

Substitutions nucléophiles sur porphyrines oxydées

Une voie simple et originale d'obtention de systèmes multiporphyriniques par électrochimie

Delphine Schaming et Laurent Ruhlmann

Résumé

Les porphyrines sont des macrocycles organiques aromatiques très répandus dans les domaines animal et végétal, à l'origine entre autres des processus de photosynthèse chez les plantes et des processus de respiration et de transport du dioxygène dans le sang chez les animaux et les humains. Pourvues de nombreuses propriétés et applications particulières, les porphyrines intéressent depuis longtemps les chercheurs qui tentent notamment de mimer la Nature et de reproduire de manière artificielle la photosynthèse en élaborant des systèmes macromoléculaires à base de porphyrines. De nombreuses voies de synthèse, souvent fastidieuses, permettant l'obtention de systèmes multiporphyriniques covalents ont ainsi été proposées. Cet article présente une technique électrochimique simple permettant la synthèse d'oligomères et de polymères de porphyrines, basée sur la substitution nucléophile de bases de Lewis sur des radicaux monocations ou des dications de porphyrines obtenus par oxydation électrochimique.

Mots-clés

Porphyrines, électrochimie, électrosynthèse, électropolymérisation, substitutions nucléophiles.

Abstract

Nucleophilic substitutions onto oxidized porphyrins: a simple and original way to obtain multiporphyrinic systems by electrochemistry

Porphyrins are aromatic organic macrocycles which are very spread in animal and vegetal domains. For instance, they are present in the process of photosynthesis for plants and in the processes of breathing and of dioxygen transport in blood for animals and humans. Endowed with a lot of particular properties and applications, porphyrins have long since interested researchers who especially attempt to mimic Nature and to artificially reproduce photosynthesis in developing porphyrin-based macromolecular systems. Then, a lot of synthesis ways allowing the formation of covalent multiporphyrinic systems have been proposed. While such syntheses of macromolecular systems can often prove to be difficult, this article presents an easy electrochemical approach allowing the synthesis of oligomers and polymers of porphyrins. This method is based on the nucleophilic substitution of Lewis bases onto porphyrin radical monocations or dications obtained by electrochemical oxidation.

Keywords

Porphyrins, electrochemistry, electrosynthesis, electropolymerization, nucleophilic substitutions.

Les porphyrines (*encadré 1*), macrocycles organiques aromatiques, sont des molécules naturelles omniprésentes dans le monde du vivant. Elles interviennent par exemple dans les processus de transport et de stockage du dioxygène dans le sang (hémoglobine et myoglobine), de transfert d'électrons au sein de la chaîne respiratoire (cytochrome c), dans la photosynthèse (chlorophylle), ou encore dans les processus catalytiques de nombreuses enzymes. Ces molécules possèdent en effet des propriétés électrochimiques et photoniques remarquables qui leur confèrent un rôle essentiel à la vie animale et végétale. Absorbant la lumière visible, les porphyrines sont également connues comme pigments. Ainsi, dans l'Antiquité déjà, les Grecs extrayaient de certains coquillages un pigment de couleur pourpre qu'ils utilisaient ensuite pour teindre les textiles. C'est ce colorant qui donna son nom à cette classe de molécules, le terme grec *porphureos* signifiant « pourpre ».

Dans le but de mieux comprendre le monde du vivant, voire de développer des systèmes biomimétiques pour

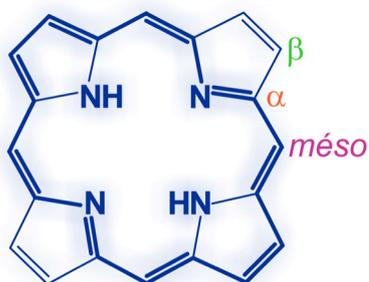
différents champs d'applications, les chercheurs n'ont cessé de porter un intérêt grandissant pour les porphyrines depuis plusieurs décennies. La synthèse de ces macrocycles organiques constitués de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par des ponts méthine est à présent bien maîtrisée. Leurs propriétés physico-chimiques sont également bien connues. Cependant, l'élucidation des processus de photosynthèse a permis de mettre en évidence la présence d'environ 200 cycles porphyriniques au sein des photosystèmes, et de montrer l'importance de l'arrangement spatial de ces macrocycles les uns par rapport aux autres. Les chercheurs tentent donc à présent d'élaborer différents systèmes macromoléculaires à base de porphyrines dans le but de reproduire artificiellement au plus près les processus de la photosynthèse. En particulier, beaucoup de travaux sont consacrés au développement de nouvelles stratégies de synthèse de systèmes multiporphyriniques covalents. Néanmoins, le plus souvent, il s'agit de synthèses organiques multi-étapes assez longues, entraînant de ce fait de faibles rendements. Dans cet article,

Encadré 1**Les porphyrines : structure et nomenclature**

Les porphyrines sont des dérivés substitués de la porphine, macrocycle organique constitué de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par quatre ponts méthine. Ce macrocycle est donc constitué de 20 atomes de carbone avec 22 électrons π , dont 18 sont délocalisables et lui confèrent son aromaticité.

