

J.-C. Marchon [a], R. Ramasseul\* [a], et J. Ulrich [b]

[a] DRF-G. Laboratoires de Chimie/Chimie de Coordination (UA CNRS 1194),

[b] CEA, IRDI, SRCA,

Centre d'Etudes Nucléaires

85 X,

38041 Grenoble Cedex, France

Reçu le 16 Juin 1986

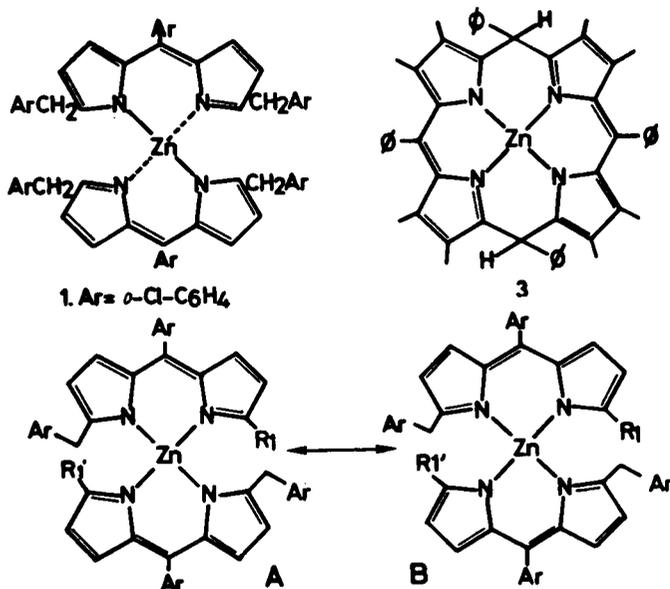
Trois nouveaux complexes de zinc bis-dipyrrométhéniques ont été isolés dans la préparation de la méso-tétramésitylporphyrine par la méthode de Rothemund utilisant comme gabarit de condensation l'acétate de zinc.

*J. Heterocyclic Chem.*, **24**, 1037 (1987).

### Introduction.

La condensation du pyrrole avec des benzaldéhydes substitués reste la méthode la plus utilisée pour la préparation des méso-tétraarylporphyrines. Les rendements varient fortement avec l'encombrement stérique des espèces engagées. Des études mécanistiques [1-4,10] ont été réalisées et ont montré l'existence de différents intermédiaires et/ou produits secondaires dans ces réactions de condensation, mais peu d'entre eux ont été isolés. Badger et coll. [1] ont isolé le chélate de zinc de dipyrrométhène **1** lors de la synthèse de la méso-tétra(*o*-chlorophényl)porphyrine par la méthode de Rothemund en tube scellé en présence d'acétate de zinc. Récemment, Hill et coll. [5], lors de la synthèse de la méso-tétrakis(dichloro-2,6-phényl)porphyrine par une légère variante de la méthode précédente (réaction réalisée dans la collidine à l'ébullition), ont pu isoler un complexe **2a** dont ils ont déterminé la structure par diffraction des rayons X. L'examen des distances interatomiques [6] de ce complexe conduit à le représenter par les deux formes limites **2a** A et B. D'autre part, un complexe de zinc **3** où les deux ligands dipyrrométhène sont liés de façon covalente au sein d'un macrocycle porphodiméthène (provenant lui-même de l'oxydation partielle d'un porphyrinogène intermédiaire dans la synthèse de l'octaméthyl-méso-tétraphénylporphyrine) a été décrit par Dolphin [4].

Nous rapportons ici la caractérisation de trois nouveaux complexes de zinc bis(dipyrrométhéniques) **2b**, **2c** et **2d** formés lors de différentes préparations de méso-tétramésitylporphyrine (TMPH<sub>2</sub>) par la méthode de Rothemund. L'un d'entre eux, **2b**, a pu être isolé. Le complexe **2d** présente la particularité, inconnue jusqu'ici, de rassembler deux ligands pyrrométhéniques différents: l'un (L<sub>1</sub>) porte deux substituants aryles (comme les ligands de **2a** et **2b**), l'autre (L<sub>2</sub>) porte trois substituants aryles (comme les ligands de **1** et **2c**).



