

**Synthèse de composés macrocycliques comportant deux fragments coordinants séparés et différents, de type bipyridyl-2,2' et diphényl-2,9 phénanthroline-1,10.**

Jean-Claude CHAMBRON et Jean-Pierre SAUVAGE

Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, UA 422 au CNRS, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France.

(Received in Belgium 8 December 1986)

**Abstract.**- Macrocyclic compounds containing a 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline subunit and a peripheral 2,2'-bipyridine chelate have been synthesized. In compound 4, the links between both coordinating fragments are flexible enough to allow complete folding of the molecule during complexation whereas in 5, the complexing moieties are rigidly held apart and cannot bind to the same metallic center.

**Résumé.**- Des composés macrocycliques comportant une sous-unité diphényl-2,9 phénanthroline-1,10 et un chélate du type bipyridine-2,2' ont été synthétisés. Dans le composé 4, les deux fragments coordinants sont reliés par des liens souples, autorisant le repliement complet de la molécule au cours de la complexation. Par contre, les entités complexantes de 5 sont séparées d'une manière rigide et ne peuvent pas se lier au même centre métallique.

Les systèmes artificiels de séparation des charges photoinduites contrôlée par la distance sont des molécules contenant deux ou trois constituants photo- ou électro-actifs. Ceux-ci sont maintenus éloignés les uns des autres au moyen de liaisons chimiques ou, dans les modèles les plus évolués, de fragments moléculaires rigides que l'on appelle espaceurs.

Il existe un grand nombre de systèmes à deux constituants D et A [1-3] où D est un donneur d'électron et A, un accepteur d'électron à l'état fondamental ou à l'état excité. Ils sont d'un grand intérêt pour l'étude des transferts d'électrons photoinduits en fonction des potentiels rédox des deux constituants, de la distance qui les sépare, de la nature chimique de l'espaceur. Mais la séparation des charges ne peut être réellement stabilisée qu'avec les systèmes à trois constituants ou triades [4]. Celles-ci sont actuellement peu nombreuses et de surcroît elles ne font pas intervenir de cations de transition, pourtant bien adaptés aux transferts d'électrons photoinduits. Les caténates de cuivre(I) [5] (Figure 1) sont des molécules dont la structure de base semble bien adaptée à la réalisation de systèmes polymétalliques multifonctionnels. En effet, d'une part le fragment central  $\text{Cu}(\text{dpp})^+_2$  (dpp = diphényl-2,9 phénanthroline-1,10) a des propriétés photosensibilisatrices [6], d'autre part la topologie moléculaire ainsi que l'encastrement des sous-unités dpp autour de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  devraient permettre un bon contrôle de la géométrie des systèmes synthétisés et de la disposition relative des divers constituants, comme représenté Figure 1.

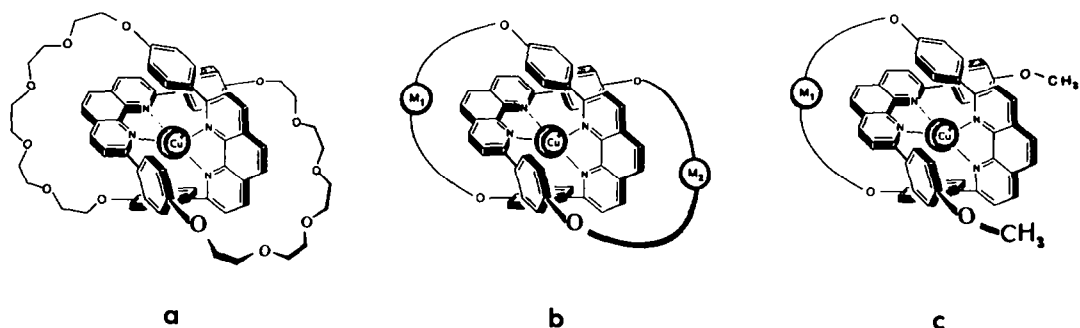


Figure 1

Schéma de différents complexes de cuivre (I) à coordinats encastrés; a: caténate comportant deux anneaux -à 30 atomes- entrelacés; b: principe d'un caténate triade dont les complexes périphériques  $M_1$  et  $M_2$  pourraient être respectivement donneur et accepteur d'électron; c: un système monocyclique diade, comme décrit récemment [6c] ( $M_1$  = complexe de ruthénium(II)).

La synthèse d'un caténate trimétallique de type b ou de son précurseur dimétallique monocyclique de type c requiert la fonctionnalisation d'une ou des deux boucles. Or la bipyridine-2,2' forme avec les métaux de transition des complexes dont certains sont stables dans différents degrés d'oxydation du métal et possèdent les potentiels rédox convenables pour jouer le rôle d'accepteur ou de donneur d'électron vis-à-vis du fragment  $Cu(dpp)^+$ . Nous décrivons dans le présent article la synthèse de deux composés macrocycliques adaptés à la formation des molécules du type b et du type c de la Figure 1. Les précurseurs linéaires 1, 2, 3, ainsi que les anneaux coordinants préparés 4 et 5, sont représentés Figure 2. Les macrocycles contiennent une bipyridine exocyclique liée à partir des positions 4 et 4' à un fragment diphényl-2,9 phénanthroline-1,10 endocyclique. Le raccordement entre les deux chélates est assuré dans le macrocycle 4 par une chaîne alkyle souple et, dans le macrocycle 5, par un groupement phényle rigide.

