

BROMURATION DE LA MESO-TETRAPHENYLPORPHINE.
STRUCTURE ET REACTIVITE DES PRODUITS.

par H.J. CALLOT

Laboratoire associé au C.N.R.S. n°31, Institut de Chimie,
1 rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG.

(Received in France 26 October 1973; received in UK for publication 2 November 1973)

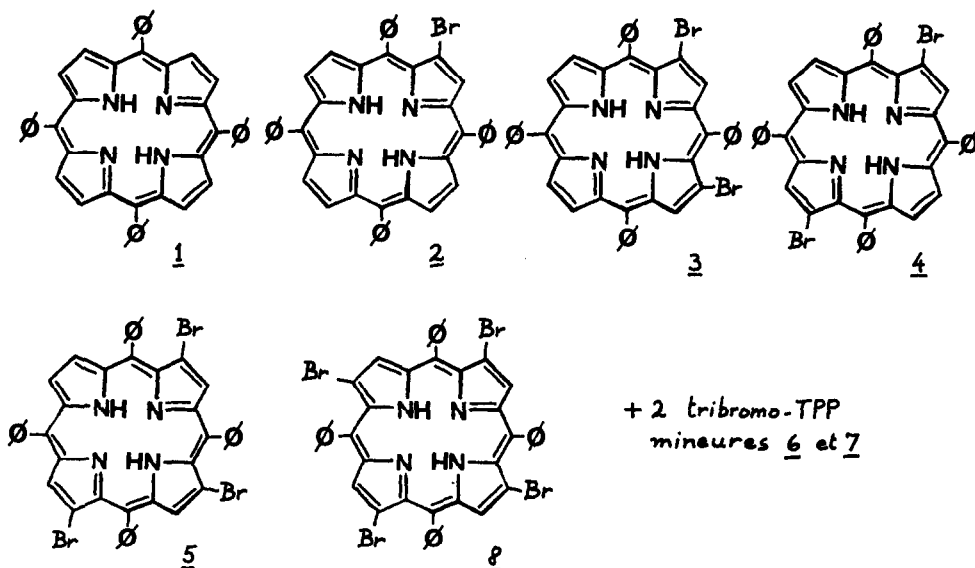
Dans le cadre d'une étude sur la fonctionnalisation des positions périphériques de la *m*-tétraphénylporphine (TPP) (1,2) nous avons examiné sa bromuration.

L'halogénéation des porphyrines semble donner des résultats assez divers (3,4). La bromuration de la TPP a été étudiée sommairement par Samuels *et al.* (4) qui ne décrivent ni rendements, ni structure précise, pour les produits de réaction. Nous avons donc entrepris cette étude de façon plus détaillée et avons utilisé la première méthode décrite par ces auteurs, soit l'action de la N-bromosuccinimide dans le chloroforme à reflux.

Préparation des bromoporphyrines.

Nous avons traité la TPP par des quantités croissantes de NBS dans le chloroforme et, après chromatographie sur silicagel fin (10-40 μ ; cyclohexane-benzène; pression appliquée 0,5 atm.) obtenu, purs, les composés 2 à 8, cristallisés dans CHCl₃-MeOH (formules page suivante).

équivalents de NBS	produits obtenus (%)							
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
1,7	15	38	23	10,5	4	-	-	-
3,45	-	-	18	-	43,5	5	4	9
5,15	-	-	-	-	17	-	3	68
6,5	-	-	-	-	trace	-	-	75



