métalloporphyrine désiré **1-Ni**. Le produit est obtenu avec un rendement de 62 % ($m = 109,1$ mg). RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,67 (s, CH_3 , 6H), 7,53 (d, $^3J = 7,7$ Hz, *m*-tol, 4H), 7,66-7,76 (m, *p,m*-Ph, 3H), 7,93 (d, $^3J = 7,9$ Hz, *o*-tol, 4H), 8,01-8,05 (m, *o*-Ph, 2H), 8,77 (d, $^3J = 4,9$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,82 (d, $^3J = 4,9$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,92 (d, $^3J = 4,8$ Hz, β -Pyrr, 2H), 9,17 (d, $^3J = 4,6$ Hz, β -Pyrr, 2H), 9,88 (s, β -Pyrr, 1H). UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (absorbance relative / %) = 408 (100), 522 (7,10). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M}]^{*+} = 622,80$.

1-Ni-P⁺ → Hexafluorophosphate de [5-[triphénylposponium]-10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine de nickel(II)]

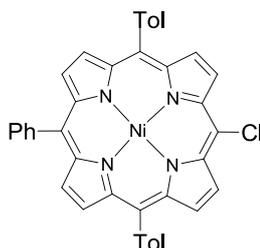


20 mg de **1-Ni** (32,08 μmol), 10 éq. de 2,6-lutidine (37 μl) et 171 mg de PPh_3 (20,32 éq.) sont dissous dans 32 ml d'une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1) contenant 0,1 M TEAPF_6 . **1-Ni** est oxydé à 1,00 V/ECS à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec 3×250 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne de silice (0 à 5% MeOH , dans le CH_2Cl_2) pour donner la métalloporphyrine désirée **1-Ni-P⁺**. Après évaporation du solvant et cristallisation ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane), **1-Ni-P⁺** est obtenu avec un rendement de 72 % ($m = 23,7$ mg).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,58 (s, CH_3 , 6H), 7,45 (d, $^3J = 7,7$ Hz, *m*-tol, 4H), 7,71-7,86 (m, *p,m*-Ph, *o*-tol, 22H), 7,94-7,97 (m, *o*-Ph, 2H), 8,21 (d, $^3J = 5,3$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,43 (d, $^3J = 5,3$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,57 (d, $^3J = 5,0$ Hz, β -Pyrr, 2H), 8,67 (d, $^3J =$

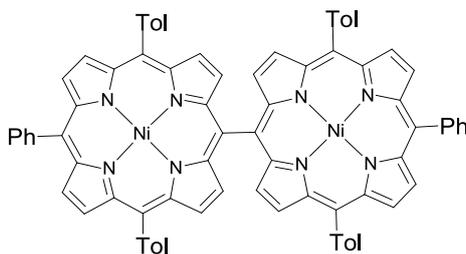
5,0 Hz, β -Pyr, 2H) ; ^{31}P (CD_2Cl_2 , 121 MHz, 298 K): δ (ppm) -144,5 (m, PF_6^-), 20,3 (s, P^+) ; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K): 21,47 ; 123,03 ; 123,31 ; 124,49 ; 126,02 ; 127,73 ; 128,40 ; 129,01 ; 130,83 ; 131,00 ; 131,58 ; 131,66 ; 131,83 ; 133,19 ; 133,68 ; 133,74 ; 134,55 ; 134,83 ; 135,41 ; 136,07 ; 139,04 ; 139,28 ; 140,63 ; 142,54 ; 144,21 ; 145,45. UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (log ϵ) 429 (5,18), 561 (3,78), 605 (3,96). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M} - \text{PF}_6]^{+} = 882,88$.

1-Ni-Cl \rightarrow 5-chloro-10,20-bis-p-tolyl-15-phénylporphyrine de nickel(II)

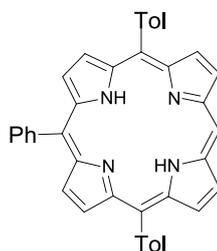


20 mg de **1-Ni** (32,08 μmol) et 10 éq. de 2,6-lutidine (37 μl) sont dissous dans une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 4/1 contenant 0,1 M TEAPF_6 . **1-Ni** est oxydé à 0,95 V/ECS (-15 $\text{équiv. d'électrons}$) à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec 4×250 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour donner la métalloporphyrine désirée **1-Ni-Cl**. Après évaporation du solvant et cristallisation (THF/eau distillée), **1-Ni-Cl** est obtenu avec un rendement de 80 % ($m = 16,8$ mg).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,65 (s, CH_3 , 6H), 7,51 (d, $^3J = 7,7$ Hz, *m*-tol, 4H), 7,64-7,74 (m, *p,m*-Ph, 3H), 7,87 (d, $^3J = 7,7$ Hz, *o*-tol, 4H), 7,96-8,00 (m, *o*-Ph, 2H), 8,69 (d, $^3J = 5,0$ Hz, β -Pyr, 2H), 8,72 (d, $^3J = 5,0$ Hz, β -Pyr, 2H), 8,82 (d, $^3J = 5,0$ Hz, β -Pyr, 2H), 9,49 (d, $^3J = 5,0$ Hz, β -Pyr, 2H) ; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K): 21,59 ; 119,98 ; 120,19 ; 127,35 ; 128,07 ; 128,27 ; 130,59 ; 132,69 ; 132,99 ; 133,44 ; 134,05 ; 137,91 ; 138,26 ; 141,05 ; 141,80 ; 143,58 ; 143,62 ; 143,65. UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (absorbance relative / %) = 416 (100), 531 (8,4). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M}]^{*+} = 655,84$.