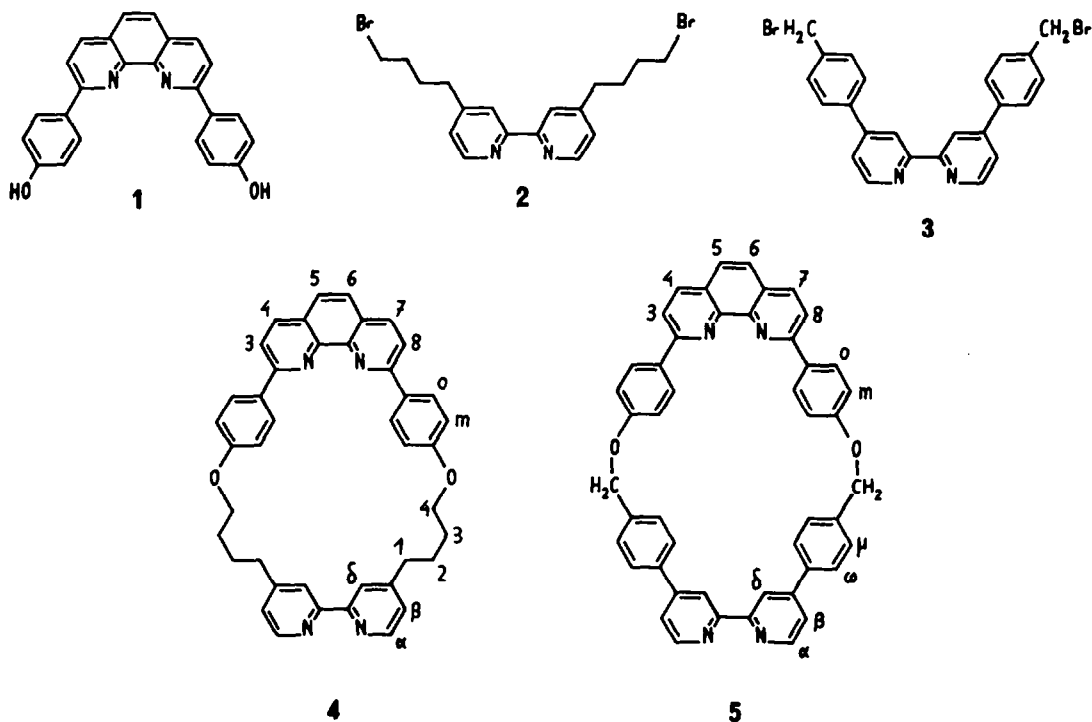


Figure 2

## 1. Synthèse des précurseurs acycliques

Le dérivé diphenolique 1 a été préparé selon le procédé décrit antérieurement [5a]. Les bipyridines 2 et 3 substituées en positions 4 et 4', ont été synthétisées selon les schémas décrits respectivement Figures 3 et 4.

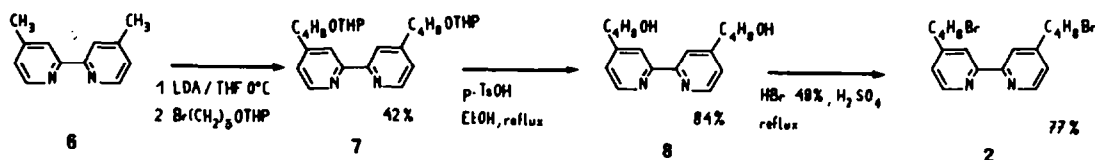


Figure 3

Schéma de synthèse du composé dibromé 2

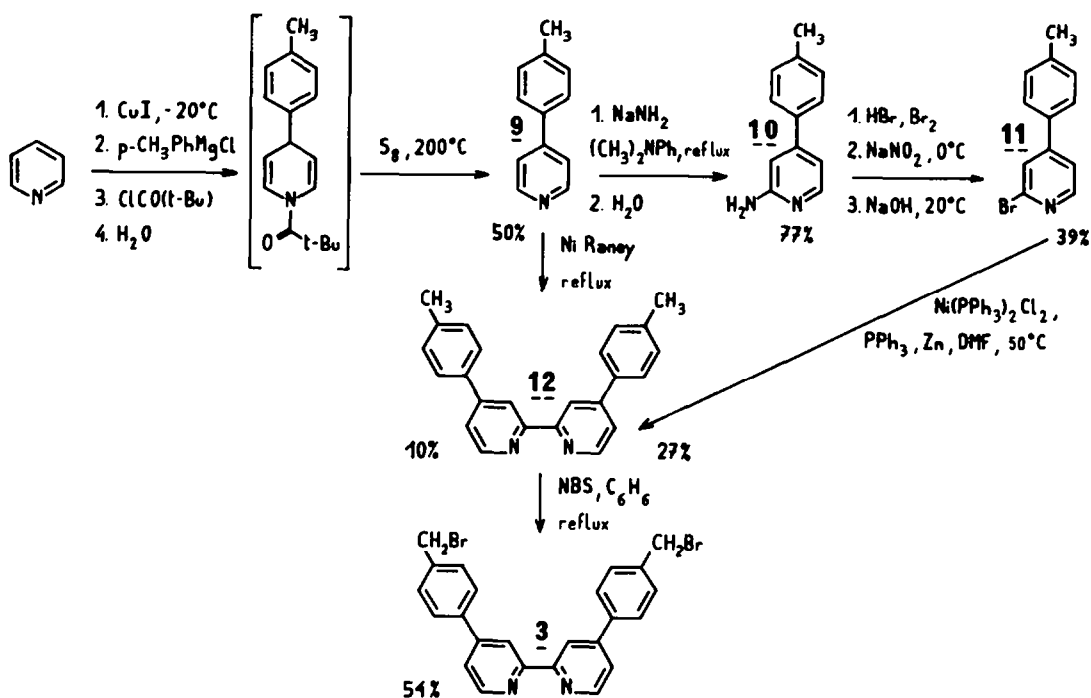


Figure 4

Schémas de synthèse du composé dibromé 3.

D'une manière générale, la possibilité de synthétiser des bipyridine-2,2' substituées par des chaînes alkyles en positions 4 et 4' à partir de la diméthyl-4,4' bipyridine-2,2' a été reconnue par plusieurs laboratoires depuis quelques années [7-10]. Mais l'introduction de groupements aryles sur ces positions semble beaucoup moins aisée. En effet, ces groupements ne pouvant pas être facilement greffés sur la bipyridine-2,2', il est nécessaire de les introduire sur la pyridine elle-même puis de réaliser une réaction de couplage, compatible avec les fonctions portées par le noyau pyridinique. Pour cela deux substrats ont été testés : la p-tolyl-4-pyridine dans l'action de couplage deshydrogénant et la p-tolyl-4 bromo-2 pyridine dans la réaction de

couplage réducteur.