Il est possible de distinguer trois types d'atomes de carbone différents sur la porphine, nommés *méso* (situés au niveau des ponts méthine), α et β (sur les cycles pyrroliques). Les différents substituants des porphyrines peuvent être portés soit par les atomes de carbone *méso*, soit par les atomes de carbone β de la porphine.

Il existe deux types de porphyrines, qui diffèrent dans l'occupation de la région centrale du noyau porphine : les porphyrines bases libres, pour lesquelles le centre du macrocycle est occupé par deux atomes d'hydrogène, et les métalloporphyrines, pour lesquelles la région centrale est occupée par un cation métallique.



Représentation de la porphine base libre indiquant les électrons π délocalisables (en gras) et les trois types d'atomes de carbone.

nous allons nous focaliser sur la nouvelle méthode de synthèse que nous avons développée, qui s'effectue par voie électrochimique et permet le greffage de substituants sur des macrocycles porphyriniques.

Les réactions de substitutions nucléophiles sur porphyrines oxydées

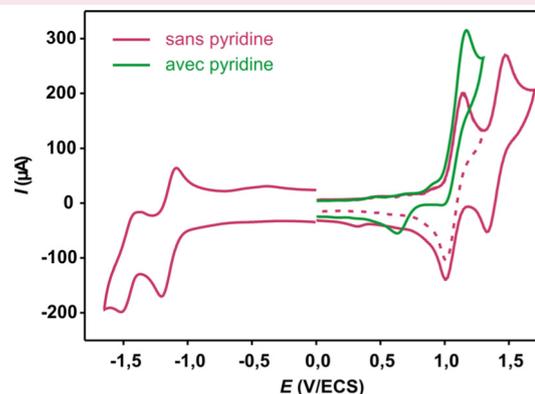
L'oxydation du macrocycle porphyrinique conduit à la formation d'un radical cation puis d'un dication (*encadré 2*), c'est-à-dire à l'obtention d'espèces électrophiles, et des réactions de substitutions nucléophiles (par exemple par des pyridines) peuvent alors être effectuées sur les atomes de carbone libres du macrocycle (*figure 1*). Ce type de réactivité a été mis en évidence dans les années 1970 par K.M. Smith pour des substitutions en position *méso* [1-3] et H. J. Shine pour des substitutions en position β [4] (*encadré 1*) de différents types de nucléophiles (chlorure, nitrite, cyanure, thiocyanate, azoture, pyridine, imidazole, triphénylphosphane, acétate, etc.). Divers oxydants chimiques, comme le diode par exemple, avaient alors été utilisés pour oxyder les porphyrines. Dans les années 1980 et 1990, A. Giraudeau a montré qu'il était possible d'effectuer ce même type de réactions, en oxydant les porphyrines non plus avec un oxydant chimique, mais par électrochimie (*figure 1*), c'est-à-dire en appliquant à une électrode de travail un potentiel suffisamment positif pour permettre la formation du radical cation du macrocycle [5-8]. De bien meilleurs rendements ont ainsi été obtenus (de l'ordre de 70 à 90 %, alors que par voie chimique ils étaient plutôt de 30 à 50 %).

D'un point de vue expérimental, l'électrosynthèse est permise en effectuant une électrolyse à potentiel constant d'une

Encadré 2**L'électrochimie des porphyrines**

Les porphyrines peuvent s'oxyder, en deux étapes monoélectroniques réversibles, pour conduire au radical monocation puis au dication. De manière similaire, elles peuvent se réduire, également en deux étapes monoélectroniques réversibles, pour conduire au radical monoanion puis au dianion. Dans le cas des métalloporphyrines, le cation métallique central peut être soit inerte électrochimiquement (porphyrines de Zn^{II} , Mg^{II} , Ru^{II} , etc.), soit électroactif (porphyrines de Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , etc.). Dans ce dernier cas, un processus redox supplémentaire, correspondant à la réduction ou l'oxydation du cation métallique électroactif, est observable.

Les propriétés électrochimiques des porphyrines sont principalement étudiées par voltampérométrie cyclique, méthode consistant à effectuer un balayage en potentiel d'une électrode dite de travail trempant dans une solution de porphyrines (par rapport à une électrode dite de référence), tout en mesurant le courant traversant le circuit. Lorsque le potentiel auquel se produit un processus d'oxydoréduction est atteint, cela se traduit par une augmentation du courant, et conduit à l'apparition d'une vague. La *figure* ci-dessous représente le voltampérogramme de la *méso*-tétraphénylporphyrine (en pourpre), où apparaissent clairement les deux vagues réversibles en oxydation et les deux vagues réversibles en réduction. La réversibilité des vagues signifie qu'une fois formés, les cations et anions porphyriniques sont respectivement re-réduits et re-oxydés en la porphyrine initiale au cours du balayage retour en potentiel. En présence d'un nucléophile, comme par exemple la pyridine, la première vague d'oxydation devient irréversible (voltampérogramme vert). En effet, une fois le radical cation formé, celui-ci va réagir avec la pyridine comme décrit dans cet article, et par conséquent, le radical cation ne peut pas être re-réduit au cours du balayage en potentiel retour, ce qui se traduit par l'irréversibilité de la vague correspondant à la formation de ce radical cation.



