

STRUCTURE DES PHTALOCYANINES TETRA TERTIO-BUTYLEES : MECANISME DE LA SYNTHÈSE

S. GASPARD^{a)} et Ph. MAILLARD^{b)}

a) Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS,
91190 Gif sur Yvette, France.

b) Institut Curie, Section Biologie U. 219 INSERM, Bât. 112, Centre Universitaire,
91405 Orsay, France.

(Received in Belgium 25 February 1986)

Résumé : Dans la littérature, les substituants des métallophthalocyanines tétrasubstituées obtenues à partir de phthalonitriles substitués en position 4 (ou à partir de composés analogues) sont placés arbitrairement en position 4, 4', 4'', 4''' ou de façon aléatoire. Dans ce travail, nous montrons, par une étude de spectroscopie RMN du proton, que la distribution des substituants est parfaitement définie. Ceux-ci sont orientés en position 4, 4', 5'', 5''' au cours de la formation du macrocycle. Un mécanisme possible de la cyclisation est présenté.

Abstract : In the literature, the substituents of tetrasubstituted metallophthalocyanines obtained from 4-substituted phthalonitriles (or analogous compounds), are usually placed on the 4, 4', 4'', 4''' positions or on random positions. In this paper, we show, by a proton NMR study that the positions of this substituents are perfectly determined. They are oriented on the 4, 4', 5'', 5''' positions during the formation of macrocycle. A possible mechanism is presented for this cyclisation.

Les phthalocyanines ont fait l'objet de nombreuses études en vue d'applications économiques immédiates, en raison notamment de leurs propriétés thermostables, semi-conductrices, catalytiques, pigmentaires, mais aussi parce que la structure de ces molécules est proche de celles de produits naturels d'intérêt biologique, dans lesquels on retrouve le cycle tétrapyrrolique (porphyrines, chlorophylle ...) ^{1,2}.

Les phthalocyanines peuvent être synthétisées de différentes manières. Les méthodes classiques consistent à chauffer un mélange de phthalonitrile, ou dérivés (anhydride phtalique, diiminoisindoline ...) avec un sel métallique ou un métal. Dans le cas de l'anhydride phtalique, les azotes des ponts aza sont apportés par l'urée utilisée comme solvant réactionnel ². Ces réactions peuvent aussi être réalisées dans des solvants à haut point d'ébullition ³. Les rendements obtenus sont fortement dépendants de la nature du métal central, des substituants latéraux et du solvant utilisé ³.

La solubilité de ces composés est fortement influencée par la nature des substituants fixés sur les noyaux benzéniques. La solubilité dans l'eau peut être obtenue en fixant des groupements sulfonés, carboxylés ou pyridinium ⁴⁻⁶, et la solubilité dans les solvants organiques usuels en fixant des groupements alkylés (t-But) ou alkoxys ⁷⁻⁹.

Une éventuelle chimie sur ces substituants latéraux implique de bien connaître leur position sur les cycles benzéniques. Celle-ci est fonction de la nature du substituant sur les composés de départ. Dans la littérature, les substituants des composés tétrasubstitués sont placés arbitrairement en position 4 (ou 5) ou dans une position aléatoire (figure : 1a,b).