a) Préparation de la di(bromo-4 butyl)-4,4' bipyridine-2,2' 2

Le schéma de synthèse de la di-(bromo-4 butyl)-4,4' bipyridine-2,2'(2) est représenté figure 3. La diméthyl-4,4' bipyridine-2,2'(6) est préparée avec 17 % de rendement à partir de la  $\gamma$ -picoline selon SASSE et al. [11]. Le bromo-3 propanol est protégé par le dihydropyrane [12] et le cétal tétrahydropyrannique (THP) obtenu est ajouté au dianion de 6 engendré à l'aide de LDA. Le produit de la réaction, 7, obtenu avec 42% de rendement est ensuite déprotégé dans l'éthanol sous reflux, par traitement avec l'acide p-toluène sulfonique, et le dialcool 8 est récupéré avec un rendement de 84 %. Il est converti en dérivé dibromé 2 avec 77% de rendement par réaction dans HBr à 48 % dans l'eau, en excès, à reflux et en présence de quantités catalytiques de  $H_2SO_4$ .

b) Préparation de la di-(p-bromométhylphényl)-4,4' bipyridine-2,2' 3

Nous avons d'abord appliqué la stratégie de synthèse utilisant le dérivé bromé en  $\alpha$  de l'azote de la p-tolyl-4 pyridine comme substrat de couplage. Les résultats s'étant montrés décevants, nous nous sommes ensuite tournés vers la deuxième stratégie qui utilise directement la p-tolyl-4 pyridine. Les schémas synthétiques de ces deux stratégies sont représentés figure 4. La p-tolyl-4 pyridine a été préparée selon la méthode que COMINS et ABDULLAH [13] ont mise au point pour la préparation de la phényl-4 pyridine, entre autres. Le magnésien du chloro-4 toluène, [14] est ajouté à la pyridine en présence d'une quantité catalytique d'iodure cuivreux. Ce sel a des effets bénéfiques sur l'orientation de l'addition du nucléophile. La réaction démarre à l'ajout du chlorure de pivaloyl qui, d'une part, augmente la réactivité de la pyridine (en la transformant en chlorure de pyridinium) et d'autre part, oriente l'addition du nucléophile sur la position  $\gamma$  de la pyridine, en lui masquant ses positions  $\alpha$ . L'intermédiaire brut est réaromatisé par le soufre à 200°C et la p-tolyl-4 pyridine 9 est obtenue avec 50 % de rendement.

Le composé 10 est préparé avec 77% de rendement à partir de 9 au moyen de la réaction de Tchitchibabine [15]. Le produit bromé 11 est obtenu avec un rendement médiocre (39%), suivant la méthode de CRAIG [16]. Notons que la phényl-4 bromo-2 pyridine avait été préparée par KASE et CASPER [17] selon le même schéma.

La di-(p-tolyl)-4,4' bipyridine-2,2', 12, a été obtenue soit par couplage réducteur de 11 soit par couplage deshydrogénéant de 9.

- couplage réducteur de 11.

La récente synthèse de bipyridines par TIECCO et al. [18] s'inspire en fait de celle de biaryles, mise au point antérieurement, par SEMMELHACK et al. [19], qui utilisent comme agent de couplage le complexe de Nickel(0),  $Ni(COD)_2$  (COD= cyclooctadiène-1,5).

Cette méthode a été ensuite simplifiée par KENDE et al. [20] qui engendrent in situ le complexe de Ni(0), par réduction de  $Ni(PPh_3)_2Cl_2$  avec le zinc.

Nous avons préparé la di-(p-tolyl)-4,4' bipyridine-2,2'(12) suivant cette dernière méthode, avec un rendement en produit isolé de 27 % . Le rendement global de la synthèse de 12 en trois étapes à partir de 9 n'étant que de 10 % environ, il nous a semblé intéressant d'essayer de préparer 12 directement à partir de 9.

- couplage deshydrogénéant de 9.

La méthode de SASSE et al. [11] de synthèse de bipyridines-2,2' consiste à chauffer une pyridine substituée en présence de nickel de Raney dégazé. La réactivité des pyridines dépend, entre autres facteurs, de la nature des substituants et de la température de travail. Si la  $\gamma$ -picoline est très réactive, il n'en est malheureusement pas de même de la phényl-4 pyridine. Avec la p-tolyl-4 pyridine, cette méthode s'est avérée raisonnablement efficace : en présence de nickel de Raney (Prolabo), à 140° et sous une pression de 9 mm Hg, on obtient 12 avec un rendement proche de 10 %.

Le bilan, du même ordre de grandeur que celui du couplage réducteur décrit précédemment, est positif, puisque deux étapes sur trois ont été éliminées. De plus, contrairement au couplage précédent où le substrat est dégradé, le couplage sur le nickel de Raney laisse intacte la pyridine qui n'a pas réagi, et celle-ci peut être recyclée.

La préparation de **3** est réalisée par réaction de **12** avec la N-bromosuccinimide, (NBS) dans le benzène. La NBS est ajoutée en plusieurs fractions, au fur et à mesure de sa disparition dans le milieu réactionnel. Une purification du mélange brut intermédiaire a été nécessaire, ainsi que l'utilisation de NBS en excès. Malgré cela et un temps de réaction raisonnablement long, on n'observe pas la formation de produit de disubstitution sur un même méthyl(CHBr<sub>2</sub>), ni de bromation des noyaux aromatiques, et le produit **3** est récupéré avec 54 % de rendement.

## 2. Formation des composés macrocycliques **4** et **5**

Les anneaux **4** et **5** comportent respectivement 30 et 32 atomes dans leur cycle. Ils sont préparés par condensation entre le diphenol **1** et le dérivé dibromé de la bipyridine-2,2' correspondant. Le schéma réactionnel est représenté Figure 5. La condensation s'effectue dans des conditions analogues à celles mises au point antérieurement pour la synthèse de macrocycles formés à partir de **1** et de dérivés dihalogénés de polyéthylèneglycols [5a,5b]. La réaction de cyclisation s'effectue dans des conditions de haute dilution, par addition lente d'un mélange équimolaire de **1** et du dérivé dibromé dans le DMF, à une suspension de carbonate de césium en excès dans le DMF à 65°C. L'effet du césium est très important, comme cela avait été démontré auparavant dans d'autres réactions de cyclisation, [21,22].

