

SYNTHESE ET PROPRIETES DE QUELQUES PORPHYRINES DE TITANYLE

P. FOURNARI, R. GUILARD et M. FONTESSE

Laboratoire de Polarographie Organique associé au CNRS (LA 33), 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

J.-M. LATOUR* et J.-C. MARCHON

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique, Institut de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85 Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex (France)

(Reçu le 26 août 1975)

Summary

Titanyl complexes of several porphyrins are obtained in good yield by treating the corresponding free bases with titanium tetrachloride. Rotation of phenyl rings in titanyltetraarylporphyrins has been studied by variable temperature ^1H NMR. An electrochemical study shows two anodic and two cathodic electron transfer steps which affect the macrocycle, not the metal ion. The titanyl group in these compounds is inert toward numerous reagents.

Résumé

Diverses porphyrines de titanyle sont obtenues avec un haut rendement par action de TiCl_4 sur les bases libres correspondantes. La RMN de ^1H à température variable permet d'étudier la rotation des groupes phényle dans les tétraarylporphyrines de titanyle. Une étude électrochimique met en évidence deux transferts anodiques et deux transferts cathodiques qui affectent le macrocycle et non le métal. Par ailleurs, le groupe titanyle manifeste une grande inertie vis-à-vis de nombreux réactifs.

Introduction

Depuis une vingtaine d'années, la chimie des métalloporphyrines a donné lieu à de nombreuses études [1] suscitées par leurs propriétés de coordination particulières ou justifiées par le fait que certaines d'entre elles, et spécialement les porphyrines de fer, de cobalt et de magnésium, peuvent être considérées comme des modèles du site actif de plusieurs métalloprotéines.

Nous nous sommes intéressés aux porphyrines de titane, dont on ne connaît pas, à ce jour, d'analogue naturel. Diverses potentialités peuvent être envisagées pour ces composés: une riche chimie de coordination, due à l'existence de plu-

sieurs degrés d'oxydation du titane; des possibilités synthétiques multiples par la formation de liaisons σ titane—autre atome, notamment titane—carbone; enfin, un rôle intéressant en catalyse homogène et en particulier dans la fixation de l'azote.

On ne connaît aujourd'hui qu'un petit nombre de données relatives aux porphyrines de titane. Tsutsui a décrit la synthèse de la *méso*-porphyrine (diméthylester) de titanyle [2]. Ce composé est identifié par son analyse élémentaire, par son spectre d'absorption électronique analogue à celui de la porphyrine de vanadyle correspondante, et par la présence en infrarouge d'une bande d'absorption à 1038 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison TiO. L'octaéthylporphyrine de titanyle a été préparée par Fuhrhop [3] et par Buchler [5]. Aucune caractérisation du complexe n'a été publiée, mais son comportement électrochimique a été examiné par Fuhrhop et coll. [3] et son spectre électronique par Gouterman [4]. Corwin a relaté des propriétés relatives à la chromatographie en phase gazeuse de l'étioporphyrine de titanyle, sans faire non plus mention de l'analyse élémentaire [6]. Enfin, Eaton a présenté, alors que ce travail était en cours, une étude par RMN du proton de la rotation des groupes phényles dans quelques complexes métalliques de tétraphénylporphyrines substituées, parmi lesquelles quatre porphyrines de titanyle [7].

Par ailleurs, quelques recherches ont été publiées sur des complexes du titane avec un macrocycle analogue à celui des porphyrines, la phthalocyanine (H_2Pc). Les composés PcTi(IV)O et PcTi(III)Cl ont été préparés et caractérisés par Taube [8]. Le complexe PcTi(IV)(OH)_2 a été mentionné par Shklover [9], mais il semble [10] qu'il s'agisse plutôt du complexe titanyle PcTiO . Enfin, Block a décrit la synthèse et quelques propriétés chimiques de PcTi(IV)Cl_2 [11].

Nous décrivons dans cet article une méthode de synthèse à haut rendement des porphyrines de titanyle à partir des bases libres correspondantes. Quelques propriétés spectroscopiques et électrochimiques sont également présentées pour deux octaalkylporphyrines de titanyle ORPTiO ($\text{R} = \text{méthyle, éthyle}$) et quatre tétraarylporphyrines de titanyle TArPTiO ($\text{Ar} = \text{phényle, } p\text{-isopropylphényle, } p\text{-méthoxyphényle, } m\text{-méthyl } p\text{-méthoxyphényle}$). Les structures de ces composés sont indiquées sur la Fig. 1. Enfin, quelques aspects de la réactivité chimique de ces composés sont étudiés.