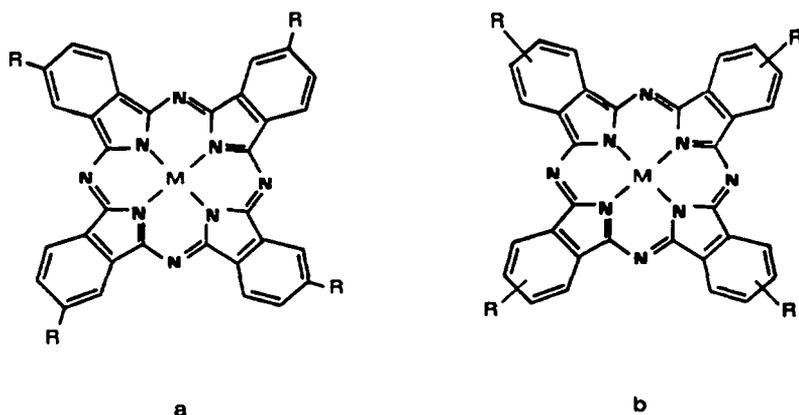


Figure 1

Afin de faciliter une étude RMN de ces composés, nous avons synthétisé deux phthalocyanines tétra-*t*-butylées. Ces synthèses ont été effectuées à partir du 4-*t*-butyl phthalonitrile en présence d'un métal réducteur (Zn et Mg). Lors de ces synthèses, 4 isomères sont susceptibles de se former (figure 2). Une étude chromatographique du produit de la réaction n'a pas permis de mettre en évidence ces différents isomères. Cette étude a permis de montrer que la silice protone les phthalocyanines comme le montre la figure 3¹⁰. La présence de quatre sites protonables (pont aza) sur le macrocycle rend la silice inutilisable comme support chromatographique. Par contre, une silice greffée (Bondapack C18) semble convenir parfaitement pour ce type de composés. Trois fractions ont pu être isolées dont une est fortement majoritaire (figure 4). La première correspond à une phthalocyanine non métallée, la troisième correspond à des impuretés non identifiées qui absorbent fortement vers 280 nm. La deuxième correspond à la métallophthalocyanine désirée. Cette dernière fraction n'a pu être séparée en plusieurs constituants quelque soit l'éluant utilisé.

Les études RMN ont porté sur cette dernière fraction ainsi que sur le produit avant purification par HPLC (figure 5).

RESULTATS ET DISCUSSION

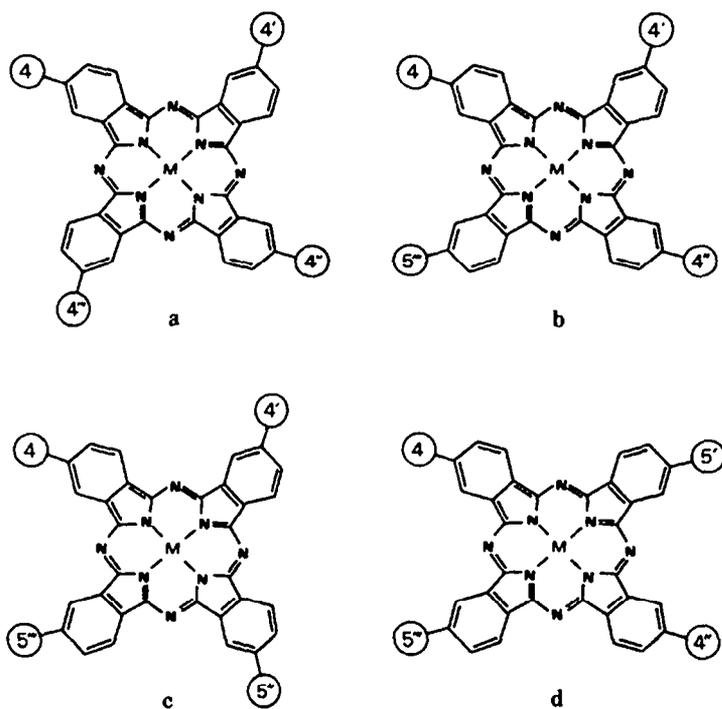
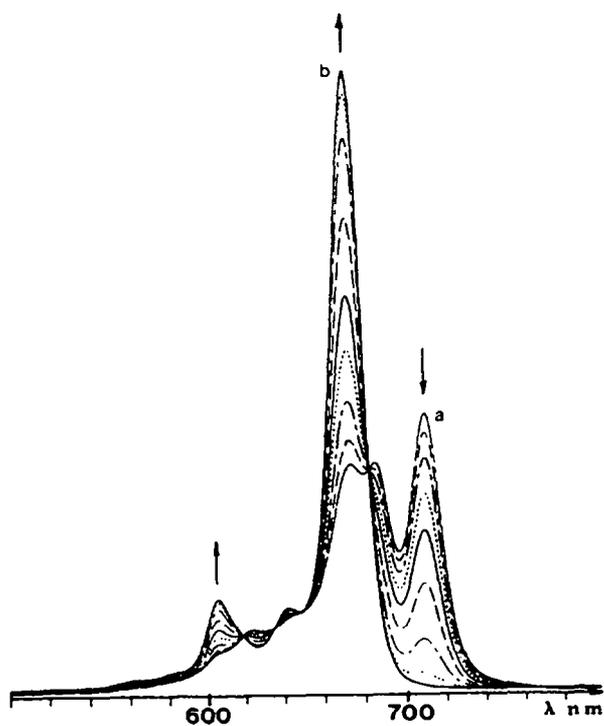
Les spectres de RMN des deux composés étudiés présentent quatre groupes de signaux : un singulet vers 10 ppm intégrant pour 4 protons, deux doublets vers 9,5 et 8 ppm intégrant chacun pour 4 protons et deux singulets vers 1,7 ppm intégrant chacun pour 18 protons (Tableau I).