2-Ni → 5,5'-bis(10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine) de nickel(II)

30 mg de **1-Ni** (48,12 μmol) est dissous dans 15 ml de CHCl_3 . 2,2 éq. de PIFA sont ensuite ajoutés et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 minutes. La solution est lavée avec 4×250 ml d'eau distillée. Après évaporation du solvant, le mélange réactionnel est purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2) pour donner le produit désiré **2-Ni**. Après évaporation du solvant et cristallisation ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$), **2-Ni** est obtenu avec un rendement de 40 % ($m = 11,9$ mg). RMN ^1H (THF-*d*8, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) 8,81 (s, β -Pyrr, 8H), 8,56 (d, $^3J = 4,8$ Hz, β -Pyrr, 4H), 8,07-8,15 (m, *o*-Ph, 4H), 8,03 (d, $^3J = 4,7$ Hz, β -Pyrr, 4H), 7,91 (d, $^3J = 7,8$ Hz, *o*-Tol, 8H), 7,68-7,80 (m, *m-p*-Ph, 6H), 7,44 (d, $^3J = 7,3$ Hz, *m*-Tol, 4H), 2,57 (s, CH_3 , 12H). UV-visible λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm (absorbance relative / %)= 414 (95), 446 (100), 536 (26,89). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): $[\text{M}]^{*+} = 1242,23$.

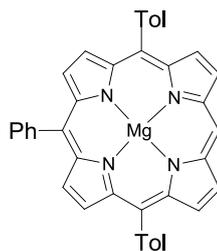
1-H₂ → 10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine

Après dissolution de **1-Zn** (15,0 mg, 23,8 μmol) dans 80 mL d'acétone, 20 mL d'acide chlorhydrique concentré est ajouté et le mélange réactionnel est agité pendant une minute à température ambiante. La phase organique est lavée 2×200 ml à l'eau distillée et neutralisée avec 100 ml de solution d'acétate de sodium saturée. La phase organique est encore lavée

avec 3×250 ml d'eau distillée. Après évaporation du solvant, Le brut est ensuite purifié sur colonne de silice (CH₂Cl₂), pour donner le produit désiré **1-H₂**. Après évaporation du solvant et cristallisation (CD₂Cl₂/MeOH), **1-H₂** est obtenu avec un rendement de 89 % (m = 12,1 mg).

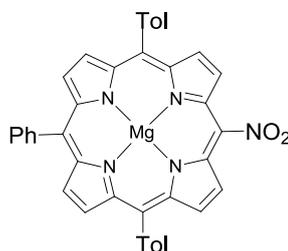
RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) -3,04 (s, NH, 2H), 2,73 (s, CH₃, 6H), 7,62 (d, ³J = 7,7 Hz, *m*-tol, 4H), 7,73-7,84 (m, *p,m*-Ph, 3H), 8,13 (d, ³J = 7,9 Hz, *o*-tol, 4H), 8,20-8,23 (m, *o*-Ph, 2H), 8,87 (d, ³J = 4,8 Hz, β-Pyrr, 2H), 8,93 (d, ³J = 4,8 Hz, β-Pyrr, 2H), 9,05 (d, ³J = 4,6 Hz, β-Pyrr, 2H), 9,38 (d, ³J = 4,6 Hz, β-Pyrr, 2H), 10,25 (s, β-Pyrr, 1H). UV-visible λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (absorbance relative / %) = 413 (100), 509 (4,24), 544 (1,39), 583 (1,21), 639 (0,56). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): [M]⁺ = 566,78.

1-Mg → 10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine de magnésium(II)



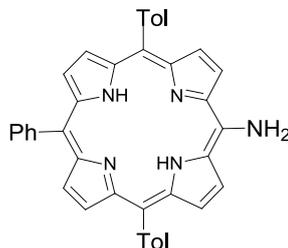
200 mg de **1-H₂** (0,35 mmol) et 2,60 g de MgBr₂ sont dissous dans une solution de 50 ml de CH₂Cl₂ contenant 80 éq. de triéthylamine (4 mL). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 10 mn. Le brut est lavé avec 5×250 ml d'eau distillée. Il est ensuite purifié sur colonne d'alumine (0 à 1 % MeOH dans le CH₂Cl₂) pour donner la métalloporphyrine désirée, **1-Mg**. Après évaporation du solvant et cristallisation (MeOH/H₂O), **1-Mg** est obtenu avec un rendement de 80 % (m = 165,6 mg).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,73 (s, CH₃, 6H), 7,59 (d, ³J = 7,8 Hz, *m*-tol, 4H), 7,71-7,79 (m, *p,m*-Ph, 3H), 8,12 (d, ³J = 7,8 Hz, *o*-tol, 4H), 8,20-8,23 (m, *o*-Ph, 2H), 8,88 (d, ³J = 4,5 Hz, β-Pyrr, 2H), 8,93 (d, ³J = 4,5 Hz, β-Pyrr, 2H), 9,03 (d, ³J = 4,3 Hz, β-Pyrr, 2H), 9,35 (d, ³J = 4,3 Hz, β-Pyrr, 2H), 10,19 (s, β-Pyrr, 1H). UV-visible λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (absorbance relative / %) = 420 (100), 558 (4,03), 595 (1,73). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): [M]⁺ = 587,97.