En pourpre : voltampérogramme cyclique de la *méso*-tétraphénylporphyrine (1 mmol L^{-1}) en milieu 1,2-dichloroéthane + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NBu_4PF_6 (électrolyte support) ; en vert : effet de l'ajout de dix équivalents de pyridine par porphyrine sur la première vague d'oxydation de la porphyrine (vitesse de balayage : 100 mV s^{-1} ; électrode de travail : platine ; électrode de référence : au calomel et saturé en KCl).

solution de porphyrine (notée Porph) en présence d'un nucléophile (Nu). Le courant (i) est alors mesuré en fonction du temps (t), et sa valeur décroît quasi exponentiellement au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro, indiquant la fin de la réaction. L'intégration de la courbe $i = f(t)$ permet alors de mesurer le nombre d'électrons échangés. Un nombre de deux électrons par unité porphyrinique a ainsi pu être déterminé, conduisant au bilan réactionnel suivant [9] :



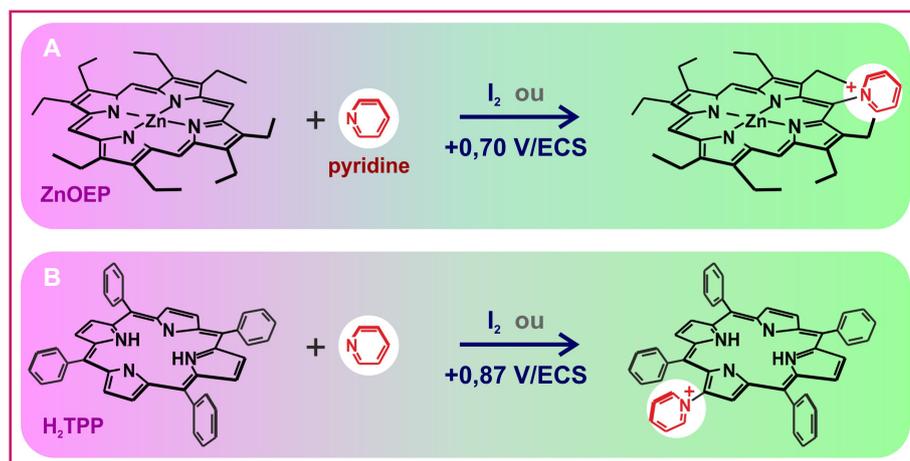


Figure 1 - Deux voies de synthèse possibles, chimique ou électrochimique, (A) de la *méso*-pyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc à partir de la β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP), et (B) de la β -pyridinium-*méso*-tétraphénylporphyrine à partir de la *méso*-tétraphénylporphyrine (H_2 TPP).

Les synthèses sont effectuées en milieu organique. Le potentiel est donné par rapport à l'électrode au calomel, saturée en KCl (ECS).

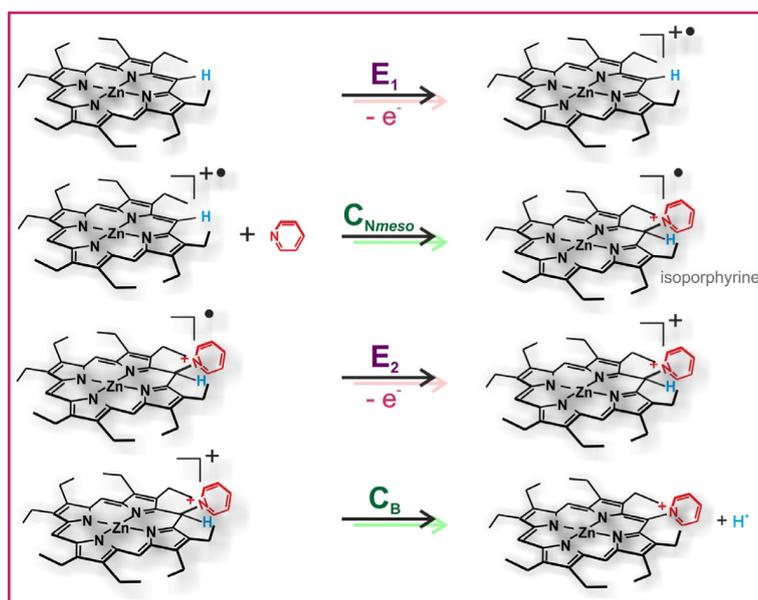


Figure 2 - Mécanisme de type ECEC de substitution d'une pyridine en position *méso* de la β -octaéthylporphyrine de zinc.

Une base non nucléophile peut aussi généralement être ajoutée au milieu réactionnel (2,6-lutidine par exemple) dans le but de neutraliser les protons libérés au cours de la réaction, et ainsi d'éviter de protoner et donc de consommer le nucléophile utile à la réaction.