1. Ar = *o*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

- 2, a : Ar = dichloro-2,6 phényl, R<sub>1</sub> = R<sub>1</sub>' = H  
 b : Ar = mésityl, R<sub>1</sub> = R<sub>1</sub>' = H (ZnL<sub>2</sub>)  
 c : Ar = mésityl, R<sub>1</sub> = R<sub>1</sub>' = CH<sub>2</sub>-Ar (ZnL<sub>2</sub>)  
 d : Ar = mésityl, R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>-Ar, R<sub>1</sub>' = H (ZnL<sup>1</sup>L<sup>2</sup>)

### Résultats et discussion.

Lorsque la condensation du mésitaldéhyde et du pyrrole est effectuée en tube scellé en présence de pyridine et d'acétate de zinc, on peut, après séparation de TMPZn, chromatographier le résidu goudronneux de réaction sur silice. On obtient des fractions mélanges des complexes **2c** et **2d**, avec un rendement global d'environ 2%. Malgré des chromatographies répétées sur plaques de silice, il n'a pas été possible de séparer à l'état pur ces deux composés qui possèdent des R<sub>1</sub> très voisins et ont une tendance très prononcée à traîner sur ces plaques.

La condensation du mésitaldéhyde et du pyrrole dans la collidine a été récemment décrite [7] et conduit à  $\text{TMPH}_2$  avec 5,8% de rendement. Une expérience menée dans les mêmes conditions a évolué de façon inattendue: au lieu du précipité de  $\text{TMPZn}$  attendu, elle conduit à un produit cristallisé brun foncé (10% en poids) duquel il n'a été possible de récupérer  $\text{TMPZn}$  qu'avec 0,7% de rendement par dissolution dans l'acétone et filtration. Après réduction de volume et chromatographie sur colonne de silice, on obtient le complexe **2b** (rendement = 3%) et des traces d'un autre complexe, probablement **2d** (rendement  $\leq 0,1\%$ ). L'identification de ces trois complexes **2b**, **2c** et **2d** résulte des données suivantes.

Le composé **2b** obtenu pur présente une bonne analyse centésimale. Son spectre de masse (impact électronique) (fig. 1) comporte un pic moléculaire important et indique une fragmentation par perte d'un ligand. Comme la plupart des complexes métalliques des dipyrrométhènes [8], il est vert par réflexion et rouge par transmission. A l'état cristallisé, il se présente sous la forme d'une poudre ocre-jaune. En spectroscopie visible ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), le complexe **2b** présente un pic très intense à 492 nm (épaulement à 470 nm). Cette valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  est caractéristique des complexes de zinc de dipyrrométhène [9] (pour **2a**,  $\lambda_{\text{max}} = 504$  nm [5]; pour **1**,  $\lambda_{\text{max}} = 500$  nm [1]). En spectroscopie infrarouge (nujol), une bande intense à  $1550\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des chélates de dipyrrométhène [1] (présence également d'une autre bande d'élongation  $\text{C}=\text{N}$  ou  $\text{C}=\text{C}$  d'intensité plus faible à  $1615\text{ cm}^{-1}$ ).

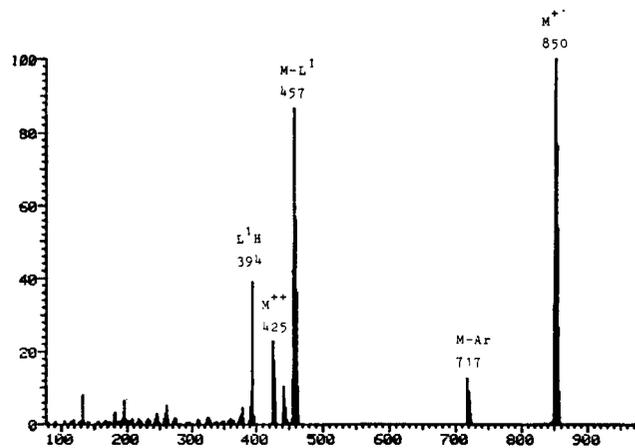


Figure 1 - Spectre de masse du complexe **2b** ( $\text{ZnL}_2$ ), pic moléculaire à  $m/z = 850$  pour  $^{64}\text{Zn}$ , le fragment à  $m/z = 457$  correspond à la perte d'un ligand  $\text{L}^1$ . Le pic à  $m/z = 394$  correspond au ligand moléculaire  $\text{L}^1\text{H}$ .