Composé	H ₃ ppm	H ₆ (ou H ₅) ppm (J Hz)	H ₅ (ou H ₆) ppm (J Hz)	<i>t</i> -but ppm
ZnPc (<i>t</i> -but) ₄ ^a	10,03	9,82 (9)	8,30 (8)	1,76 1,73
MgPc (<i>t</i> -but) ₄	9,60 ^(b)		8,12 ^(b)	1,77 1,75

Tableau I

a) spectres présentés figure 5

b) pics mal résolus

**Figure 2****Figure 3** : Evolution du spectre électronique d'absorption de Zn Pc (t-but)₄ en sortie de HPLC (silice).

a) forme monoprotonée après passage sur la silice

b) forme neutre obtenue après neutralisation dans la cuve. L'évolution inverse peut être obtenue en ajoutant de l'acide silicique dans la cuve.

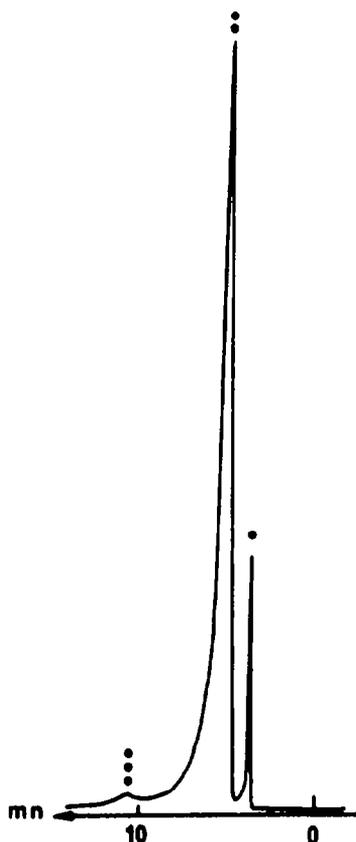


Figure 4 : Chromatogramme obtenu sur colonne Bondapack C18 (10 m) à partir d'une solution toluénique de Zn Pc (t-but)₄ prépurifiée par sublimation, éluant: toluène.

● phthalocyanne t-butylée base libre. ●● Zn Pc (t-But)₄ étudiée. ●●● impureté non identifiée.

Les signaux compris entre 10 et 8 ppm correspondent aux 12 protons aromatiques du macrocycle phthalocyanine. Par découplage successif, il est possible d'attribuer le singulet à 10,03 ppm aux protons H₃ et les deux doublets aux 2 protons 5 et 6 (ou 6 et 5) (figure 5).

Les résonances à haut champ (1,7 ppm), correspondent aux protons des groupements t-butyles.

Les mesures d'intégrale de ces signaux montrent que ceux-ci se répartissent selon deux types de t-butyles en quantité équivalente. Le dédoublement du signal des t-butyles montre qu'il existe deux groupes de t-butyles magnétiquement différents. Ce dédoublement a été observé sur des phthalocyanines de germanium tétra-t-butylées par Hanack *et al.*, mais non interprété⁹. Par contre, le spectre RMN du proton de la Zinc phthalocyanine tétra-méthylée décrit par Marks *et coll.*¹¹ n'a pas permis d'attribuer une position bien définie aux méthyles.

Seule une molécule portant ses substituants en position 4, 4', 5'', 5''' qui présente un plan de symétrie passant par deux des quatre ponts aza (fig. 6), permet de rendre compte de ce phénomène. Les trois autres isomères conduiraient soit à une seule raie de résonance vers 1,7 ppm (tous les t-butyles étant magnétiquement identiques : isomères 4,4',4'',4''' et 4,5',4'',5''') soit à quatre raies (tous les t-butyles étant magnétiquement inéquivalents : isomères 4,4',4'',5''') (figure 2). Un mélange d'isomères pourrait conduire à la présence de deux pics correspondants aux t-butyles, mais on ne voit pas pourquoi leur proportion serait toujours 50/50 quelque soit l'échantillon étudié.