Des travaux plus approfondis ont permis de déterminer plus précisément le mécanisme mis en jeu [9]. Ainsi, dans le cas d'un greffage en position *méso*, il a été démontré que la réaction suit un mécanisme en quatre étapes, avec deux étapes électrochimiques (étapes E) et deux étapes chimiques (étapes C) (mécanisme dit de type ECEC, *figure 2*). En effet, la porphyrine est d'abord oxydée au stade de radical cation (première étape E). Le macrocycle, devenu ainsi électrophile, peut alors subir une réaction d'addition du nucléophile sur l'un de ses atomes de carbone libre (c'est-à-dire un atome de carbone qui ne porte qu'un atome d'hydrogène) (première étape C), conduisant à un macrocycle dont l'aromaticité est rompue et que l'on nomme « isoporphyrine ». La réaction se

faisant sous oxydation permanente, cette isoporphyrine est alors oxydée (seconde étape E), ce qui permet ensuite l'élimination du proton sur l'atome de carbone substitué par le nucléophile (seconde étape C) et entraîne la ré-aromaticité du macrocycle. Dans le cas d'un greffage en position β , le mécanisme est un peu plus compliqué, dans la mesure où les positions *méso* sont généralement plus réactives. Il en résulte, après obtention du radical cation (première étape E), une addition du nucléophile en position *méso* (première étape C), malgré la présence d'un substituant sur cet atome de carbone. Comme précédemment, l'isoporphyrine ainsi obtenue est à nouveau oxydée (seconde étape E), ce qui entraîne alors la substitution d'un second nucléophile, cette fois en position β (deuxième étape C), qui se fait de manière concomitante à la perte du nucléophile précédemment greffé en position *méso*. Le proton en position β est finalement perdu (troisième étape C). Nous avons donc dans ce cas un mécanisme de type ECECC.

Outre de meilleurs rendements, l'avantage de la voie électrochimique, comparativement à la voie chimique, repose sur la possibilité de choisir très précisément le potentiel appliqué. Il est ainsi possible de contrôler minutieusement le nombre de nucléophiles greffés. En effet, dans le cas d'un nucléophile non chargé initialement (une pyridine par exemple), la réaction conduit au greffage d'un substituant chargé positivement (un pyridinium dans ce cas). Or plus un composé est chargé positivement, plus il est difficile de l'oxyder. Ainsi, l'oxydation de la porphyrine cationique monosubstituée se fera à un potentiel plus élevé que l'oxydation de la porphyrine neutre initiale. Par conséquent, si le potentiel appliqué est trop bas pour réoxyder le macrocycle monosubstitué, la réaction s'arrête à la monosubstitution, alors qu'au contraire si le potentiel est plus élevé, la réaction peut se poursuivre, et une disubstitution (voire une tri- ou une tétrasubstitution) pourra être réalisée. Ainsi, selon le potentiel appliqué, le nombre et la position des substituants greffés peuvent être contrôlés (*figure 3*) [9].

Outre de meilleurs rendements, l'avantage de la voie électrochimique, comparativement à la voie chimique, repose sur la possibilité de choisir très précisément le potentiel appliqué. Il est ainsi possible de contrôler minutieusement le nombre de nucléophiles greffés. En effet, dans le cas d'un nucléophile non chargé initialement (une pyridine par exemple), la réaction conduit au greffage d'un substituant chargé positivement (un pyridinium dans ce cas). Or plus un composé est chargé positivement, plus il est difficile de l'oxyder. Ainsi, l'oxydation de la porphyrine cationique monosubstituée se fera à un potentiel plus élevé que l'oxydation de la porphyrine neutre initiale. Par conséquent, si le potentiel appliqué est trop bas pour réoxyder le macrocycle monosubstitué, la réaction s'arrête à la monosubstitution, alors qu'au contraire si le potentiel est plus élevé, la réaction peut se poursuivre, et une disubstitution (voire une tri- ou une tétrasubstitution) pourra être réalisée. Ainsi, selon le potentiel appliqué, le nombre et la position des substituants greffés peuvent être contrôlés (*figure 3*) [9].

Vers une méthode simple de synthèse de dimères et d'oligomères de porphyrines

L'utilisation de molécules possédant deux sites nucléophiles (typiquement des bipyridines ou des diphosphanes) nous a alors naturellement permis d'obtenir des dimères, voire des oligomères de porphyrines (séparés par des espaceurs de type bipyridinium – appelés aussi viologènes – ou diphosphonium, respectivement) (*figures 3* et 4A) [7, 10-13]. En effet, après substitution d'un des deux sites nucléophiles sur un macrocycle, la porphyrine monosubstituée ainsi obtenue peut à son tour jouer le rôle de nucléophile vis-à-vis d'une seconde porphyrine, conduisant à la formation d'un dimère. Dans la mesure où il est possible de contrôler le nombre de substituants greffés sur les porphyrines, des oligomères peuvent être obtenus, avec un contrôle parfait du nombre de