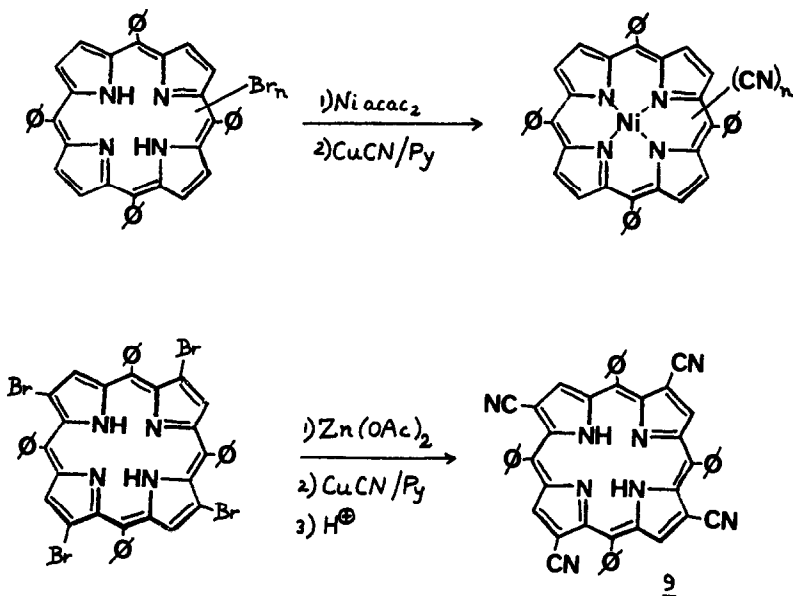
Nous avons montré que le produit tétrabromé 8 possède un centre de symétrie : en effet, le spectre de son complexe de nickel (la base libre est trop insoluble) présente un pic fin pour les 4 protons périphériques. La même observation est valable pour la nickel-tétracyano TPP obtenue à partir de 8 (voir plus loin). L'insolubilité de 8 plaide également en faveur d'une structure régulière. De même nous avons vérifié que, remis dans les conditions de réaction, les composés dibromés 3 et 4 conduisent à 5, tribromé, qui lui-même conduit à 8, tétrabromé. La distinction entre les porphyrines dibromées 3 et 4 s'est faite sur la base des spectres de r.m.n. de leurs complexes de nickel. Dans le spectre de 3, on observe 2 singulets fins (H en α du Br) et un massif complexe pour les protons périphériques, tandis que 4 présente un singulet (2H) et un système AB (4H), comme prévisible. De plus, 3 est beaucoup moins soluble que 4, ce qui confirme (comme dans le cas de 8) la symétrie de la molécule.

L'ensemble de ces résultats conduit à penser qu'on observe une très forte sélectivité dans cette bromuration : chaque atome de brome dirige essentiellement l'attaque suivante sur les positions correspondantes des pyrroles voisins. Cette sélectivité est efficace à au moins 75% puisqu'en présence d'un fort excès de NBS, 8 est obtenu pur avec ce rendement. Ceci, joint à la présence de HBr dans le milieu réactionnel, confirme la nature ionique de cette réaction (5).

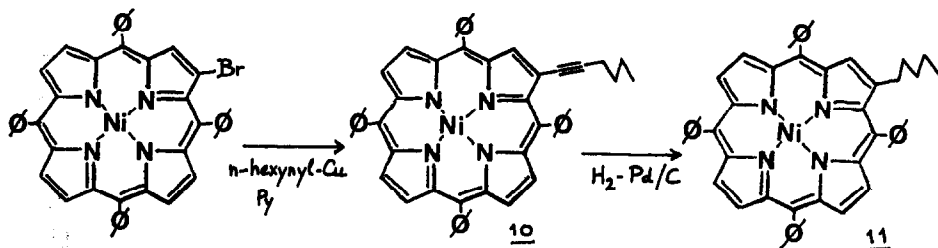
Nous avons tenté de préparer l'iodo-TPP par $Tl(CF_3COO)_3$ suivi de KI aqueux, mais, comme les essais déjà décrits (4), celui-ci s'est révélé négatif, conduisant à I_2 et au produit de départ.

Réactivité des bromo-TPP :

Le traitement de 2, 3, 4, 5 et 8 sous forme de complexe de nickel par CuCN dans la pyridine à reflux conduit au nickel-mono-, di-, tri-, et tétracyano-TPP correspondantes. De même le complexe de zinc de 8 conduit, après démétallation, à la tétracyano-TPP 9.



Enfin, le couplage dans la pyridine à reflux entre le complexe de nickel de la monobromo-TPP 2 et le sel de cuivre du n-hexyne conduit à la Ni-hexynyl-TPP 10, facilement hydrogénable en Ni-hexyl-TPP 11 :



Tous les composés nouveaux décrits ont été caractérisés par microanalyse, spectre visible, spectre de masse, IR et r.m.n. (sur les complexes de nickel correspondants quand la base libre est trop insoluble)

Bibliographie

- 1) H.J. Callot, *Tetrahedron*, 29, 899 (1973).
- 2) H.J. Callot, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.
- 3) H.H. Inhoffen, J.W. Buchler et P. Jäger, *Fortschritte Chem. Org. Naturst.* XXVI, p. 285 (1968).
- 4) E. Samuels, R. Shuttleworth et T.S. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)*, p. 145 (1968).
- 5) A. Hassner et V.R. Fletcher, *Tetrahedron Letters*, p. 5053 (1970) ;
H.O. House dans *Modern Synthetic Reactions*, W.A. Benjamin, New York, p.139-140 (1965).