

Titre : Fonctionnalisation, extension π et immobilisation de porphyrines par couplages oxydants C-N inter- et/ou intramoléculeaires

Mots clés : Porphyrines, électroréduction de sels de diazonium, matériaux porphyriniques, fusion C-N oxydante, pyridinium-porphyrines, azolium-porphyrines.

Résumé : Une nouvelle voie d'immobilisation électrochimique de porphyrines a été développée. Ainsi, des électrodes de carbone vitreux et d'ITO ont été modifiées par un fragment phénylpyridine par électroréduction du sel de diazonium correspondant. Puis, l'oxydation électrochimique de la 2,7,12,17-tetra-*tert*-butylporphyrine de zinc (II) réalisée par voltammétrie cyclique à l'aide de ces électrodes modifiées a conduit à la formation d'une liaison C-N entre la porphyrine et le fragment pyridinyle immobilisé. Ces matériaux cationiques constitués du fragment pyridinium ont été caractérisés de façon exhaustive par spectroscopie d'absorption UV-visible, électrochimie, MEB, AFM, XPS et TOF-SIMS. De plus, la 4-phényl-1-(3,8,13,18-tetra-*tert*-butylporphyrin-5-yl)pyridin-1-ium a été électrosynthétisée en oxydant la 2,7,12,17-tetra-*tert*-butylporphyrine de zinc (II) en présence de 4-phénylpyridine. Cette molécule a également été totalement caractérisée et a servi de référence pour l'analyse du matériau.

Des couplages oxydants C-N intramoléculeaires ont été réalisés par électrosynthèse à partir de porphyrines de zinc(II) substituées en position *meso* par un ou deux motifs thiopyridinyle. Lorsqu'une position *meso* est libre, un couplage oxydant C-C est tout d'abord observé, produisant le dimère *meso-meso* porphyrinique. Une fois le dimère formé, il est possible de réaliser consécutivement une puis deux réactions de fusion oxydante C-N. Lorsque la porphyrine est fonctionnalisée par deux substituants thiopyridinyle, la réaction de monofusion C-N est très sélective et la réaction de double fusion C-N ne produit qu'un seul des deux régioisomères attendus (régioisomère *anti*). Puis nous avons synthétisé puis immobilisé des systèmes analogues possédant une seule fonction thiopyridinyle afin de vérifier la faisabilité de la réaction de fusion C-N à l'état solide. Dans le but d'étendre ces réactions de fusion C-N en milieu homogène à d'autres dérivés, la 5,15-dibromo-10,20-ditolylporphyrine de Ni(II) a été fonctionnalisée dans les conditions de la S_NAr par l'aminopyridine et l'aminopyrimidine. Cependant, l'oxydation de ces dérivés n'a pas conduit aux produits de fusion C-N attendus.

Enfin, une nouvelle voie de synthèse de porphyrines substituées par des groupements azolium a été développée par électrosynthèse. Elles seront par la suite utilisées pour la préparation de complexes à base de carbènes *N*-hétérocycliques pour des applications en catalyse et électrocatalyse.

Title: Functionalization, π extension and immobilization of porphyrin *via* oxidative coupling C-N inter-and/or intramolecular.

Keywords: Porphyrins, electroreduction of diazonium salts, porphyrin-based materials, oxidative C-N fusion, pyridinium-porphyrins, azolium-porphyrins.

Abstract: A new route of electrochemical immobilization of porphyrins has been developed. Thus, glassy carbon and ITO electrodes were modified with a phenylpyridine moiety by electroreduction of the corresponding diazonium salt. Then, the electrochemical oxidation of 2,7,12,17-tetra-*tert*-butylporphyrin zinc(II) carried out by cyclic voltammetry using these modified electrodes led to the formation of a C-N bond between the porphyrin and the immobilized pyridinyl moiety. These cationic materials bearing a pyridinium moiety have been exhaustively characterized by UV-visible absorption spectroscopy, electrochemistry, SEM, AFM, XPS and TOF-SIMS. Additionally, 4-phenyl-1-(3,8,13,18-tetra-*tert*-butylporphyrin-5-yl)pyridin-1-ium was electrosynthesized by oxidizing 2,7,12,17-tetra-*tert*-butyl porphyrin zinc (II) in the presence of 4-phenylpyridine. This molecule was also completely characterized and served as a reference for the analysis of the material.

Intramolecular C-N oxidative couplings have been performed by electrosynthesis from zinc(II) porphyrins substituted in the *meso* position by one or two thiopyridinyl units. When a *meso* position is free, an oxidative C-C coupling is first observed, producing the *meso-meso* porphyrin dimer. Once the dimer has formed, it is possible to consecutively perform one and then two C-N oxidative fusion reactions. When the porphyrin is functionalized by two thiopyridinyl substituents, the C-N monofusion reaction is very selective and the C-N double fusion reaction produces only one of the two expected regioisomers (*anti* regioisomer). Then we synthesized and immobilized analogous systems with a single thiopyridinyl function in order to verify the feasibility of the C-N fusion reaction in the solid state. In order to extend these C-N fusion reactions in homogeneous medium to other derivatives, the 5,15-dibromo-10,20-ditolylporphyrin Ni(II) was functionalized under the conditions of S_NAr by aminopyridine and aminopyrimidine. However, oxidation of these derivatives did not afford the expected C-N fusion products.

Finally, a new way of synthesizing porphyrins substituted by azolium groups has been developed by electrosynthesis, which will subsequently be used for the preparation of NHCs complexes intended for application in catalysis and electrocatalysis.