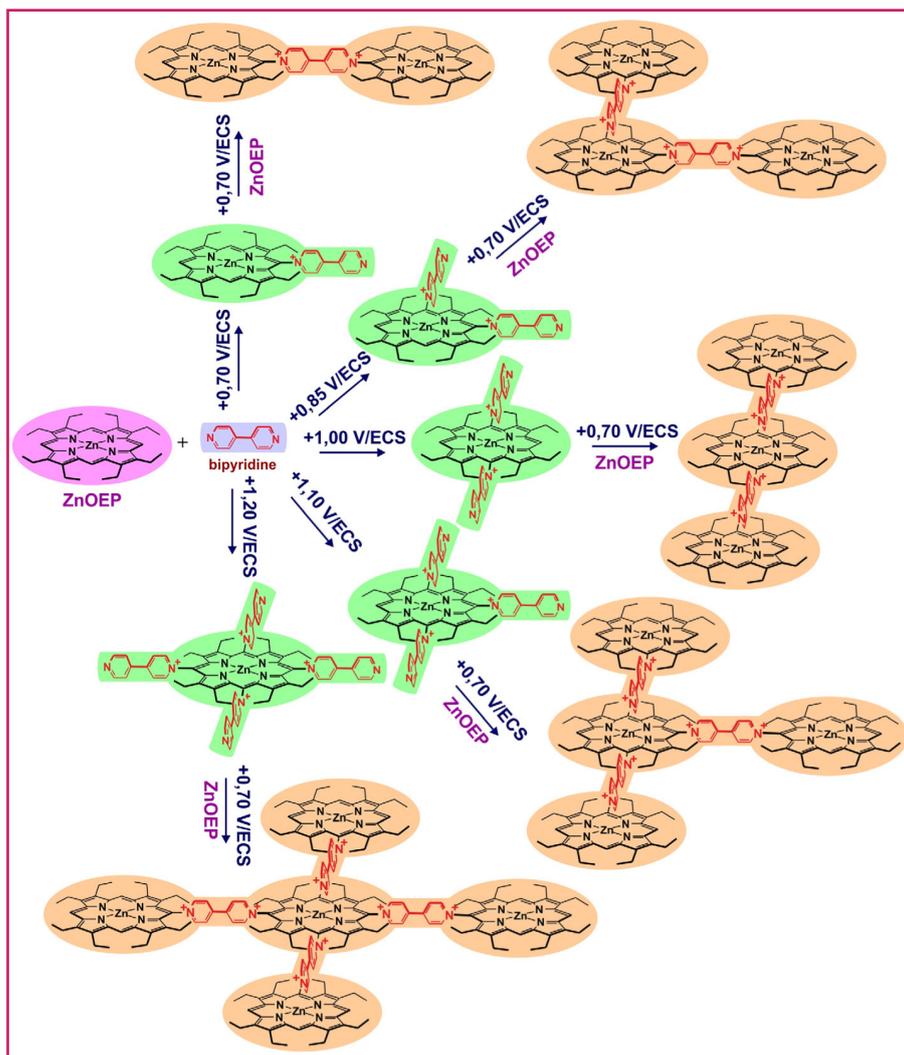


Figure 3 - Substitution d'une, deux, trois ou quatre bipyridines sur la β -octaéthylporphyrine de zinc selon le potentiel appliqué, conduisant dans une seconde étape à la formation de dimères, trimères, tétramères ou pentamères de porphyrines.

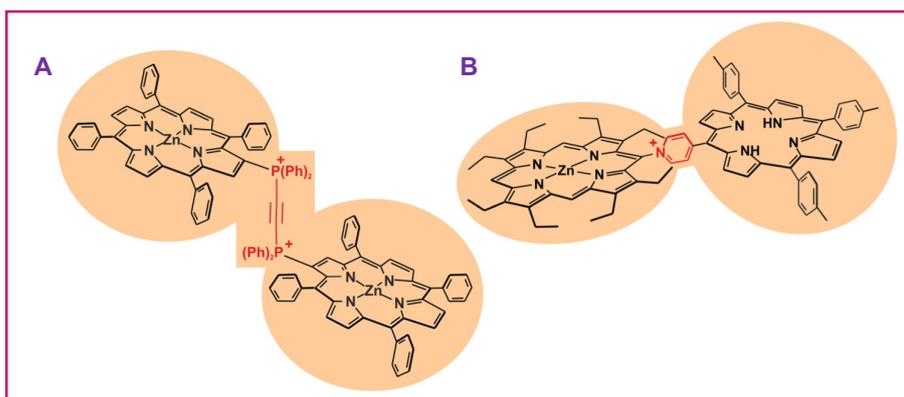


Figure 4 - Exemple (A) d'un dimère de porphyrines obtenu à partir d'un diphosphane, et (B) d'un dimère obtenu à partir d'une porphyrine possédant un groupe pyridyle pendent.

macrocycles (figure 3). Les rendements, d'environ 70 à 80 %, sont bons pour ce type de composés macromoléculaires.

Il est à noter que de tels oligomères ont également pu être obtenus en utilisant des porphyrines substituées par une ou plusieurs pyridines pendantes, conduisant donc à des oligomères de porphyrines possédant des pyridiniums comme espaceurs (figure 4B) [14-15].