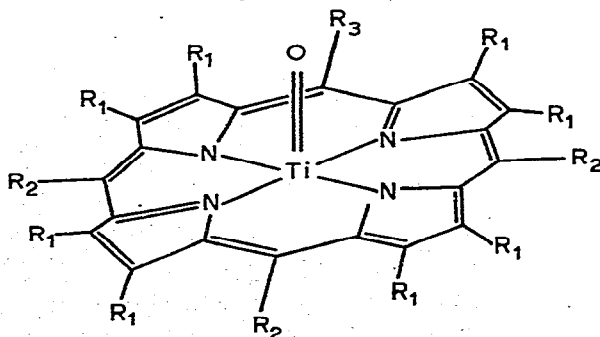


Fig. 1. Structure des porphyrines de titanyle. OMPTiO (I, $\text{R}_1 = \text{méthyle, R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$); OEPTiO (II, $\text{R}_1 = \text{éthyle, R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$); TPPTiO (III, $\text{R}_1 = \text{H, R}_2 = \text{R}_3 = \text{phényle}$); $\text{T}(p\text{-iPrP})\text{PTiO}$ (IV, $\text{R}_1 = \text{H, R}_2 = \text{R}_3 = p\text{-isopropylphényle}$); $\text{T}(p\text{-MeOP})\text{PTiO}$ (V, $\text{R}_1 = \text{H, R}_2 = \text{R}_3 = p\text{-méthoxyphényle}$); $\text{T}(m\text{-Me-}p\text{-MeOP})\text{PTiO}$ (VI, $\text{R}_1 = \text{H, R}_2 = \text{R}_3 = m\text{-méthyl } p\text{-méthoxyphényle}$); $(\text{OEP-H} + \text{C}_6\text{H}_5)\text{TiO}$ (VII, $\text{R}_1 = \text{éthyle, R}_2 = \text{H, R}_3 = \text{phényle}$).

Résultats expérimentaux

Synthèse

Les méthodes de synthèse décrites pour les porphyrines de titanyle nous ont paru délicates à mettre en oeuvre: elles utilisent des réactifs instables tels le di-phényltitane, ou des solvants dans lesquels les porphyrines bases libres ont une médiocre solubilité. Nous avons donc cherché une autre voie d'accès. OMPTiO (I) et TPPTiO (III) ont été obtenues par réaction du tétrachlorure de titane sur la base libre correspondante dans le benzonitrile, avec un rendement pratiquement quantitatif pour TPPTiO et de 40% pour OMPTiO. OEPTiO (II) peut être préparée de façon analogue, mais le toluène est alors un meilleur solvant réactionnel. La nature du solvant réactionnel apparaît essentielle, et c'est la très faible solubilité de la base libre dans la plupart des milieux qui peut expliquer le faible rendement obtenu pour OMPTiO. TPPTiO (III) et ses dérivés (IV, V, VI) sont également obtenus quantitativement par réaction des bases libres avec le tétrachlorure de titane dans le diméthylformamide en présence de pyridine, selon une méthode inspirée d'Adler [12]. Des essais sont en cours avec d'autres porphyrines bases libres diversement substituées.

Etablissement des structures

Spectres infrarouges. Les métalloporphyrines du type étudié présentent en général une ou plusieurs bandes dans le domaine $1050-950\text{ cm}^{-1}$ [2], attribuées soit à des vibrations métal-oxygène, soit à des vibrations de déformation plane métal-oxygène-macrocycle.

Pour les composés TArPTiO (III-VI), on observe une bande fine et intense vers 978 cm^{-1} , alors que pour OMPTiO apparaît une bande très large vers 962 cm^{-1} . Dans le cas de OEPTiO, on note deux bandes: l'une, fine, à 1013 cm^{-1} , l'autre, se présentant sous forme d'un doublet (966 et 960 cm^{-1}) suivi d'une épaulement à 980 cm^{-1} . Ce doublet pourrait traduire un équilibre entre une forme associée et une forme non associée, la vibration à 960 cm^{-1} étant, par analogie avec ce qui est observé avec les porphyrines de vanadyle [13], attribuable aux molécules associées.

Spectres UV-visible. On obtient des spectres typiques de métalloporphyrines, avec une bande de Soret vers $400-420\text{ nm}$, et un groupe de deux, trois ou quatre bandes entre 450 et 650 nm . En particulier, les spectres des TArPTiO sont très semblables à celui de TPPVO donné par Martell [14]. Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires correspondant aux maxima d'absorption sont indiqués dans le Tableau 1.

Spectres de résonance magnétique nucléaire. Les caractéristiques RMN des bases libres utilisées ont déjà été publiées [15]. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 celles des porphyrines de titanyle qui en dérivent.