1-Mg-NO₂ → 5-nitro-10,20-bis-*p*-tolyl-15-phénylporphyrine de magnésium(II)

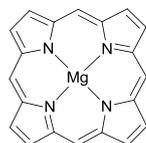
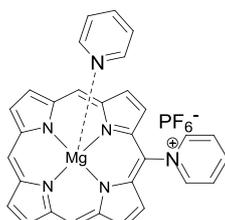
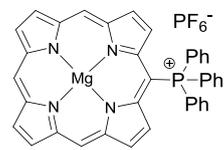
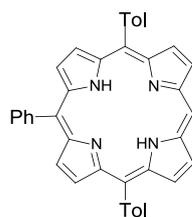
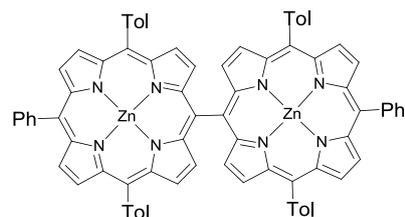
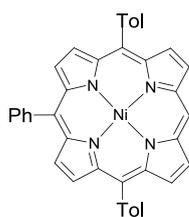
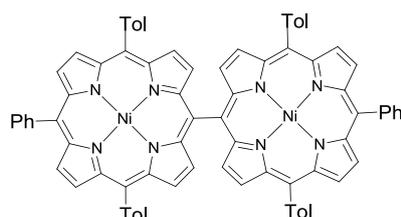
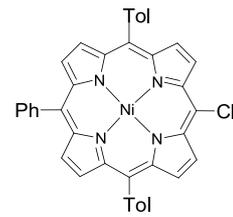
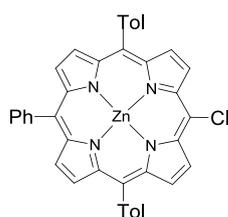
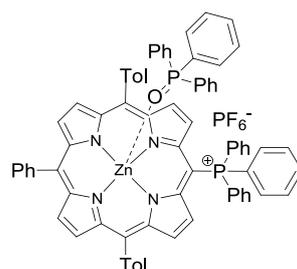
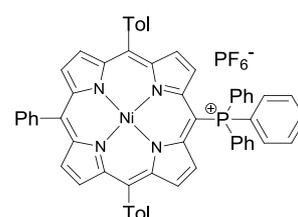
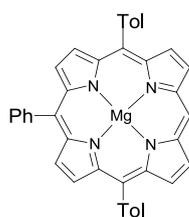
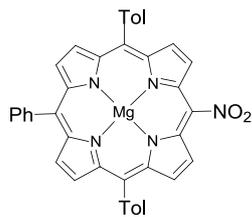
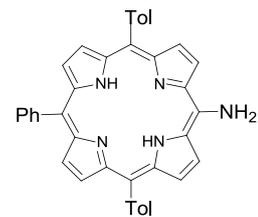
100 mg de **1-Mg** (0,17 mmol), 10 éq. de 2,6-lutidine (200 μ L) et 40 mg NaNO₂ (0,58 mmol) sont dissous dans 170 mL de CH₃CN contenant 0,1 M TEAPF₆. **1-Mg** est oxydé à deux électrons au potentiel de 0,70 V/ECS à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec 5 \times 750 ml d'eau distillée puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut est ensuite purifié sur colonne d'alumine (0 à 2 % MeOH dans le CH₂Cl₂) pour donner la métalloporphyrine désiré **1-Mg-NO₂**. Après évaporation du solvant et cristallisation (MeOH/H₂O), **1-Mg-NO₂** est obtenu avec un rendement de 91 % (m = 98,1 mg).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) 2,72 (s, CH₃, 6H), 7,59 (d, ³J = 7,7 Hz, *m*-tol, 4H), 7,71-7,81 (m, *p,m*-Ph, 3H), 8,08 (d, ³J = 7,4 Hz, *o*-tol, 4H), 8,16-8,20 (m, *o*-Ph, 2H), 8,82 (s, β -Pyr, 4H), 8,98 (d, ³J = 4,5 Hz, β -Pyr, 2H), 9,25 (d, ³J = 4,5 Hz, β -Pyr, 2H) ; RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 75 MHz, 298 K): 21,61 ; 125,07 ; 126,86 ; 126,98 ; 127,72 ; 127,99 ; 128,61 ; 132,48 ; 133,32 ; 133,84 ; 134,90 ; 137,87 ; 140,11 ; 143,26 ; 145,43 ; 150,19 ; 150,76 ; 152,00. UV-visible λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (absorbance relative / %) = 426 (100), 565 (7,97), 619 (6,12). Spectrométrie de masse (ESI-MS), m/z : [M+1]⁺ = 634,21.