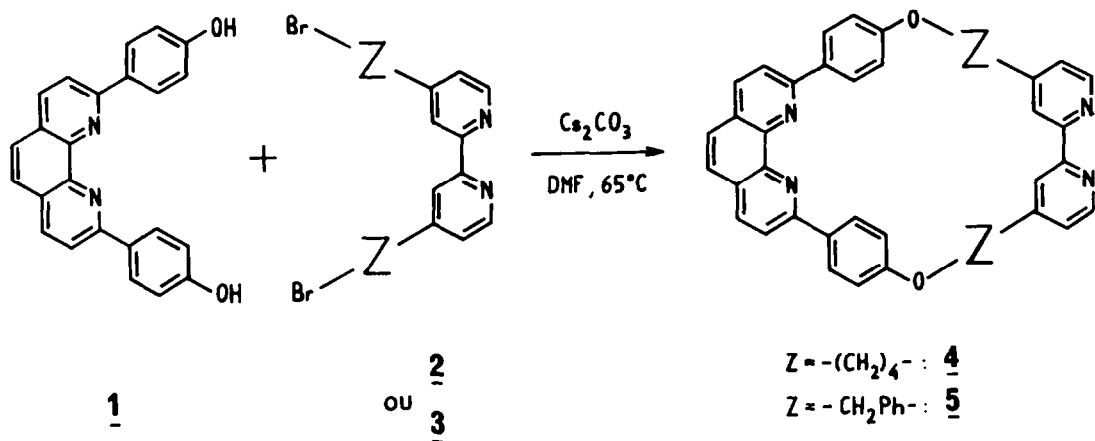


Figure 5

Réaction de cyclisation conduisant à **4** ou **5**

Dans les conditions décrites ci-dessus, le macrocycle **4** est obtenu avec un rendement de 39 % à partir de **1** et **2**. On note la présence d'un produit très polaire dont le spectre de RMN de <sup>1</sup>H, la microanalyse et le spectre de masse sont très proches de ceux attendus pour l'homologue supérieur de **4** ; cependant quelques points de détail nous interdisent d'affirmer catégoriquement qu'il s'agit d'un macrocycle. Si nous considérons que sa composition est très voisine de celle de l'homologue à 60 atomes de **4**, il est obtenu avec un rendement de 15 % environ.

La synthèse de **5** a été réalisée à partir de **1** et **3** dans des conditions de dilution des réactifs différentes de celles de la synthèse de **4** à cause de la plus faible solubilité dans le DMF de **3**. Le brut contient en masse 67 % d'un produit insoluble et 33 % d'extrait chloroformique, ce

dernier fournissant après chromatographie le macrocycle 5 avec 17% de rendement. Le spectre de RMN de  $^1\text{H}$  dans l'acide trifluoroacétique deutérié et la composition centésimale (C, H et N) du résidu, insoluble dans les solvants organiques courants, sont très proches de ceux du composé monomère. Il pourrait de ce fait s'agir de l'homologue macrocyclique supérieur de 5 (anneau à 64 atomes).

La synthèse de composés à deux sites coordinants, comportant une bipyridine 2,2' exocyclique et un fragment diphenyl-2,9 phénanthroline-1,10 endocyclique, est réalisée en quelques étapes à partir de précurseurs commerciaux. Le composé 4 est suffisamment flexible pour qu'un repliement de l'anneau soit possible autour d'un seul centre métallique [6c] ; par contre, le cycle 5 comportant deux noyaux aromatiques comme "espaceurs" contient deux sites coordinants ne pouvant se complexer au même centre métallique, du fait de la rigidité du ligand. Les propriétés électrochimiques et photochimiques des différents complexes dinucléaires des ligands 4 et 5 sont actuellement à l'étude.

#### Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son soutien financier. Nous sommes également reconnaissants au Dr. C.O. Dietrich-Buchecker pour des discussions fructueuses.

#### Partie expérimentale

Certains solvants sont utilisés sans traitements particuliers, d'autres sont purifiés avant emploi :

benzène : distillation sur sodium ; N,N-diméthylaniline (DMA) : distillation sur KOH ( $E_{b,14} = 76-78^\circ\text{C}$ ) ; N,N-diméthyl-formamide (DMF) : séchage sur alumine puis distillation fractionnée sous pression réduite ; tétrahydrofurane (THF) : distillation sur sodium et benzophénone.

Le bromo-3 propanol-1 est filtré sur alumine et distillé à  $62^\circ\text{C}$  sous 5 mm Hg ; la N-bromosuccinimide (NBS) est recristallisée dans l'eau ; la diisopropylamine est distillée sur potasse.

Les séparations chromatographiques sur colonne ont été réalisées soit sur silice (Kieselgel 60, Merck 7734) soit sur alumine (Aluminiumoxid 90, Merck 1076).

Les points de fusion ont été pris sur un banc Koffler ou au microscope à point de fusion Leitz ; les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil Thomson THN 208 à introduction directe sur fil chauffant à chauffage rapide. Les spectres de RMN ont été pris sur spectromètre Brüker 200 MHz. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse de l'Institut de Chimie de Strasbourg. L'indexation des spectres de RMN de  $^1\text{H}$  comporte les indications suivantes (dans l'ordre) : le déplacement chimique des protons considérés, en ppm par rapport au TMS, puis entre parenthèses, le nombre de protons, la multiplicité du signal et les constantes de couplage en Hz.