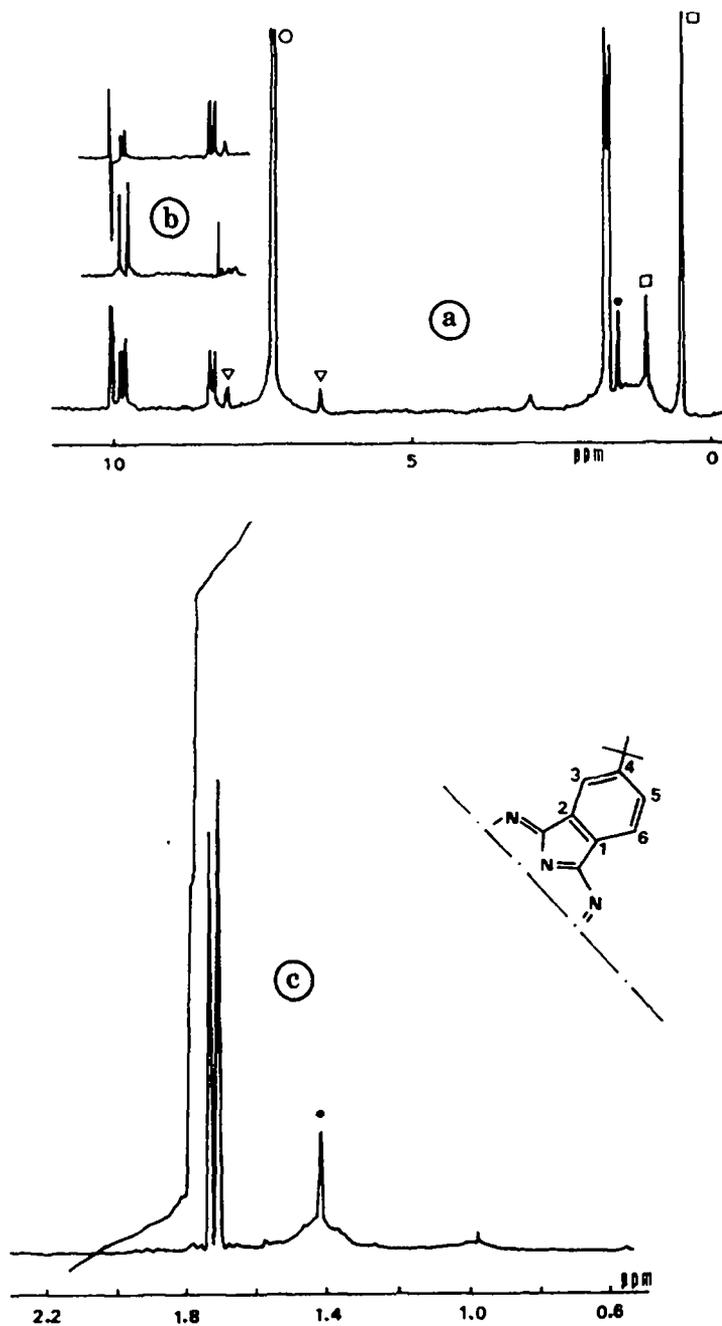


Figure 5 Spectres RMN de la Zinc-phtalocyanine tétra-*t*-butylée dans C_6D_6 à 34° .

a) enregistrement à 100 MHz avant HPLC

b) découplage successif

c) enregistrement à 400 MHz de la région 0-4 ppm après HPLC

□ impuretés éliminées par HPLC

● pic de HOD

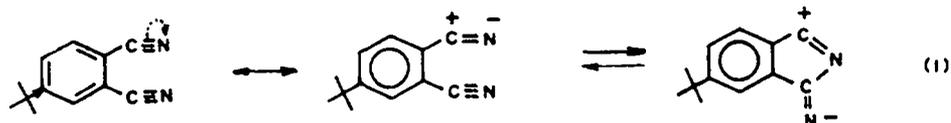
○ pic de C_6H_6

▽ satellites C^{13} du benzene d_6

Une telle configuration ne peut s'expliquer que par un effet d'orientation lors de la formation du macrocycle.