L'examen de ces valeurs montre que, dans tous les cas, l'introduction du métal dans la cavité centrale s'accompagne d'un déblindage ($0.1-0.4\text{ ppm}$) des protons ou des groupes de protons situés en position *méso* et en position β sur les cycles pyrroliques.

Une particularité des spectres des composés TArPTiO (III-VI) réside dans le fait que les résonances correspondant aux deux protons benzéniques situés en *ortho* de la liaison avec le carbone *méso* se présentent sous la forme d'une signal

TABLEAU 1
 CARACTERISTIQUES UV ET VALEURS DE K_b

Composé		Bande de Soret	Bandes entre 450 et 650 nm	$K_b \times 10^{-4}$ (mol ⁻¹ l)
OMPTiO (I)	λ	403	535, 573	4.2 ± 0.5
	$\epsilon \times 10^{-4}$	29	1.30, 2.50	
OEP-TiO (II)	λ	405	536, 574	6.0 ± 0.5 ^a
	$\epsilon \times 10^{-4}$	33.5	1.50, 2.70	
TPPTiO (III)	λ	421	482, 512, 552, 590	2.8 ± 0.5
	$\epsilon \times 10^{-4}$	46.5	0.17, 0.28, 2.20, 0.35	
T(<i>p</i> -iPrP)PTiO (IV)	λ	425	514, 551, 589, 643	5.8 ± 0.8
	$\epsilon \times 10^{-4}$	49	0.46, 2.40, 0.61, 0.03	
T(<i>p</i> -MeOP)PTiO (V)	λ	429	514, 553, 592	4.1 ± 0.5
	$\epsilon \times 10^{-4}$	50	0.40, 2.70, 0.80	
T(<i>m</i> -Me- <i>p</i> -MeOP)PTiO (VI)	λ	429	512, 550, 590	3.0 ± 0.2
	$\epsilon \times 10^{-4}$	41	0.35, 3.20, 0.83	
(OEP-H + C ₆ H ₅)TiO (VII)	λ	410	504, 540, 578	4.0 ± 0.5
	$\epsilon \times 10^{-4}$	36	0.23, 1.75, 2.00	

^a Litt. [3a] K_b 10 × 10⁻⁴ mol⁻¹ l.

très large qui, dans deux cas (Ar = phényle ou *m*-méthyl *p*-méthoxyphényle), est partiellement résolu à 60 MHz en un doublet. Ce dédoublement peut s'expliquer par la dissymétrie introduite par le coordinat oxo entre les deux faces du macrocycle: les deux protons résonnent à des champs différents selon qu'ils se trouvent du même côté que l'atome d'oxygène ou du côté opposé, et l'élargissement du signal est dû à l'échange entre les deux positions lors de la rotation des cycles autour de la liaison C(*méso*)—C(phényle) [7]. Ce comportement en RMN, qui peut être relié à l'atropisométrie décrite par Ullman [16] et Walker [17] pour des tétraarylporphyrines et des métallotétraarylporphyrines *ortho*-substituées, est identique à celui décrit par Holm [18], Walker [19] et Eaton [7] pour des métallotétraarylporphyrines présentant une coordination axiale asymétrique.

Nous avons entrepris pour les quatre composés TARPTiO (III—VI) l'étude de cette pseudo-atropisométrie en fonction de la température. Pour les composés III—VI, à 250 MHz, les résonances correspondant aux protons benzéniques *ortho* se présentent à la température ambiante sous la forme d'un doublet, chacun des deux pics étant lui-même dédoublé par couplage avec les protons benzéniques voisins. Un comportement analogue est observé pour les protons *mé*ta des composés IV—VI. Le signal des protons méthyliques du composé VI est constitué par un doublet. Quand la température croît, les signaux correspondant aux protons phényliques des composés IV—VI évoluent vers un spectre de type *AB*, et le méthyle en *mé*ta du composé VI vers un singulet. Un traitement approximatif des résultats expérimentaux [20] nous a permis d'évaluer la vitesse d'échange (k_c) des groupes phényle et l'enthalpie libre d'activation (ΔG_c^\ddagger) du processus à la température de coalescence T_c [21]. Les valeurs obtenues en considérant l'évolution des résonances des protons *ortho* sont indiquées dans le Tableau 2.