1-H₂-NH₂ → 5-amino-10,20-bis-p-tolyl-15-phénylporphyrine

L'électrode de DEVARDA activée^[197] est placée dans la cellule contenant 170 ml MeOH à 1,5 % d'eau distillée et à 0,27 M de KOH. Un potentiel d'électrolyse est appliqué à -1,2 V/ECS pendant 20 mn pour adsorber l'hydrogène à la surface de l'électrode. Après avoir dissous 70 mg de **1-Mg-NO₂**, l'électrolyse est effectuée à 6 électrons au potentiel de -0,96 V/ECS. A la fin de l'électrolyse, 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 12 M sont ajoutés dans le milieu réactionnel. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, KCl précipité est éliminé par filtration. Le filtrat vert obtenu est évaporé et neutralisé avec 100 ml de solution d'acétate de sodium saturée. La phase organique est lavée avec 2×250 ml d'eau distillée. Après évaporation du solvant, le brut est ensuite purifié sur colonne d'alumine (CH₂Cl₂), pour donner le produit désiré **1-H₂-NH₂**. Après évaporation du solvant et cristallisation (évaporation lente dans le CH₂Cl₂), **1-H₂-NH₂** est obtenu avec un rendement de 80 % (m = 51,2 mg). RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz, 298 K) : δ (ppm) -0,78 (s, NH, 2H), 2,68 (s, CH₃, 6H), 5,81 (s, NH₂, 2H), 7,51 (d, ³J = 7,71 Hz, *m*-tol, 4H), 7,62-7,71 (m, *p,m*-Ph, 3H), 7,94 (d, ³J = 7,92 Hz, *o*-tol, 4H), 8,02-8,05 (m, *o*-Ph, 2H), 8,39 (d, ³J = 4,53 Hz, β-Pyrr, 2H), 8,40 (d, ³J = 4,89 Hz, β-Pyrr, 2H), 8,51 (d, ³J = 4,89 Hz, β-Pyrr, 2H), 8,62 (d, ³J = 4,62 Hz, β-Pyrr, 2H). UV-visible λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm (absorbance relative / %) = 425 (100), 542 (2,80), 580 (6,20), 622 (2,42), 686 (5,45). Spectrométrie de masse Maldi-Tof MS (dithranol): [M]⁺⁺ = 581,98.

4. Index des structures

**MgP****MgP-Py⁺****MgP-PPh₃⁺****1-Zn****1-H₂****2-Zn****1-Ni****2-Ni****1-Ni-Cl****1-Zn-Cl****1-Zn-P⁺****1-Ni-P⁺****1-Mg****1-Mg-NO₂****1-H₂-NH₂**

ANNEXE

Données cristallographiques

Données cristallographiques relatives au dérivé ***I*-formyldipyrrométhane**

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	
Formula weight	174.20	
Temperature	115(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.8435(5) Å	α = 90°.
	b = 6.9555(2) Å	β = 106.4700(10)°.
	c = 11.1256(4) Å	γ = 90°.
Volume	878.89(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.317 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	368	
Crystal size	0.45 x 0.42 x 0.40 mm ³	
Theta range for data collection	3.43 to 27.48°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -8 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	3559	
Independent reflections	1985 [R(int) = 0.0301]	
Completeness to theta = 27.48°	99.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1985 / 0 / 119	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0983	
R indices (all data)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1088	
Extinction coefficient	0.049(6)	
Largest diff. peak and hole	0.214 and -0.292 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques relatives au dérivé **MgP.(Py)₂**

Formula	C ₃₀ H ₂₂ MgN ₆
M	490.85
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c
a; Å	12.7579(9)
b; Å	15.0501(12)
c; Å	12.3850(8)
β ; °	92.071(4)
V; Å ³	2376.5(3)
Z	4
F(000)	1024
D _{calc} ; g/cm ³	1.372
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ ; Å	0.71073
μ ; mm ⁻¹	0.108
Crystal size; mm ³	0.18 x 0.10 x 0.08
$\sin(\theta) / \lambda$ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h: -16; 16 k: -19; 17 l: -16; 16
RC = Refl. Collected	4122
IRC = independent RC	2695 [R(int) = 0.0323]
IRCGT = RC and [I > 2 σ (I)]	2053
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2695 / 0 / 169
R for IRCGT	R1a = 0.0623 , wR2b = 0.1091
R for IRC	R1a = 0.0892 , wR2b = 0.1225
Goodness-of-fit	1.168
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	0.283 and -0.248

Données cristallographiques relatives au dérivé **MgP-Py⁺**

Empirical formula	C ₂₅ H ₁₆ Mg N ₅ , PF ₆ , 2.C ₂ H ₅ O	
Formula weight	660.85	
Temperature	115(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.6926(5) Å	α = 90°.
	b = 18.1603(9) Å	β = 107.908(2)°.
	c = 15.7997(8) Å	γ = 90°.
Volume	2919.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.469 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.190 mm ⁻¹	
F(000)	1332	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.0 mm ³	
Theta range for data collection	1.76 to 27.46°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	25469	
Independent reflections	6638 [R(int) = 0.1382]	
Completeness to theta = 27.46°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6638 / 0 / 291	
Goodness-of-fit on F ²	1.157	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.1099, wR2 = 0.1610	
R indices (all data)	R1 = 0.2081, wR2 = 0.1966	
Largest diff. peak and hole	0.497 and -1.285 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques relatives au dérivé **MgP-PPh₃⁺**

Formula	2.C ₄₀ H ₃₂ MgN ₄ OP, C ₇ H ₈ , PF ₆
M	1662.03
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P 21/c
a; Å	9.4786(4)
b; Å	25.8868(11)
c; Å	16.9780(7)
β; °	112.241(2)
V; Å ³	3856.0(3)
Z	2
F(000)	1716
Dcalc; g/cm ³	1.431
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of φ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm ⁻¹	0.200
Crystal size; mm ³	0.13 x 0.10 x 0.08
sin (θ) / λ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h: -12; 12 k: -33; 33 l: -22; 22
RC = Refl. Collected	16677
IRC = independent RC	8798 [R(int) = 0.0650]
IRCGT = RC and [I>2σ (I)]	5987
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8798 / 42 / 540
R for IRCGT	R1a = 0.0904 , wR2b = 0.1548
R for IRC	R1a = 0.1367 , wR2b = 0.1765
Goodness-of-fit	1.133
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	0.687 and -0.495