En effet, les deux nitriles du produit de départ ne sont pas équivalents par suite de la présence d'un substituant sur le noyau. Le nitrile en position para sera beaucoup plus polarisé dans le cas d'un substituant donneur comme le groupement t-butyle. Des études électrochimiques ont montré que la formation du macrocycle nécessite deux molécules de phthalonitrile neutres et deux molécules réduites¹².

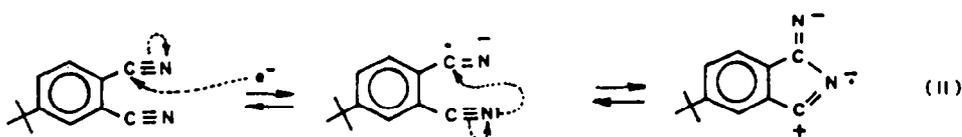
La forme mésomère limite de la molécule neutre peut être représentée par le schéma suivant¹³ :



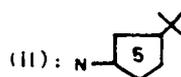
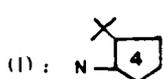
Dans le cas de la molécule réduite nous aurons :



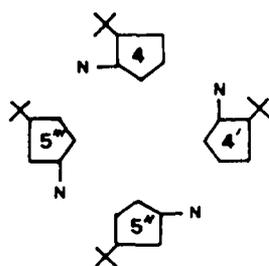
L'électron se portera sur le carbone du nitrile le plus positif, soit :



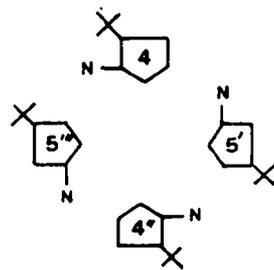
Nous voyons que l'azote qui constituera un pont aza ne se trouve pas, dans le cas de la molécule neutre (I) et de la molécule réduite (II), du même côté par rapport au t-butyle. Nous pouvons schématiser ces deux molécules de la manière suivante :



La combinaison de deux molécules neutres et deux molécules réduites peut conduire aux deux structures 4, 4', 5'', 5''' (A) et 4, 5', 4'', 5''' (B), comme le montre le schéma ci-dessous.



(A)



(B)

La configuration (B) présente quatre *t*-butyles rigoureusement identiques. Seule la forme (A) est en accord avec les résultats de la RMN. Les structures parfaitement définies des molécules neutres et réduites orientent donc la formation du macrocycle vers le seul composé 4, 4', 5'', 5''' tétra *t*-butylé suivant le schéma de la figure 6.

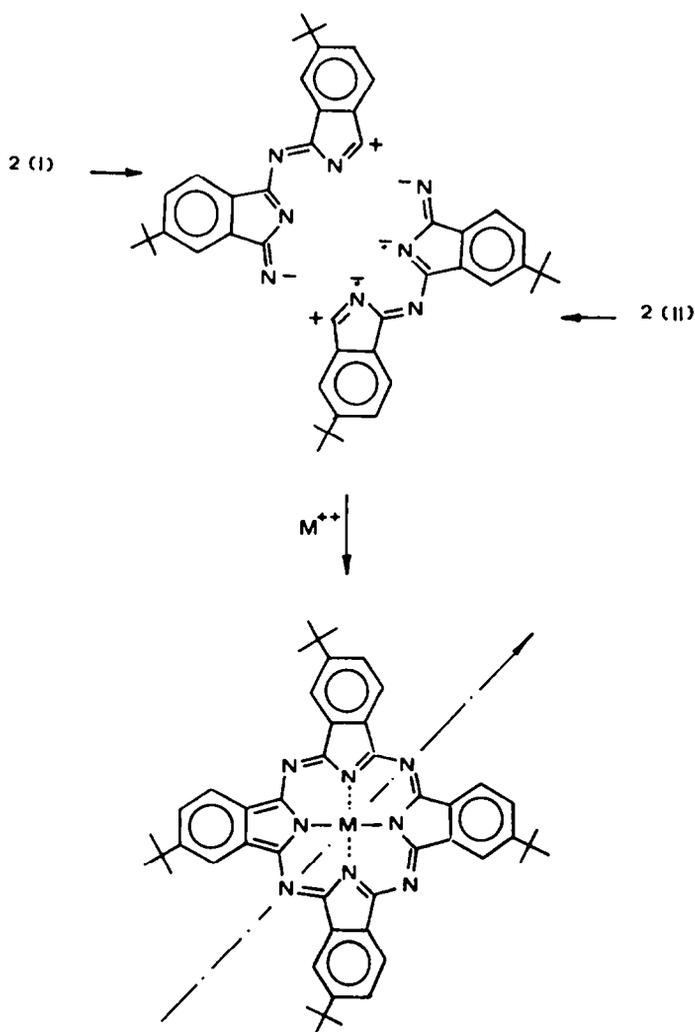


Figure 6

PARTIE EXPERIMENTALE

* Synthèse des phtalocyanines¹⁴

Les phtalocyanines étudiées ont été préparées à partir du 4-*t*-butylphthalonitrile.