Électropolymérisation de porphyrines

Cette méthode électrochimique de couplage de porphyrines a ensuite pu être étendue à la formation de polymères de porphyrines (figure 5), en appliquant un potentiel d'oxydation encore plus élevé. Ces polymères sont insolubles du fait du grand nombre de cycles porphyriniques que contiennent les chaînes. Si une électrolyse à potentiel constant comme auparavant est possible, la formation de polymères par électrochimie est généralement exécutée en procédant par balayages itératifs par voltampérométrie cyclique, c'est-à-dire en effectuant des cycles successifs entre deux valeurs de potentiels, l'une en oxydation et l'autre en réduction (figure 6A). Cela permet en effet une meilleure homogénéisation et une meilleure organisation du film de polymère qui va se déposer sur l'électrode du fait de son insolubilité. Quand le potentiel est positif et suffisamment élevé, les porphyrines sont oxydées (jusqu'au stade du dication, plus réactif, qui est la première étape nécessaire dans le cas d'une polymérisation par balayages itératifs), permettant la croissance du film de polymère. Pour des raisons cinétiques, le radical monocation n'aurait en effet pas suffisamment de temps pour réagir avant le balayage en sens retour. Puis la valeur du potentiel imposé décroît progressivement, jusqu'à être suffisamment négative pour permettre la réduction des protons libérés au cours de la polymérisation. Cela permet donc d'éviter l'emploi d'une base dans le milieu réactionnel. Le potentiel est alors à nouveau augmenté jusqu'à la valeur maximale choisie, la croissance des chaînes de polymère continue, et ainsi de suite.

Ce type de polymérisation électrochimique a tout d'abord été effectué en utilisant comme monomère une porphyrine substituée par un ou plusieurs cations pyridinium (substitution effectuée aussi par électrochimie comme décrit précédemment), entraînant la formation de polymères où les macrocycles sont reliés entre eux par des espaceurs de type viologène (figure 5, voie A) [16-18]. Des porphyrines substituées par une ou plusieurs pyridines pendantes ont également pu être utilisées, permettant de réduire la taille de l'espaceur entre les macrocycles [19].

Afin d'éviter la synthèse parfois longue des monomères possédant le bon substituant polymérisable (greffage préalable d'un bipyridinium par exemple), nous avons également montré qu'il est possible d'obtenir

des polymères similaires avec des espaceurs de type viologène en utilisant comme monomère une porphyrine commerciale non substituée en présence de la bipyridine (figure 5, voie B) [20]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir synthétiser une grande variété de polymères puisqu'il est à présent facile de moduler la nature de l'espaceur entre les macrocycles. En effet, toute molécule possédant deux sites

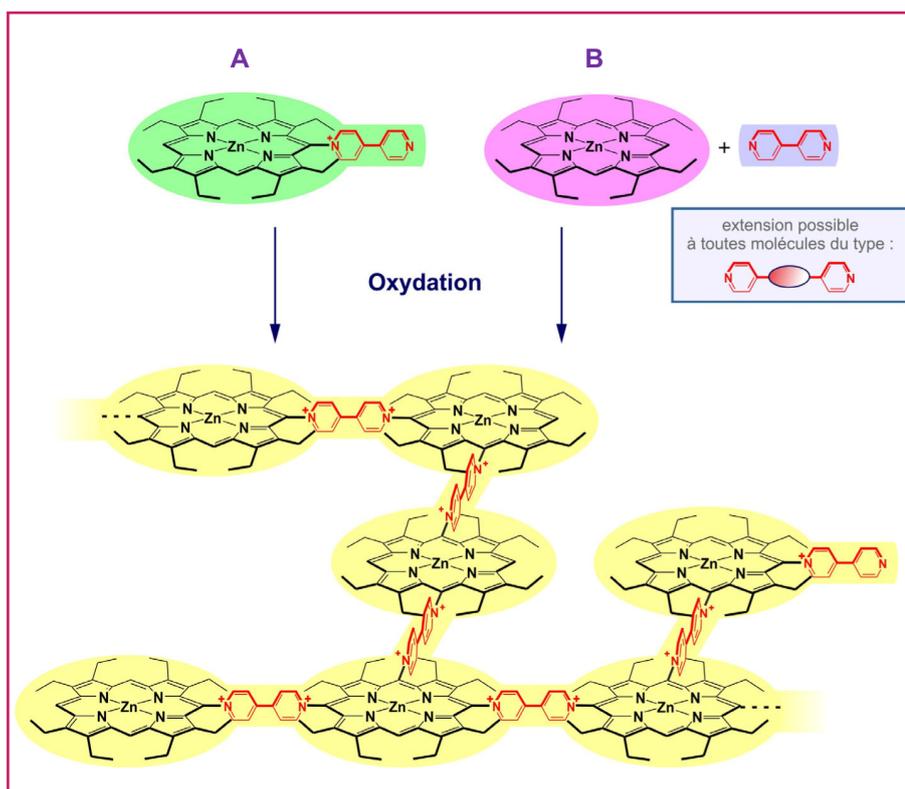


Figure 5 - Deux voies d'obtention d'un polymère de β -octaéthylporphyrine de zinc où les macrocycles sont séparés par des espaceurs de type viologène : (A) à partir d'une porphyrine substituée par un groupe nucléophile, la *méso*-bipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc, et (B) à partir d'une porphyrine non substituée par un nucléophile, la β -octaéthylporphyrine de zinc, mais en présence de bipyridine libre en solution. Dans ce dernier cas, toute molécule répondant au schéma en encadré peut servir comme espaceur entre les macrocycles.