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Zn**

Formula	C ₄₀ H ₂₈ ZnN ₄
M	630.03
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P 21/c
a; Å	22.824(5)
b; Å	9.314(5)
c; Å	15.050(5)
β ; °	107.296(5)
V; Å ³	3055(2)
Z	4
F(000)	1304
Dcalc; g/cm ³	1.370
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ ; Å	0.71073
μ ; mm ⁻¹	0.840
Crystal size; mm ³	0.175 x 0.15 x 0.15
$\sin(\theta) / \lambda$ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h: -29; 29 k: -11; 12 l: -19; 19
RC = Refl. Collected	12577
IRC = independent RC	6935 [R(int) = 0.0354]
IRCGT = RC and [I > 2 σ (I)]	5272
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6935 / 0 / 408
R for IRCGT	R1a = 0.0612 , wR2b = 0.1067
R for IRC	R1a = 0.0866 , wR2b = 0.1169
Goodness-of-fit	1.155
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	0.355 and -0.476

Données cristallographiques relatives au dérivé **2-Zn**

Formula	$C_{86}H_{66}N_{80}Zn_2, 2.C_3H_6O$
M	1432.29
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
a; Å	10.9880(2)
b; Å	16.0826(4)
c; Å	22.0181(5)
α ; °	73.054(1)
β ; °	81.998(1)
γ ; °	74.217(1)
V; Å ³	3577.33(14)
Z	2
F(000)	1492
Dcalc; g/cm ³	1.330
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
λ ; Å	0.71073
μ ; mm ⁻¹	0.729
Crystal size; mm ³	0.225 x 0.125 x 0.1
$\sin(\theta) / \lambda$ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h: -14; 14 k: -20; 20 l: -28; 28
RC = Refl. Collected	28953
IRC = independent RC	16167 [R(int) = 0.0237]
IRCGT = RC and [I > 2 σ (I)]	13792
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16167 / 0 / 929
R for IRCGT	R1a = 0.0482 , wR2b = 0.1149
R for IRC	R1a = 0.0603, wR2b = 0.1238
Goodness-of-fit	1.078
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	1.584 and -0.562

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Zn-P⁺**

Empirical formula	C ₇₆ H ₅₇ N ₄₀ P ₂ Zn, PF ₆ , 0.45 (CH ₂ C ₁₂)	
Formula weight	1352.78	
Temperature	115(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 25.640(7) Å	α = 90°.
	b = 18.851(5) Å	β = 106.922(1)°.
	c = 14.964(3) Å	γ = 90°.
Volume	6920(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.303 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.526 mm ⁻¹	
F(000)	2796	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.79 to 27.47°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 32, -24 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	29199	
Independent reflections	15584 [R(int) = 0.0795]	
Completeness to theta = 27.47°	98.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15584 / 0 / 848	
Goodness-of-fit on F ²	1.070	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0973, wR2 = 0.2478	
R indices (all data)	R1 = 0.1450, wR2 = 0.2818	
Largest diff. peak and hole	2.947 and -0.605 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Ni**

Empirical formula	$C_{40}H_{28}N_4Ni$
Formula weight	623.37
Temperature	115(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 212121
Unit cell dimensions	a = 7.8292(4) Å b = 17.6253(10) Å c = 21.2086(11) Å
Volume	2926.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.415 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.701 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.92 to 27.43 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -22<=k<=22, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	6511 / 6511 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.43	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6511 / 0 / 408
Goodness-of-fit on F ²	1.276
Final R indices [I>2σ (I)]	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1434
R indices (all data)	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1532
Absolute structure parameter	0.08(3)
Largest diff. peak and hole	0.548 and -0.502 e.Å ⁻³

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Ni-P⁺**

Empirical formula	C ₅₈ H ₄₂ N ₄ PNi, PF ₆	
Formula weight	1029.61	
Temperature	115(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.3136(4) Å	α = 87.634(2)°.
	b = 15.5847(6) Å	β = 83.678(2)°.
	c = 16.2590(7) Å	γ = 84.350(2)°.
Volume	2333.14(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.466 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.555 mm ⁻¹	
F(000)	1060	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.78 to 27.53°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	18462	
Independent reflections	10535 [R(int) = 0.0747]	
Completeness to theta = 27.53°	98.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10535 / 0 / 643	
Goodness-of-fit on F ²	1.202	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.1051, wR2 = 0.2069	
R indices (all data)	R1 = 0.1533, wR2 = 0.2303	
Largest diff. peak and hole	1.171 and -0.554 e.Å ⁻³	