#### Di-((tétrahydro-2H pyranne-2 yl)oxy)-4 butyl)-4,4' bipyridine-2,2' 7

A 8,5 ml (60,7 mmol) de diisopropylamine dans 15 ml de THF sous argon, on ajoute 30 ml (54,2 mmol) de butyllithium. La solution de LDA obtenue est agitée une heure à température ambiante, puis 4,97 g (27 mmol) de 6 dans 150 ml de THF sont ajoutés au goutte-à-goutte pendant 25 mn. Le mélange réactionnel devient d'abord rouge-orangé sombre, puis laisse place à un précipité orange qui est agité 75 mn. Après avoir refroidi à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute au goutte-à-goutte une solution de  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OTHP}$  (12,19 g, 54,6 mmol) dans 40 ml de THF. La solution brun-violet très sombre est agitée 2h15 à  $0^\circ\text{C}$ , puis 15h à température ambiante ; le mélange réactionnel est neutralisé avec 7 ml de méthanol et la solution jaune obtenue est versée sur 300 ml d'eau glacée. Le mélange est extrait avec 4 x 200 ml d'éther. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée in vacuo. Le résidu (13 g) est chromatographié sur  $\text{SiO}_2$  (650 g). Par élution avec 1 à 3%

de méthanol dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on récupère 4,63 g de **7** (42 %). Celui-ci peut être cristallisé dans le mélange méthanol/acétate d'éthyle 30/70. **7** : F 68-72°C ; RMN de  $^1\text{H}$  :  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 1,67 (20H ; m), 2,75 (4H ; t ; 7,14 ; 7,66), 3,46 (4H;m), 3,82 (4H;m), 4,57 (2H ; dd ; 2,50 ; 4,00 ; 4,00 ; 2,50), 7,15 (2H ; dd ; 1,64 ; 5,04 ; 5,02 ; 1,62), 8,25 (2H ; d ; 0,72), 8,56 (2H ; d ; 5,90). (Trouvé : C% : 71,95 ; H% : 8,51 ; N% : 6,21. Calculé pour  $\text{C}_{28} \text{H}_{40} \text{N}_2 \text{O}_4$  : C% : 71,76 ; H% : 8,60 ; N% : 5,98).

#### Di-(hydroxy-4 butyl)- 4,4' bipyridine-2,2' **8**

2,94 g (6,27 mmol) de **7** sont traités par 0,344 g (1,8 mmol) d'acide p-toluène sulfonique dans 85 ml d'éthanol à reflux pendant environ 24 h. L'acide est ensuite neutralisé avec de l'ammoniaque à 0,33 % dans l'éthanol (20 ml). Après évaporation de l'éthanol, le résidu (2,28 g) est repris par  $\text{CHCl}_3$  et filtré sur 5,4 g d'alumine ; on récupère 1,89 g de produit brut qui est cristallisé dans le toluène et fournit 1,59 g (84 %) de **8** : F 98-99°C ;  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 1,73 (10H, deux multiplets rapprochés ; l'ajout de  $\text{D}_2\text{O}$  provoque la diminution d'environ 20% de la surface de ce massif), 2,74 (4H ; t ; 7,22 ; 7,76), 3,68 (4H ; t ; 6,36 ; 6,18), 7,15 (2H ; dd ; 1,74 ; 5,04 ; 4,96 ; 1,66) , 8,24 (2H ; d ; 0,88) ; 8,56 (2H ; dd ; 0,6 ; 5,04 ; 4,96 ; 0,52). (Trouvé : C% : 72,07 ; H% : 8,16 ; N% : 9,36. Calculé pour  $\text{C}_{18} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_2$  : C% : 71,97 ; H% : 8,05 ; N% : 9,33).

#### Di-(bromo-4 butyl)-4,4' bipyridine-2,2' **2**

A une solution de 1,40 g (5 mmol) de **8** dans HBr à 48 % (10 ml ; 88 mmol) on ajoute 0,45 ml (8 mmol) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Le mélange réactionnel est porté à ébullition pendant 1h30, puis dilué avec 140 ml d'eau glacée et neutralisé avec 40 ml de solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 15%. La masse orangée libérée est extraite avec 5 x 100 ml de chloroforme et la phase organique obtenue est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le résidu (2,03 g) est chromatographié sur  $\text{SiO}_2$  (48 g). L'élution entre 10 % et 70 % de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans le toluène fournit 1,62 g (77%) de **2** :  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 1,90 (8H ; m) ; 2,75 (4H ; t ; 7,22 ; 7,14) ; 3,44 (4H ; t ; 5,34 ; 6,28) ; 7,16 (2H ; dd ; 1,72 ; 4,96 ; 4,98 ; 1,74) ; 8,25 (2H ; dd ; 0,60 ; 1,56 ; 1,58 ; 0,62) ; 8,58 (2H ; dd ; 0,58 ; 4,98 ; 5,00 ; 0,60). (Trouvé : C% : 50,93 ; H% : 5,35 ; N% : 6,77. Calculé pour  $\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{N}_2 \text{Br}_2$  : C% : 50,73 ; H% : 5,20 ; N% : 6,57).

#### Composé macrocyclique **4**

A une suspension de carbonate de césium (1,85 g ; 5,68 mmol) dans 250 ml de DMF anhydre et sous argon on ajoute pendant 23 h le mélange de **1** (0,90 g ; 2,11 mmol) et **2** (0,69 g ; 1,89 mmol) dans 60 ml de DMF. Après 24 h d'agitation supplémentaire, le DMF est évaporé *in vacuo* et le résidu repris avec 1 l d'eau et extrait avec 1,4 l de chlorure de méthylène dont l'évaporation, après séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , fournit 1,29 g de brut. Celui-ci est repris dans le n-butanol à 100°C : au refroidissement on récupère 0,34 g de **4**. La chromatographie sur  $\text{SiO}_2$  (46 g dans toluène/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 50/50) fournit, entre 2 et 3% de méthanol, 0,13 g supplémentaire de **4** (39 % au total) : F 236-237°C,  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 1,94 (8H ; m) ; 2,83 (4H ; t ; 6,56 ; 6,56) ; 4,12 (4H ; t ; 6,14 ; 4,96) ; 7,06 (4H ; d ; 8,92) ; 7,18 (2H ; dd ; 1,66 ; 5,00 ; 5,00 ; 1,66) ; 7,7 (2H ; s) ; 8,22 (2H ; d ; 0,86) ; 8,26 (2H ; d ; 8,48) ; 8,37 (4H ; d ; 8,86) ; 8,63 (2H ; dd ; 0,44 ; 4,98 ; 4,98 ; 0,44). (Trouvé : C% : 77,16 ; H% : 5,18 ; N% : 8,28. Calculé pour  $\text{C}_{42} \text{H}_{36} \text{N}_4 \text{O}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  : C% : 76,92 ; H% : 5,99 ; N% : 8,54). Spectre de masse : M=628.