Les mélanges de **2c** et **2d** correspondent bien à deux produits voisins mais différents l'un de l'autre, et voisins mais différents de **2b** comme l'indique la chromatographie sur plaque. En spectroscopie visible, ils présentent un maximum vers 503 nm (et un épaulement vers 477 nm). La

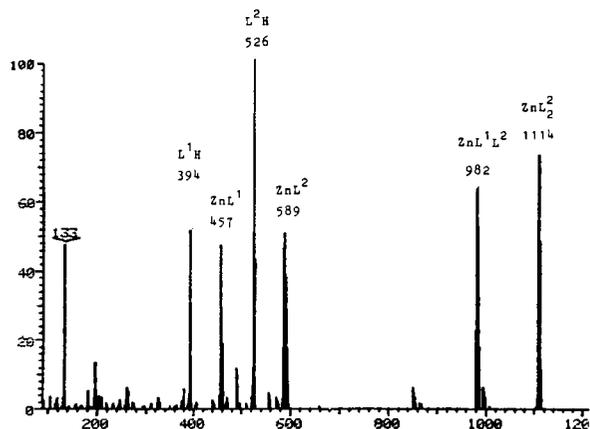


Figure 2 - Spectre de masse d'un mélange de complexes **2c** ( $\text{ZnL}_2$ ) et **2d** ( $\text{ZnL}^1\text{L}^2$ ). Les ions fragments obtenus par perte d'un ligand apparaissent aux masses  $m/z = 589$  ( $^{64}\text{ZnL}^2$ ) et  $457$  ( $^{64}\text{ZnL}^1$ ). Les pics à 394 et 526 correspondent aux ligands moléculaires  $\text{L}^1\text{H}$  et  $\text{L}^2\text{H}$ .

spectrométrie de masse à haute résolution (impact électronique) d'un mélange (fig. 2) permet de les identifier. En effet, on observe les pics moléculaires correspondants aux structures **2c** et **2d**. L'absence presque totale du pic moléculaire de **2b** montre que le composé **2d** ne résulte pas d'un échange de ligands entre **2b** et **2c** dans la source d'ions. En effet, l'ensemble des trois pics de haute masse ne correspond pas à la distribution statistique attendue pour le partage des deux ligands entre les trois complexes. De plus, la distribution observée indique que **2b** est l'espèce minoritaire, alors qu'elle présente l'encombrement stérique le plus faible parmi les trois espèces **2b**, **2c** et **2d**, et devrait, de ce fait, être plus abondante si elle se formait par échange de ligands dans la source d'ions.

On peut noter, par ailleurs, que le complexe **2b**, comme **2a** [1], est dans le même état d'oxydation que le pyrrole et le mésitaldéhyde, soit six degrés d'oxydation au-dessous de  $\text{TMPZn}$ . Il n'est donc pas étonnant que, lorsque la condensation est effectuée en présence d'une quantité limitée d'oxygène (tube scellé), une substitution des positions  $\alpha$  pyrroliques libres des dipyrrométhènes ait lieu et conduise à des quantités non négligeable de **2c** et **2d** (**2b** quant à lui n'ayant pas été détecté). Au contraire, lorsque la condensation est effectuée à l'air libre, c'est **2b** que est prépondérant. Comme la réaction conduit habituellement à un meilleur rendement en  $\text{TMPZn}$  [7], il est raisonnable de penser que **2b** est un intermédiaire de la réaction. Le fait qu'à l'air libre on n'obtienne que des traces de **2d** et que nous n'ayons pas détecté **2c** est conforme avec cette hypothèse. Il est également probable que la présence de substituants aryles surnuméraires par rapport aux quatre présents dans  $\text{TMPZn}$  empêche la cyclisation des complexes **2c** et **2d** (ce qui n'est pas le cas, évidemment, pour **2b**).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris soit au banc Kofler, soit avec un microscope polarisant Olympus BH-2 muni d'une platine chauffante Mettler FP800. Les analyses ont été effectuées au service central d'analyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Vernaison. Les spectres de masse ont été réalisés sur appareil Kratos MS50 utilisé avec une source à impact électronique et introduction directe de l'échantillon dans la source et évaporation entre 180° et 200°. Les spectres <sup>1</sup>H rmn ont été enregistrés sur appareil Varian EM90 avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 157G, les spectres d'absorption UV-visible avec un spectrophotomètre Beckman Acta M VI.

Condensation du mésitaldéhyde et du pyrrole en présence d'acétate de zinc.