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Ni-Cl**

Empirical formula	C ₄₀ H ₂₇ ClN ₄ Ni, C ₆ H ₁₄	
Formula weight	750.65	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.3951(3) Å	α = 109.8120(10) °
	b = 13.5257(5) Å	β = 106.495(2) °
	c = 13.7389(5) Å	γ = 100.456(2) °
Volume	1817.43(11) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.372 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.789 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Crystal size	0.175 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.59 to 27.51 deg.	
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	15456 / 8224 [R(int) = 0.0413]	
Completeness to theta = 27.51	98.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8224 / 0 / 473	
Goodness-of-fit on F ²	1.113	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1537	
R indices (all data)	R1 = 0.0893, wR2 = 0.1684	
Largest diff. peak and hole	0.699 and -0.729 e. Å ⁻³	

Données cristallographiques relatives au dérivé **1-Mg-NO₂**

Empirical formula	C ₄₀ H ₂₇ MgN ₅ O ₃ , H ₂ O	
Formula weight	661.99	
Temperature	115 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 16.5741(6) Å	α = 90°.
	b = 12.8745(4) Å	β = 105.766(2)°.
	c = 31.4666(10) Å	γ = 90°.
Volume	6461.8(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹	
F(000)	2752	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.58 to 27.45°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 14, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected	23533	
Independent reflections	14331 [R(int) = 0.0277]	
Completeness to theta = 27.45°	96.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14331 / 0 / 943	
Goodness-of-fit on F ²	1.162	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.1236, wR2 = 0.2882	
R indices (all data)	R1 = 0.1494, wR2 = 0.3077	
Largest diff. peak and hole	0.868 and -0.658 e.Å ⁻³	

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43*, 300.
- [2] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [3] G. R. Geier, J. Lindsey, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 159.
- [4] G. R. Geier, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1596.
- [5] D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275.
- [6] S. Hatscher, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 157.
- [7] C. Brückner, J. J. Posakony, C. K. Johnson, R. W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455.
- [8] J. E. Baldwin, M. J. Crossley, T. Klose, E. A. O'Rear_III, M. K. Peters, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 27.
- [9] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.
- [10] Y. Kuroda, H. Murase, Y. Suzuki, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2411.
- [11] T. Ema, T. Kuroda, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4529.
- [12] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384.
- [13] G. R. Geier, J. B. Callinan, P. D. Rao, J. S. Lindsey, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 810.
- [14] A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807.
- [15] S. Soret, *CR. Chim.* **1883**, *97*, 1267.
- [16] K. M. Smith, *Porphyrins Metalloporphyrins, Elsevier Scientific Publishing Compagny* **1975**, 612.
- [17] M. Kamo, A. Tsuda, Y. Nakamura, N. Aratani, K. Furukawa, T. Kato, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2079.
- [18] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *64*, 3005.
- [19] Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, S. C. Jeoung, H. S. Cho, S. K. Kim, N. Aratani, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 76.
- [20] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 135.
- [21] N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3389.
- [22] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93.

- [23] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. E. Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [24] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972.
- [25] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176.
- [26] G. Bringmann, D. C. G. Götz, T. A. M. Gulder, T. H. Gehrke, T. Bruhn, T. Kupfer, K. Radacki, H. Braunschweig, A. Heckmann, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17812.
- [27] Y. Deng, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1066.
- [28] M. O. Senge, B. Rößler, J. v. Gersdorff, A. Schäfer, H. Kurreck, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3363.
- [29] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399.
- [30] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q. Y. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3994.
- [31] L.-A. Fendt, H. Fang, M. E. Plonska-Brzezinska, S. Zhang, F. Cheng, C. Braun, L. Echegoyen, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4659.
- [32] C.-A. Wu, C.-L. Chiu, C.-L. Mai, Y.-S. Lin, C.-Y. Yeh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4534.
- [33] M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165.
- [34] B. Habermeyer, A. Takai, C. P. Gros, M. E. Ojaimi, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 17670.
- [35] H. J. Callot, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *50*, 4957.
- [36] X. Zhou, M. K. Tse, T. S. M. Wan, K. S. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3590.
- [37] D. E. Chumakov, A. V. Khoroshutin, A. V. Anisimov, K. I. Kobrakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 259.
- [38] G. Gao, J. V. Ruppel, D. B. Allen, Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9060.
- [39] P. K. Kumar, P. Bhyrappa, B. Varghese, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4849.
- [40] P. Hoffmann, G. Labat, A. Robert, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1991.
- [41] S. Banfi, E. Caruso, E. Fieni, L. Buccafurni, M. Gariboldi, R. Ravizza, E. Monti, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1319.
- [42] R. Luguya, L. Jaquinod, F. Fronczek, M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2757.
- [43] P. Wyrebek, S. Ostrowski, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 822.
- [44] L. Jin, L. Chen, J. Yin, J. Zhou, C. Guo, Q. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 527.