#### p-tolyl-4 amino-2 pyridine **10**

A une solution sous argon de p-tolyl-4 pyridine (16,2 g ; 0,096 mol) dans 58 ml (0,46 mol) de N,N-diméthylaniline, on ajoute rapidement de l'amidure de sodium (4,66 g ; 0,12 mol), puis on porte le mélange réactionnel à 158-160°C pendant 6h30 mn : celui-ci est alors couleur vert-émeraude. Il est hydrolysé avec 200 ml d'eau à 0°C et extrait avec environ 1 l de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée *in vacuo*. La cristallisation du résidu dans le toluène à chaud fournit 13,6 g (77 %) de **10** : F 177-180°C ;  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 2,41 (2H ; s) ; 4,51 (2H ;

disparaît par ajout de D<sub>2</sub>O) ; 5,70 (2H ; dd ; 0,64 : 1,54 ; 1,56 ; 0,66) ; 6,89 (2H ; dd ; 1,58 ; 5,40 ; 5,40 ; 1,58) ; 7,26 (4H ; dd ; 0,56 ; 8,50 ; 8,54 ; 0,60) ; 7,50 (4H ; d ; 8,14) ; 8,11 (2H ; dd ; 0,64 ; 5,40 ; 5,40 ; 0,64). (Trouvé : C% : 78,46 ; H% : 6,63 ; N% : 15,16. Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> : C% : 78,23 ; H% : 6,56 ; N% : 15,20).

p-tolyl-4 bromo-2 pyridine 11

A 27 ml (0,234 mol) d'acide bromhydrique à 48 % refroidi à -16°C, on ajoute en 15 mn 8,01 g (0,044 mol) de 1. A la suspension beige obtenue on ajoute 6,8 ml (0,133 mol) de brome au goutte-à-goutte en 55 mn. La suspension orange-vif est agitée 20 mn, puis on ajoute en 1h50, une solution de 7,51 g (0,11 mol) de NaNO<sub>2</sub> dans 11 ml d'eau. Après une demi-heure d'agitation du mélange brun-rouge, on ajoute 22 ml de solution de soude à 43% en une heure. Le mélange réactionnel est dilué à 400 ml avec de l'eau et la suspension orange obtenue est extraite avec 6 x 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée in vacuo. Le résidu est extrait au Soxhlet avec de l'heptane bouillant, et on récupère 5,88 g de solide orangé qui est chromatographié sur SiO<sub>2</sub> (320 g). L'élution entre 70 et 100 % de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'hexane fournit 4,25 g (39 %) de 11 : F 68-70°C, δ (CDCl<sub>3</sub>) : 2,43 (3H ; s) ; 7,32 (2H ; d ; 8,50) ; 7,46 (1H ; dd ; 1,52 ; 5,12 ; 5,26 ; 1,66) ; 7,52 (2H ; d ; 8,24) ; 7,70 (1H ; dd ; 0,60 ; 1,56 ; 1,72 ; 0,76) ; 8,39 (1H ; dd ; 0,58 ; 5,08 ; 5,26 ; 0,76). (Trouvé : C% : 58,09 ; H% : 4,06 ; N% : 5,64. Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BrN : C% : 58,26 ; H% : 3,80 ; N% : 5,59).

Di-(p-tolyl)-4,4' bipyridine-2,2' 12

A partir de 11 : à 70 ml de solution bleu-vert foncé de Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> (9,23 g ; 14,1 mmol) et de triphénylphosphine (7,40 g ; 28,2 mmol), sous argon on ajoute de la poudre de zinc (0,92 g ; 14,1 mmol) et on porte le mélange à 50°C. Très vite on obtient une suspension brun-rouge. Après 1h d'agitation, on ajoute via une canule la solution de 11 (2,50 g, 14,1 mmol) dans 26 ml de DMF : le mélange réactionnel vire au brun-sombre. Après 17h30 à 50°C, il est versé dans 280 ml de solution ammoniacale à 5% dans l'eau et extrait avec 6 x 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée avec 3 x 150 ml d'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée in vacuo. Le résidu est chromatographié sur SiO<sub>2</sub> (330 g) : à 50 % de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans l'hexane on élue la triphénylphosphine et à 1% de méthanol dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on obtient un mélange de p-tolyl-4 pyridine, de 12 et d'oxyde de triphénylphosphine d'où l'on extrait -par cristallisation dans un mélange toluène 20 ml/hexane 12 ml- 0,305 g de 12. La chromatographie sur SiO<sub>2</sub> (50 g) des fractions éluées entre 2 et 5 % de méthanol fournit à 0,5 % de CH<sub>3</sub>OH dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0,326 g de 12 : au total on obtient 0,630 g (27%) de ce produit.

A partir de 9 : 44,5 g de boues contenant environ 30,76 g (0,526 mol) de Nickel Raney sont séchées dans un ballon sous pression réduite d'argon à 60°C pendant 2 h. A ce moment-là on porte le bain d'huile à 100°C et on laisse le montage in vacuo pendant 2h. Puis on le met sous argon et on introduit rapidement 22,46 g (0,133 mol) de 9. Celui-ci est porté à reflux à 192 °C et sous 0 mm Hg. Après 13 h de réaction, la température est montée à 205°C. Le mélange réactionnel est extrait avec 2 l de toluène bouillant et après filtration et évaporation on récupère 19,8 g de résidu. Ce dernier fournit, après deux cristallisations dans 50 ml de toluène, 1,98 g (8,8%) de 12. F 231-232°C. δ(CDCl<sub>3</sub>) : 2,44 (6H ; s) ; 7,33 (4H ; d ; 7,88) ; 7,56 (2H ; dd ; 1,86 ; 5,08 ; 5,16 ; 1,94) ; 7,71 (4H ; d ; 8,10) ; 8,73 (2H ; s) ; 8,73 (2H ; d ; 7,12). (Trouvé : C% : 85,97 ; H% : 5,87 ; N% : 8,26. Calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> : C% : 85,68 ; H% : 5,99 ; N% : 8,33).