A/ dans la collidine à l'ébullition à l'air: obtention du complexe **2b**.

Une solution de mésitaldéhyde (25 g, 0,169 mole), de pyrrole (10,7 g, 0,160 mole) et d'acétate de zinc anhydre (10,5 g, 0,057 mole) dans 37 ml de 2,4,6-collidine est chauffée à reflux pendant 48 heures. La collidine est ensuite éliminée sous vide à chaud. Le résidu goudronneux est dissous dans la pyridine. Cette solution est maintenue à -20° pendant 24 heures puis filtrée. On obtient 3,785 g d'une poudre marron. Celle-ci est dissoute dans 150 ml d'acétone. On filtre le précipité violet insoluble de TMPZn (0,260 g, soit 0,7%). Le résidu brun obtenu après évaporation de l'acétone, mélange de nombreux produits (chromatographie sur couche mince de silice), est chromatographié sur colonne de silice ( $\phi$  0,063-0,2 mm; éluant toluène: *n*-hexane 40:60). On obtient environ 1 g du complexe **2b** (rendement: 3%) et des traces du composé **2d** (rendement: 0,1%); Le complexe **2b** a été recristallisé dans le *n*-heptane, F = 162°; spectrographie de masse: voir figure 1; spectres ir, uv-visible: voir "Résultats et discussion"; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 1,97 (1Me), 2,07 (2Me), 2,3 (2Me), 2,40 (1Me), 3,98 (CH<sub>2</sub>), 6,57 et 6,83 (H en méta des phényles), 5,75, 6,67, 6,83, 6,98 et 7,69 ppm (H pyrrolique).

B/ dans la pyridine en tube scellé à 175°.

Une solution de 16,6 ml (0,113 mole) de mésitaldéhyde, de 7,08 g (0,039 mole) d'acétate de zinc anhydre, de 7,4 ml (0,107 mole) de pyrrole dans 14,7 ml de pyridine est placée dans un tube qui est scellé puis chauffé à 175° pendant 72 heures. Le tube est alors ouvert, la masse pâteuse qu'il contient est dissoute dans l'acétone (250 ml). La solution brun-foncé est filtrée au bout de 2 jours et fournit 0,950 g de TMPZn brut (rendement: 4,2%). La liqueur mère acétonique est évaporée sous vide à chaud

et conduit à un résidu goudronneux, mélange de nombreux produits, qui est chromatographié sur colonne de silice ( $\phi$  0,063-0,2 mm), éluant toluène:*n*-hexane 40:60). On obtient ainsi de nombreuses fractions mélanges des complexes **2c** et **2d** avec un rendement global d'environ 2%. La figure 2 montre le spectre de masse d'un tel échantillon mélange des complexes **2c** et **2d**.

Complexe <b>2c</b> : M (valeur théorique	= 1114,5831.
m/Z = 2 (valeur théorique)	= 557,2915.
mesure de M <sup>++</sup>	= 557,289.
Complexe <b>2d</b> : M (valeur théorique)	= 982,4892.
m/Z = 2 (valeur théorique)	= 491,2446.
mesure de M <sup>++</sup>	= 491,240.

Remerciements: nous remercions P. Dubourdeaux pour son excellente collaboration technique et le CNRS (UA 1194) pour le financement partiel de cette étude.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] G. M. Badger, R. A. Jones et R. L. Laslett, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1028 (1964).
- [2] A. D. Adler, F. R. Longo et W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3145 (1964).
- [3] A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli et M. G. Finarelli, *J. Heterocyclic Chem.*, **5**, 669 (1968).
- [4] D. Dolphin, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 275 (1970).
- [5] C. L. Hill et M. M. Williamson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1228 (1985).
- [6] Nous remercions le Directeur du Centre de Données Cristallographiques de Cambridge qui nous a aimablement fourni les coordonnées atomiques du produit **2a** et le Dr. A. Grand pour des tracés graphiques à partir de ces données.
- [7] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone et J. Goulon, *Nouv. J. Chim.*, **10**, 39 (1986).
- [8] R. J. Motekaitis et A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **9**, 1832 (1970).
- [9] Y. Murakami et K. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 3025 (1974).
- [10] R. G. Little, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 833 (1981).

English Summary.

Three new zinc bis(dipyrromethene) complexes have been isolated in the preparation of meso-tetramesitylporphyrin by the Rothmund zinc template based condensation process.