- [45] E. E. Bonfantini, A. K. Burrell, W. M. Campbell, M. J. Crossley, J. J. Gosper, M. M. Harding, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 708.
- [46] M. O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615.
- [47] X. Feng, I. Bischoff, M. O. Senge, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8693.
- [48] B. Krattinger, H.J.Callot, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7699.
- [49] M. O. Senge, I. Bischoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735.
- [50] J.-H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140.
- [51] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, in *The Porphyrin Handbook, Vol. 8, Chap 55* (Eds.: K. M. Kadish, K. Smith, R. Guilard), Academic Press, **2000**.
- [52] K. M. Kadish, L. R. Shiue, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1274.
- [53] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. E. Kahef, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969.
- [54] C. Inisan, J.-Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. L. Mest, *New J. Chem.* **1998**, 823.
- [55] C. Paul-Roth, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, C.Poriel, M. Abdalilah, J.Letessier, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 19.
- [56] G. H. Barnett, B. Ewans, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *44*, 4009.
- [57] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z.Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953.
- [58] L. Jin, J. Yin, L.Chen, C. Guo, Q. Chen, *Synlett* **2005**, *19*, 2893.
- [59] X. Shi, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1665.
- [60] O. Hammerich, J. H. P. Utley, L. Ebersson, *Organic Electrochemistry* **2001**, 1006.
- [61] H. J. Callot, A. Louati, M. Gross, *Bull Soc Chim Fr* **1983**, 317.
- [62] L. E. Kahef, M. E. Meray, M. Gross, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1986**, 621.
- [63] L. E. Kahef, M. Gross, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1989**, 963.
- [64] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1996**, 2007.
- [65] D. Schaming, I. Ahmed, J. Hao, V. Alain-Rizzo, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, A. Giraudeau, P. Audebert, L. Ruhlmann, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10454.
- [66] H. Fischer, W. Gleim, *Liebigs Ann.* **1936**, *521*, 157.
- [67] S. Krol, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2065.
- [68] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- [69] P. E. Ellis, W. A. Langdale, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 305.
- [70] S.Taniguchi, H.Hasegawa, M.Nishimura, M.Takahashi, *Synlett* **1999**, 73.

- [71] S. Neya, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1057.
- [72] M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99.
- [73] S. Neya, J. S. Quan, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3427.
- [74] S. Neya, J. S. Quan, M. Hata, T. Hoshino, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8731.
- [75] M. Senge, M. Davis, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 557.
- [76] F. R. Longo, J. E. Drach, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282.
- [77] R. Schlözer, J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 388.
- [78] D. Shi, R. T. Wheelhouse, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9341.
- [79] M. O. Senge, C. Ryppa, S. Hatscher, E. Kleinpeter, P. Wacker, U. Schilde, A. Wiehe, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3427.
- [80] J.-H. Fuhrhop, *Porphyrins Metalloporphyrins* **1968**, 601.
- [81] K. Yamashita, *Chem. Lett.* **1982**, 1085.
- [82] F. J. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, *Nature* **1980**, *284*, 40.
- [83] R. Schlözer, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 1975.
- [84] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
- [85] H. Fischer, W. Gleim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1936**, *521*, 157.
- [86] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3742.
- [87] G. D. Egorova, K. N. Solov'ev, A. M. Shul'ga, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 357.
- [88] S. Krol, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2065.
- [89] R. G. Yalman, *U.S. Pat.* , 3 579 533, **1971**.
- [90] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 1305.
- [91] S. Neya, H. Yodo, N. Funasaki, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 549.
- [92] R. P. Bonar-Law, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3623.
- [93] S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, 73.
- [94] S. Neya, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1057.
- [95] S. Neya, J. Quan, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8629.
- [96] S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8731.
- [97] I. Saltsman, I. Goldberg, Y. Balasz, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 239.

- [98] D. K. Dogutan, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5008.
- [99] D. K. Dogutan, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6187.
- [100] M. T. Huggins, D. A. Lightner, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 203.
- [101] S. K. Dey, D. A. Lightner, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2704.
- [102] M. Ptaszek, B. E. McDowell, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4328.
- [103] G. Wu, A. Wong, S. Wang, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 275.
- [104] W. R. Fawcett, M. Fedurco, K. M. Smith, H. Xie, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 281.
- [105] H. Xie, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1197.
- [106] R. Guillard, N. Jagerovic, A. Tabard, C. Naillon, K. M. Kadish, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 1957.
- [107] A. S. Hinman, B. J. Pavelich, A. E. Kondo, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *234*, 145.
- [108] J. S. Lindsey, J. N. Woodford, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1063.
- [109] N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2000**, 197.
- [110] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176.
- [111] Y. Nakamura, N. Aratani, A. Tsuda, A. Osuka, K. Furukawab, T. Kato, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 264.
- [112] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135.
- [113] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399.
- [114] L.-A. Fendt, H. Fang, M. E. Plonska-Brzezinska, S. Zhang, F. Cheng, C. Braun, L. Echegoyen, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4659.
- [115] T. Hasobe, H. Imahori, Hiroko Yamada, T. Sato, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 409.
- [116] C.-A. Wu, C.-L. Chiu, C.-L. Mai, Y.-S. Lin, C.-Y. Yeh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4534.
- [117] M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165.
- [118] M. O. Senge, X. Feng, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I* **2000**, 3615.
- [119] R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1057.
- [120] M. Zhou, M. Pagels, B. Geschke, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10065.
- [121] A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 139.
- [122] M. Zhou, M. Pagels, B. Geschke, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10065.

- [123] M. Zhou, J. Heinze, *J Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8451.
- [124] M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8443.
- [125] L. Guyard, P. Hapiot, P. Neta, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5698.
- [126] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. B* **1991**, *95*, 10158.
- [127] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, C. H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6703.
- [128] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 30.
- [129] J. A. A. W. Elemans, R. v. Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251.
- [130] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, C. H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3436.
- [131] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9105.
- [132] S. Muralidharan, R. G. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5106.
- [133] S. A. Krasnikov, N. N. Sergeeva, M. M. Brzhezinskaya, A. B. Preobrajenski, Y. N. Sergeeva, N. A. Vinogradov, A. A. Cafolla, M. O. Senge, A. S. Vinogradov, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 235207.
- [134] A. Kretschmann, M.-M. Walz, K. Flechtner, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2007**, 568.
- [135] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 135.
- [136] R. H. Felton, D. Dolphin, D. C. Borg, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 196.
- [137] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [138] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4174.
- [139] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 337.
- [140] A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, *293*, 79.
- [141] A. Tsuda, A. Osuka, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 75.
- [142] Y. Yamagushi, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9688.
- [143] J. Rault-Berthelot, C. Paul-Roth, C. Poriel, S. Juillard, S. Ballut, S. Drouet, G. Simonneaux, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *623*, 204.
- [144] C. H. Devillers, D. Lucas, A. K. D. Dime, Y. Rousselin, Y. Mugnier, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2404.

