



RÉGION  
BOURGOGNE  
FRANCHE  
COMTÉ

avec le Fonds européen de développement régional (FEDER)

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ  
PRÉPARÉE A L'INSTITUT DE CHIMIE MOLÉCULAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

Ecole doctorale Carnot – Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

M. Mathieu BERTHELOT

---

***EXTENSION  $\pi$  DE PORPHYRINES PAR COUPLAGE  
OXYDANT C-N INTRAMOLÉCULAIRE***

---

Thèse présentée et soutenue à l'Université Bourgogne Franche-Comté, le 17 septembre 2019

Composition du Jury :

M. BUCHER Christophe  
M. RICHTER Sébastien  
Mme. GRIMAUD Laurence  
M. ROMIEU Anthony  
M. DEVILLERS Charles  
M. LUCAS Dominique

Directeur de Recherche - ENS de Lyon  
Maître de Conférences HDR - Université de Montpellier  
Directrice de Recherche - ENS de Paris  
Professeur - Université Bourgogne Franche-Comté  
Maître de Conférences HDR - Université Bourgogne Franche-Comté  
Professeur - Université Bourgogne Franche-Comté

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse

**Titre :** Extension  $\pi$  de porphyrines par couplage oxydant C-N intramoléculaire

**Mots clés :** Porphyrines, Fusion C-N, Electrochimie Moléculaire, Electrosynthèse, Synthèse multi-étapes, Substitution Nucléophile Aromatique, Chimie hétérocyclique

**Résumé :** L'extension  $\pi$  de porphyrines a été réalisée par couplage oxydant C-N intramoléculaire entre un fragment pyridinyle périphérique et le cœur porphyrinique. Les précurseurs à fusionner ont été synthétisés au départ de la 5,15-bis(*p*-tolyl)porphyrine et de la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine. Celles-ci ont été fonctionnalisées par réactions de substitution nucléophile aromatique en position(s) *meso* ou de couplage croisé au palladium(0) en position  $\beta$ -pyrrolique permettant d'introduire la 2-mercaptopyridine et la 8-hydroxyquinoline. Le couplage de la 2-picoline sur la 5,15-bis(*p*-tolyl)-10-phénylporphyrine a également été réalisé par réaction entre l'organolithien correspondant et la porphyrine.

Afin de comparer l'influence du métal présent dans la cavité interne de la porphyrine sur la réaction de fusion C-N, les précurseurs ont été métallés au nickel(II) et au zinc(II). L'analyse par voltamétrie cyclique des complexes synthétisés a permis de mettre en évidence une différence de réactivité marquée selon la nature du métal inséré. Les conditions d'oxydation chimique et électrochimique permettant le couplage C-N du fragment pyridinyle sur la porphyrine ont été établies et adaptées à la substitution et à la métallation du macrocycle. Les propriétés électrochimiques, spectroscopiques et structurales des porphyrines fusionnées ont été analysées et comparées à leurs précurseurs respectifs.

**Title:**  $\pi$ -Extension of porphyrins *via* intramolecular aromatic oxidative C-N coupling

**Keywords:** Porphyrin, C-N Fusion, Molecular Electrochemistry, Electrosynthesis, Multi-step synthesis, Aromatic Nucleophilic Substitution, Heterocyclic chemistry

**Abstract :**  $\pi$ -extension of porphyrins has been performed *via* intramolecular oxidative C-N coupling of peripheral pyridinyl fragment(s) with the porphyrin core. These fusion reactions lead to the formation of C-N bond(s) between the substituent(s) and the porphyrin. The precursors were fonctionnalized with 2-mercaptopyridine, 8-hydroxyquinoline and 2-picoline at their *meso* or  $\beta$ -pyrrolic positions *via* aromatic nucleophilic substitution, cross-coupling reaction or reaction of the macrocycle with organolithium reagents. Voltametric analyses revealed some marked differences on

the reactivity of the porphyrins depending on their substitution pattern and metalation (nickel(II) or zinc(II)). Chemical and electrochemical conditions were established to perform the intramolecular oxidative coupling and adapted depending on the substitution and metalation. The electrochemical, spectroscopic and structural properties of the fused products were analysed and compared to their respective precursors.