nucléophiles peut *a priori* être employée, en particulier tout composé possédant deux groupes pyridyle pendants (figure 5, en encadré) [18, 21].

Quelle que soit la méthode d'électropolymérisation employée, le courant mesuré croît progressivement au cours des balayages électrochimiques successifs, ce qui caractérise la formation d'un dépôt conducteur sur l'électrode (figure 6A). Le nombre de cycles effectués permet alors de contrôler l'épaisseur du film de polymère déposé sur l'élec-

trode. Un décalage progressif des vagues d'oxydation vers des potentiels plus élevés est observé au cours de la polymérisation, ce qui montre que les porphyrines sont de plus en plus difficiles à oxyder, et cela du fait de l'accumulation des charges positives sur le polymère. Par ailleurs, de nouvelles vagues apparaissent dans le domaine négatif, qui sont caractéristiques de la réduction des espaceurs viologènes présents entre les cycles porphyriniques. Une analyse morphologique par microscopie à force atomique (AFM) des électrodes ainsi modifiées montre que le polymère se dépose sous la forme de petites pelotes qui peuvent contenir jusqu'à quelques milliers de motifs (figure 6B). La protection de deux des quatre positions *méso* permet également de contrôler la direction de la polymérisation (obtention de polymères linéaires) [16, 21].

Conclusion

Alors que la synthèse organique d'oligomères ou de polymères de porphyrines est souvent une tâche complexe, nous avons mis au point une technique électrochimique simple, permettant d'obtenir de tels systèmes macromoléculaires à base de porphyrines. Cette méthode est basée sur la possibilité d'effectuer des substitutions nucléophiles de bases de Lewis sur des radicaux cations ou des dications de porphyrines, ces derniers pouvant être générés par oxydation électrochimique des porphyrines. Concernant les oligomères obtenus, cette méthode permet, par un choix judicieux du potentiel appliqué, de contrôler parfaitement le nombre de macrocycles. Concernant les polymères, une large gamme d'espaceurs entre les macrocycles pourra être utilisée, permettant par exemple la formation de polymères hybrides organiques-inorganiques à propriétés photocatalytiques particulièrement intéressantes comme ceux présentés dans un précédent numéro de *L'Actualité Chimique* [22].

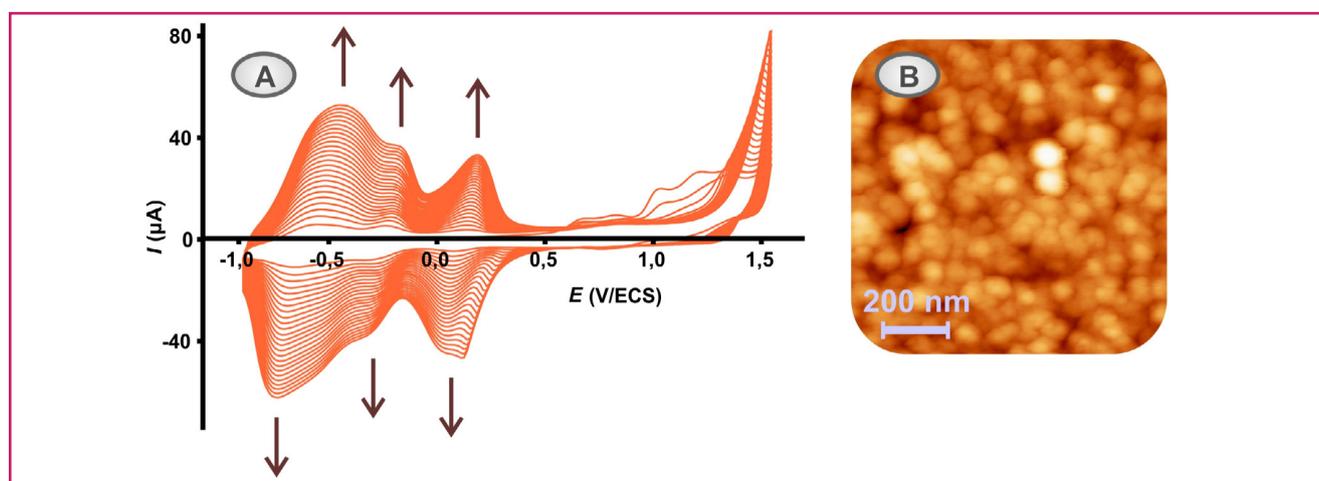


Figure 6 - (A) Voltampérogrammes cycliques successifs obtenus au cours de l'électropolymérisation de la β -octaéthylporphyrine de zinc ($0,25 \text{ mmol L}^{-1}$) en présence de bipyridine (1 équivalent) en milieu 1,2-dichloroéthane + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NEt}_4\text{PF}_6$ (vitesse de balayage : 200 mV s^{-1} ; électrode de travail : électrode transparente en verre recouverte d'un dépôt conducteur d'oxyde d'étain et d'indium (ITO)). (B) Cliché de microscopie à force atomique (AFM) des pelotes de polymère déposées sur l'électrode.