- [145] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953.
- [146] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2969.
- [147] H. J. Shine, A. G. Padilla, S.-M. Wu, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4069-4075.
- [148] L. E. Kahef, M. E. Meray, M. Gross, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1986**, 621.
- [149] L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1352.
- [150] C. H. Devillers, A. K. D. Dime, H. Cattey, D. Lucas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1893.
- [151] A. Wettmeyer, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, *CR. Chim.* **2002**, *5*, 353.
- [152] J. Deisenhofer, H. Michel, *Science* **1989**, *245*, 1463.
- [153] A. Małek, L. Latos-Grażyński, T. J. Bartczak, A. Żądło, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3222.
- [154] M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480.
- [155] C. H. Devillers, D. Lucas, A. K. D. Dime, Y. Rousselin, Y. Mugnier, *Dalton trans.* **2010**, *39*, 2404.
- [156] N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 55.
- [157] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, P. J. Chmielewski, P. V. Calcar, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3040.
- [158] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 558.
- [159] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304.
- [160] Q. Ouyang, Y. Z. Zhu, C. H. Zhang, K. Q. Yan, Y. C. Li, J. Y. Zheng, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5266.
- [161] A. K. Sahoo, Y. Nakamura, N. Aratani, K. S. Kim, S. B. Noh, H. Shinokubo, D. Kim, A. Osuka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 206.
- [162] A. Takai, B. Habermeyer, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6804.
- [163] A. K. D. Dime, C. H. Devillers, H. Cattey, B. Habermeyer, D. Lucas, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 929.
- [164] T. Kamada, N. Aratani, T. Ikeda, N. Shibata, Y. Higuchi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670.
- [165] Y. Inokuma, N. Ono, H. Uno, D. Y. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2005**, 3782.

- [166] T. Ikeda, J. M. Lintuluoto, N. Aratani, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3193.
- [167] S. Hiroto, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4054.
- [168] D. Bonifazi, G. Accorsi, N. Armaroli, F. Song, A. Palkar, L. Echegoyen, M. Scholl, P. Seiler, B. Jaun, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1839.
- [169] F. Atefi, J. C. McMurtrie, P. Turner, M. Duriska, D. P. Arnold, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6479.
- [170] Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Terasaka, H. Hotta, Y. Araki, O. Ito, M. Shiro, T. Sasamori, N. Tokitoh, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 891.
- [171] K. M. Kadish, E. V. Caemelbecke, G. Royal, in *The Porphyrin Handbook, Vol. 8* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, **2000**, pp. 1-114.
- [172] F. Ammar, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 115.
- [173] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [174] N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2000**, 197.
- [175] A. Nakano, H. Shimidzu, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9489.
- [176] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 283.
- [177] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724.
- [178] D. H. Ripin, D. A. Evans, *Oxford* **2005**.
- [179] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, *J Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 989.
- [180] J. Heinze, P. Tschuncky, in *The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, K. Wegner), Wiley-VCH Weinheim Germany, **1998**, p. 479.
- [181] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 49.
- [182] D. Chang, T. Malinski, A. Ulmann, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817.
- [183] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2201.
- [184] D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5288.
- [185] A. Wolberg, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982.
- [186] W. R. Fawcett, M. Fedurco, K. M. Smith, H. Xie, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 281.
- [187] A. S. Hinman, B. J. Pavelich, A. E. Kondo, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *234*, 145.
- [188] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, J. M. Savéant, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 30.

- [189] K. M. Kadish, M. M. Franzen, B. C. Han, C. Araullo-McAdams, D. Sazou, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 512.
- [190] K. M. Kadish, M. M. Franzen, B. C. Han, C. Araullo-McAdams, D. Sazou, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4399.
- [191] E. C. Johnson, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *26*, 2197.
- [192] K. M. Kadish, R. K. Rhodes, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2961.
- [193] J. March, *Adv. Org. Chem.* **1987**, 688.
- [194] M. N. Cortona, N. Vettorazzi, J. J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 245.
- [195] G. Z. Wu, H. K. Leung, *Chem. Eur. J.* **1990**, *1*, 1.
- [196] G. Belot, S. Desjardins, J. Lessard, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5347.
- [197] D. Robin, M. Comtois, A. Martel, R. Lemieux, A. K. Cheong, G. Belot, J. Lessard, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1218.
- [198] L. J. Esdaile, P. Jensen, J. C. McMurtrie, D. P. Arnold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2090.
- [199] A. J. Gross, C. Bucher, L. Coche-Guerente, P. Labbé, A. J. Downard, J.-C. Moutet, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1236.
- [200] A. M. V. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, C. Jeandon, J. Gisselbrecht, S. Choua, R. Ruppert, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4742.
- [201] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799.