Phtalocyanine de zinc tétra *t*-butylée :

Un mélange de 4-*t*-butyl phthalonitrile et d'un excès de zinc en poudre fine est chauffé à 213°C pendant 4 heures. Le produit brut est lavé à l'acide chlorhydrique (1 M), à la soude (1 M), puis à l'eau. Après séchage le produit est chromatographié sur colonne de silice par élution au toluène. Les impuretés restantes sont éliminées par sublimation sous vide. Le composé est de nouveau purifié par chromatographie haute performance sur bondapack C18 (10 m), éluant : toluène.

$C_{48}H_{48}N_8Zn$ Calc. C = 71,8 H = 6,0 N = 14,0
 Trouvé C = 70,8 H = 5,9 N = 13,6

U.V.-Vis. $(C_6H_6)^+$: $\lambda_{max} = 678 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2,00 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Phthalocyanine de magnésium tétra t-butylée :

Cette phthalocyanine est préparée et purifiée comme le composé de zinc, en utilisant du magnésium en copeaux préalablement attaqué à l'acide chlorhydrique dilué.

$C_{48}H_{48}N_8Mg, H_2O$ Calc. C = 71,9 H = 6,5 N = 14,5
 Trouvé C = 73,2 H = 6,3 N = 13,9

U.V.-Vis. $(C_5H_{11}OH)^+$: $\lambda_{max} = 678 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2,15 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

+ Solvants choisis en fonction de la littérature⁷.

* Etude RMN

Les spectres de R.M.N. des phthalocyanines tétra-t-butylées de zinc et de magnésium sont obtenus en solution très diluée ($\approx 10^{-4} \text{ M}$). Ces spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN XL100 à transformation de Fourier et un appareil BRUKER AM 400 en tube de 5 mm.

Les déplacements chimiques sont calibrés à partir du pic du solvant. Le solvant utilisé est le benzène perdeutérié (CEA - France).

Nous tenons à remercier plus particulièrement Madame C. HUEL pour l'enregistrement des spectres RMN et Mademoiselle C. SCHAEFFER pour ses suggestions fructueuses, ainsi que Monsieur le Professeur R. VIOVY pour la lecture critique de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. KASUGA et M. TSUTSUI, *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 67 (1980).
2. F.H. MOSER et A.H. THOMAS, "The Phthalocyanines" CRC Press Inc. Boca Raton FL, vol I et II (1983).
3. J. METZ, O. SCHNEIDER et M. HANACK, *Inorg. Chem.*, **23**, 1065 (1984).
4. J.H. WEBER et D.H. BUSCH, *Inorg. Chem.*, **4**, 469 (1965).
5. S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *J. Chim. Phys.*, **11-12**, 1740 (1972).
6. S. GASPARD, Résultats non publiés.
7. S.A. MIKALENKO, O.L. BARKANOVA, O.L. LEBEDEV et E.A. LUK'YANETS, *Zh. Obsh. Khim.*, **41**, 2735 (1971).
8. G. PAWLOWSKI et M. HANACK, *Synthesis*, 287 (1980).
9. M. HANACK, J. METZ et G. PAWLOWSKI, *Chem. Ber.*, **115**, 2836 (1982).
10. S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *J. Chem. Res. (S)*, 271 (1979). (M), 3072, 3096 (1979).
11. T.J. MARKS et D.R. STOJAKOVIC, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1695 (1978).
12. C.H. YANG, S.F. LIN, H.L. CHEN et C.T. CHANG, *Inorg. Chem.*, **19**, 3541 (1980).
13. F. BAUMANN, B. BIENERT, G. ROSH, H. VOLLMANN, W. WOLF, *Angew. Chemie*, **68**, 133 (1956).
14. S. GASPARD, Thèse Doctorat d'Etat, Université Paris 7 (1978).