di-(p-bromométhylphényl)-4,4' bipyridine-2,2' 3

652 mg (1,94 mmol) de di-(p-tolyl)-4,4' bipyridine-2,2' sont dissous avec 690 mg (3,9 mmol) de NBS dans 20 ml de benzène bouillant, puis on ajoute 8 mg de peroxyde de benzoyle. Après 7h de reflux, on rajoute 345 mg (1,95 mmol) de NBS supplémentaire, suivis de 2 mg de peroxyde de benzoyle. Le reflux est arrêté au bout de 12 h. Le mélange réactionnel est dilué avec 800 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solution obtenue est lavée en deux fois avec 5 x 200 ml d'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le résidu (1,06 g) contenant 64 % de 3 et 36 % de produit de mono substitution est filtré sur SiO<sub>2</sub> (80 g) à 1 % de méthanol dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les 853 mg de mélange purifié sont traités



pendant 15 h dans 43 ml de benzène bouillant avec 416 mg (2,34 mmol) de NBS ajoutés avec 50 mg de peroxyde de benzoyle en cinq fois. Le mélange réactionnel est ensuite dilué avec 600 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la solution obtenue est lavée avec 3 x 200 ml d'eau. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporation, on récupère 1,01 g de produit brut qui sont chromatographiés sur  $\text{SiO}_2$ . L'élution à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pur fournit 590 mg (54%) de **3** :  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 4,58 (4H ; s) ; 7,40 (6H) ; 7,78 (4H ; d) ; 8,38) ; 8,75 (4H). (Trouvé : C% : 58,91 ; H% : 3,59 ; N% : 5,75. Calculé pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$  : C% : 58,33 ; H% : 3,67 ; N% : 5,67).

#### Composé macrocyclique 5

A une suspension de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0,8 g, 2,46 mmol) dans 100 ml de DMF à 63°C, on ajoute pendant 9h30 une solution de **3** (0,386 g ; 0,78 mmol) et de **1** (0,284 g ; 0,78 mmol) dans 65 ml de DMF. Le mélange réactionnel est agité 35 h après la fin de l'addition à 65°C, puis la DMF est évaporé *in vacuo*. Le résidu est repris avec de l'eau puis extrait avec 5 x 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A l'interphase eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se rassemblent beaucoup de particules orangées que l'on filtre : on obtient 0,388 g de résidu insoluble ; la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée. Le résidu (0,192 g) est chromatographié sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 g). L'élution entre 0,5 et 1% de méthanol dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fournit 0,095 g (17%) de **5** :  $\delta(\text{CDCl}_3)$  : 5,45 (4H ; s) ; 7,14 (4H ; d) ; 8,84) ; 7,55 (4H ; d) ; 8,40) ; 7,66 (4H ; d) ; 8,32) ; 7,71 (2H ; s) ; 7,98 (4H ; d) ; 8,44) ; 8,15 (4H ; d) ; 8,86) ; 8,22 (2H ; d) ; 8,52) ; 8,76 (2H ; s) ; 8,87 (2H ; d) ; 5,04). (Trouvé : 696 ; calculé : 696,8). (Trouvé : C% : 77,06 ; H% : 4,69 ; N% : 7,48. Calculé pour  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : C% : 76,78 ; H% : 5,10 ; N% : 7,46). Spectre de masse : M=696.

#### Références

- [1] a. J. DALTON, L.R. MILGROM, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 609 (1979)  
 b. Te-Hu-HO, A.R. McINTOSH, J.R. BOLTON, Nature, 286, 254 (1980)  
 c. M. MIGITA, T. OKADA, N. MATAGA, S. NISHITANI, N. KURATA, Y. SAKATA, S. MISUMI, Chem. Phys. Letters, 84, 263 (1981)  
 d. S. NISHITANI, N. KURATA, Y. SAKATA, S. MISUMI, M. MIGITA, T. OKADA, N. MATAGA, Tetrahedron Lett., 22, 2099 (1981)  
 e. M.A. BERGKAMP, J. DALTON, T.L. NETZEL, J. Am. Chem. Soc., 104, 253 (1982)  
 f. A.R. McINTOSH, A. SIEMIARCZUK, J.R. BOLTON, M.J. STILLMAN, Te-Hu HO, A.C. WEEDON, J. Am. Chem. Soc., 105, 7215 (1983)  
 g. A. SIEMIARCZUK, A.R. McINTOSH, Te-Hu HO, M.J. STILLMAN, K.J. ROACH, A.C. WEEDON, J.R. BOLTON, J.S. CONNOLLY, J. Am. Chem. Soc., 105, 7224 (1983)  
 h. J.S. LINDSEY, D.C. MAUZERALL, H. LINSCHITZ, J. Am. Chem. Soc., 105, 6528 (1983)  
 i. M.R. WASIELEWSKI, M.P. NIEMCZYK, J. Am. Chem. Soc., 106, 5043 (1984) ou figure une bibliographie plus complète sur les systèmes porphyrine-quinone.  
 j. A.D. JORAN, B.A. LELAND, G.G. GELLER, J.J. HOPFIELD, P.B. DERVAN, J. Am. Chem. Soc., 106, 6090 (1984)  
 k. M.C. GONZALES, A.R. McINTOSH, J.R. BOLTON, A.C. WEEDON, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1138 (1984)  
 l. Y. SAKATA, S. NISHITANI, H. NISHIMIZU, S. MISUMI, A.R. McINTOSH, J.R. BOLTON, Y. KANDA, A. KAREN, T. OKADA, N. MATAGA, Tetrahedron Lett., 26, 5207 (1985)  
 m. M.R. WASIELEWSKI, M.P. NIEMCZYK, W.A. SVEC, E. BRADLEY PEWITT, J. Am. Chem. Soc., 107, 1080 (1985)  
 n. B.A. LELAND, A.D. JORAN, P.M. FELKER, J.J. HOPFIELD, A.H. ZEWAIL, P.B. DERVAN, J. Phys. Chem., 89, 5571 (1985)  
 o. A. HARRIMAN, Inorg. Chim. Acta, 88, 213 (1984)  
 p. G. BLONDEEL, D. de KEUKELEIRE, A. HARRIMAN, L.R. MILGROM, Chem. Phys. Lett., 118, 77 (1985)  
 q. C. FRANCO, G. McLENDON, Inorg. Chem., 23, 2370 (1984)  
 [2] a. P. PASMANN, F. ROB, J.W. VERHOEVEN, J. Am. Chem. Soc., 104, 5127 (1982)