Références

- [1] Barnett G.H., Evans B., Smith K.M., Besecke S., Fuhrhop J.-H., Synthesis of meso-pyridinium porphyrin salts, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, *44*, p. 4009.
- [2] Evans B., Smith K.M., Novel meso-substitution reactions of zinc(II) octaethylporphyrin, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *35*, p. 3079.
- [3] Smith K.M., Barnett G.H., Evans B., Martynenko Z., Novel meso-substitution reactions of metalloporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, p. 5953.
- [4] Shine H.J., Padilla A.G., Wu S.-M., Ion radicals. 45. Reactions of zinc tetraphenylporphyrin cation radical perchlorate with nucleophiles, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, p. 4069.
- [5] El Kahef L., El Meray M., Gross M., Giraudeau A., Electrochemical synthesis of β -pyridinium zinc tetraphenylporphyrin, *Chem. Commun.*, **1986**, p. 621.
- [6] El Kahef L., Gross M., Giraudeau A., β -substitutions on meso-tetraphenylporphyrin by direct electrochemical oxidation in the presence of nucleophiles, *Chem. Commun.*, **1989**, p. 963.
- [7] Giraudeau A., Ruhlmann L., El Kahef L., Gross M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 2969.
- [8] Giraudeau A., Lobstein S., Ruhlmann L., Melamed D., Barkigia K.M., Fajer J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracoordinated Zn-meso-tetrapyrrolyl- β -octaethylporphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, p. 793.
- [9] Schaming D., Ruhlmann L., Electrosynthesis processes based on oxidative couplings of porphyrins for the formation of supramolecular assemblies, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 35, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), World Scientific, **2014**.
- [10] Ruhlmann L., Lobstein S., Gross M., Giraudeau A., An electrochemical path toward pentaporphyrins, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 1352.
- [11] Ruhlmann L., Giraudeau A., One-pot electrochemical generation of a porphyrin dimer with a bis(diphenylphosphonium)acetylene bridge, *Chem. Commun.*, **1996**, p. 2007.
- [12] Ruhlmann L., Giraudeau A., A first series of dimeric porphyrins electrochemically linked with diphosphonium bridges, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 659.
- [13] Ruhlmann L., Gross M., Giraudeau A., Bisporphyrins with bischlorin features obtained by direct anodic coupling of porphyrins, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 5085.
- [14] Schaming D., Marggi-Poullain S., Ahmed I., Farha R., Goldmann M., Gisselbrecht J.-P., Ruhlmann L., Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 2534.
- [15] Schaming D., Xia Y., Thouvenot R., Ruhlmann L., An original electrochemical pathway for the synthesis of porphyrin oligomers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 1712.
- [16] Ruhlmann L., Schulz A., Giraudeau A., Messerschmidt C., Fuhrhop J.-H., A polycationic zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen wire, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 6664.
- [17] Ruhlmann L., Hao J., Ping Z., Giraudeau A., Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *621*, p. 22.
- [18] Schaming D., Ahmed I., Hao J., Alain-Rizzo V., Farha R., Goldmann M., Xu H., Giraudeau A., Audebert P., Ruhlmann L., Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, p. 10454.
- [19] Xia Y., Schaming D., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., Bis-porphyrin copolymers covalently linked by pyridinium spacers obtained by electropolymerization from β -octaethylporphyrins and pyridyl-substituted porphyrins, *New J. Chem.*, **2012**, *36*, p. 588.
- [20] Giraudeau A., Schaming D., Hao J., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., A simple way for the electropolymerization of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 70.
- [21] Schaming D., Allain C., Farha R., Goldmann M., Lobstein S., Giraudeau A., Hasenknopf B., Ruhlmann L., Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates, *Langmuir*, **2010**, *26*, p. 5101.
- [22] Schaming D., Ruhlmann L., Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire, *L'Act. Chim.*, **2012**, *362*, p. 34.



D. Schaming

Delphine Schaming

est maître de conférences au Laboratoire ITODYS, à l'Université Paris Diderot – Sorbonne Paris Cité*.

Laurent Ruhlmann

est professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg**.



L. Ruhlmann

* Laboratoire ITODYS, UMR 7086 CNRS/Université Paris-Diderot, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris.

Courriel : delphine.schaming@univ-paris-diderot.fr

** Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg.

Courriel : lruhlmann@unistra.fr



les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr - www.edif.fr