- b. P. PASMAN, N.W. KOPER, J.W. VERHOEVEN, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **101**, 363 (1982)
- c. G.F. MES, H.J. van RAMESDONK, J.W. VERHOEVEN, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **102**, 55 (1983)
- d. G.F. MES, H.J. van RAMESDONK, J.W. VERHOEVEN, J. Am. Chem. Soc., **106**, 1335 (1984)
- e. N.S. HUSH, M.N. PADDON-ROW, E. COTSARIS, H. OEVERING, J.W. VERHOEVEN, M. HEPPENER, Chem. Phys. Letters, **117**, 8 (1985)
- [3]a. B.P. SULLIVAN, H. ABRUNA, H.O. FINKLEA, D.J. SALMON, J.K. NAGLE, T.J. MEYER, H. SPRINTSCHNIK, Chem. Phys. Letters, **58**, 389 (1978)
- b. J.K. NAGLE, J.S. BERNSTEIN, R.C. YOUNG, T.J. MEYER, Inorg. Chem., **20**, 1760 (1981)
- c. M.J. ROOT, E. DEUTSCH, J.C. SULLIVAN, D. MEISEL, Chem. Phys. Letters, **101**, 353 (1983)
- d. C.M. ELLIOT, R.A. FREITAG, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **156** (1985)
- e. T.D. WESTMORELAND, K.S. SCHANZE, P.E. NEVEUX Jr, E. DANIELSON, B.P. SULLIVAN, P. CHEN, T.J. MEYER, Inorg. Chem., **24**, 2596 (1985)
- f. C.M. ELLIOTT, R.A. FREITAG, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **156** (1985)
- g. C.M. ELLIOTT, R.A. FREITAG, D.D. BLANEY, J. Am. Chem. Soc., **107**, 4647 (1985)
- [4]a. T.A. MOORE, D. GUST, P. MATHIS, J.C. MIALOCQ, C. CHACHATY, R.V. BENSASSON, E.J. LAND, D. DOIZI, P.A. LIDDELL, W.R. LEHMAN, G.A. NEMETH, A.L. MOORE, Nature, **307**, 630 (1984)
- b. M.R. WASIELEWSKI, M.P. NIEMCZYK, W.A. SVEC, E.B. PEWITT, J. Am. Chem. Soc., **107**, 5562, (1985)
- c. S. NISHITANI, N. KURATA, Y. SAKATA, S. MISUMI, A. KAREN, T. OKADA, N. MATAGA, J. Am. Chem. Soc., **105**, 7771 (1983)
- [5]a. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE, Tetrahedron Lett., **24**, 5091 (1983)
- b. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, J.P. SAUVAGE, J.P. KINTZINGER, Tetrahedron Lett., **24**, 5095 (1983)
- c. J.P. SAUVAGE, Nouv. J. Chim., **9**, 299 (1985)
- d. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, P.A. MARNOT, J.P. SAUVAGE, J.M. KERN, J. Am. Chem. Soc., **106**, 3043 (1984)
- [6]a. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, P.A. MARNOT, J.P. SAUVAGE, J.R. KIRCHHOFF, D.R. McMILLIN, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **9**, 513 (1983)
- b. A. EDEL, P.A. MARNOT, J.P. SAUVAGE, Nouv. J. Chim., **8**, 495 (1984)
- c. J.C. CHAMBRON, J.P. SAUVAGE, Tetrahedron Lett., **27**, 865 (1986)
- [7] O. JOHANSEN, C. KOWALA, A.W.H. MAN, W.H.F. SASSE, Aust. J. Chem., **32**, 1453 (1979)
- [8] K.D. BOS, J.G. KRAATJKAMP, J.G. NOLTES, Synth. Commun., **9**, 497 (1979)
- [9] P.K. GOSH, T.G. SPIRO, J. Am. Chem. Soc., **102**, 5543 (1980)
- [10]a. C.G. GRIGGS, D.J.H. SMITH, J. Chem. Soc., Perkin Trans; I, 3041 (1982)
- b. D.K. ELLISON, R.T. IWAMOTO, Tetrahedron Lett., **24**, 31 (1983)
- c. C.H. FISCHER, J. Photochem., **24**, 415 (1984)
- d. H.D. ABRUNA, A.I. BREIKSS, D.B. COLLUM, Inorg. Chem., **24**, 987 (1985)
- [11]a. W.H.F. SASSE, C.P. WHITTLE, J. Chem. Soc., 1347 (1961)
- b. G.M. BADGER, W.H.F. SASSE in Adv. in Heterocyclic Chem., Ed. A.R. KATRITZKY, Vol. 2, Academic Press, New York and London, 1963
- [12] S.R. SCHOW, T.C. McMORRIS, J. Org. Chem., **44**, 3760 (1979)
- [13] D.L. COMINS, A.H. ABDULLAH, J. Org. Chem., **47**, 4315 (1982)
- [14] H.E. RAMSDEN, A.E. BALINT, W.R. WHITFORD, J.J. WALBURN, R. CSERR, J. Org. Chem., **22**, 1202 (1957)
- [15] M.T. LEFFLER in Organic Reactions, Vol. 1, R. Adams Ed., New York, J. Wiley and Sons Inc., 1942
- [16] L.C. CRAIG, J. Am. Chem. Soc., **56**, 231 (1934)
- [17] F.H. CASE, T.J. KASPER, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5842 (1956)
- [18] M. TIECCO, L. TESTAFERRI, M. TINGOLI, D. CHIANELLI, M. MONTANUCCI, Synthesis, 736 (1984)
- [19]a. M.F. SEMMELHACK, P.M. HELQUIST, L.D. JONES, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5908 (1971)
- b. M.F. SEMMELHACK, L.S. RYONO, J. Am. Chem. Soc., **97**, 3873 (1975)
- [20] A.S. KENDE, L.S. LIEBESKIND, D.M. BRAITSCH, Tetrahedron Lett., **39**, 3375 (1975)
- [21] D.N. REINHOUDT, F. de JONG, H.P.M. TOMASSEN, Tetrahedron Lett., 2067 (1979)
- [22] B.J. van KEULEN, R.M. KELLOGG, O. PIEPERS, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 285 (1979)