Dans le cas du composé VI, l'enthalpie libre d'activation ΔG_c^\ddagger peut être

évaluée sur trois sites: les protons benzéniques *ortho* ou *méta*, ou encore les protons du méthyle situé en *méta*. Les valeurs obtenues dans les trois cas concordent parfaitement ($H(\textit{ortho}) 16.0 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; $H(\textit{méta}) 15.9 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; $H(\textit{méthyle}) 15.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Comportement électrochimique

Pour chacun des composés I—VI, nous avons observé en solution dans le dichlorométhane deux transferts anodiques et deux transferts cathodiques. Les potentiels de demi-vague correspondants figurent dans le Tableau 3. Les premiers transferts anodiques et cathodiques sont réversibles en voltammétrie cyclique. Les seconds transferts s'effectuent à des potentiels proches des limites imposées par le solvant et leur étude est de ce fait difficile. En accord avec les résultats de Fuhrhop et coll. [3], l'étude voltampérométrique indique que chacun des transferts devrait correspondre à 1 mole d'électrons par mole. Or, les coulométries que nous avons effectuées au cours d'électrolyses à potentiel contrôlé sur la première vague anodique ou sur la première vague cathodique de TPPTiO (III) conduisent invariablement à des bilans faradiques très supérieurs à ceux correspondant à un transfert monoélectronique. Ces résultats incitent à penser que des réactions chimiques faisant probablement intervenir l'eau résiduelle font suite au processus électrochimique. Cette question n'a pas été étudiée plus en détail.

Cependant, les différences de potentiels de demi-vague consécutifs signalées dans le Tableau 3 concordent avec celles qu'indiquent Fuhrhop et coll. [3] pour les réactions électrochimiques affectant le cycle porphyrinique:

$$(E_{1/2})_{\text{Red}}^1 - (E_{1/2})_{\text{Red}}^2 = 0.42 \pm 0.05 \text{ V}$$

$$(E_{1/2})_{\text{Ox}}^2 - (E_{1/2})_{\text{Ox}}^1 = 0.29 \pm 0.05 \text{ V}$$

$$(E_{1/2})_{\text{Ox}}^1 - (E_{1/2})_{\text{Red}}^1 = 2.25 \pm 0.15 \text{ V}$$

Cette concordance permet de conclure que dans tous les cas les transferts électrochimiques observés concernent le macrocycle et non le cation métallique.

Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que les métallooctaalkylporphyrines sont plus difficiles à réduire que les métallotétraarylporphyrines correspondantes. En outre, l'ordre des potentiels de réduction $(E_{1/2})_{\text{Red}}^1$ pour les composés TARPTiO est conforme aux prévisions fondées sur les effets électroniques des différents substituants.

Propriétés chimiques

Propriétés de coordination. Les porphyrines de titanyle étant des complexes pentacoordinés, on peut s'attendre à ce que des coordinats puissent occuper la sixième position de coordination. Une telle complexation affecterait le spectre d'absorption électronique de ces composés; au contraire, on observe que l'addition de pyridine, de tétrahydrofurane, de thiophène, ou de thiourée ne produit aucune altération du spectre de TPPTiO (III). L'insensibilité des porphyrines de titanyle à ces agents coordinants peut être interprétée comme résultant de l'important effet *trans* du coordinat oxo. Cette explication a déjà été avancée par Hill [22] pour rendre compte d'un phénomène analogue avec la phthalocyanine de molybdényle PcMo(IV)O.

(Continué sur la page 212)

TABLEAU 2
CARACTERISTIQUES RMN

Composés	Proton(s) de R ¹		Proton(s) de R ²		Proton(s) de R ³		Constantes de couplage (Hz)	Barrières de rotation des groupes phényle ^b			
	m/1	δ	m/1	δ	m/1	δ		Δδ ^c (Hz)	k _c (Hz)	T _c (K)	ΔG [‡] (kcal mol ⁻¹)
I	s/24	1.55	s/4	10.55	s/4	10.55					
II ^a	t/24	1.95	s/4	10.40	s/4	10.40	J(CH ₂ -CH ₃) 7.5				
	q/16	4.13									
III	s/8	9.18	m,p-H m/12	7.82	m/12	7.82	104	231	341	16.1 ± 0.5	
			o-H m/8	8.37	m/8	8.37					
IV	s/8	9.25	m-H m/8	7.70	m/8	7.70	J(CH-CH ₃) 7	104	231	329	15.5 ± 0.5
			o-H m/8	8.30	m/8	8.30					
			CH m/4	3.35	m/4	3.35					
			CH ₃ d/12	1.55	d/12	1.55					
V	s/8	9.25	m-H m/8	7.40	m/8	7.40	96	213	380	15.6 ± 0.5	
			o-H m/8	8.30	m/8	8.30					
			p-OCH ₃ s/12	4.10	s/12	4.10					
VI	s/8	9.25	m-H m/4	7.30	m/4	7.30	98	218	388	16.0 ± 0.5	
			o-H m/8	8.15	m/8	8.15					
			m-CH ₃ s/12	2.60	s/12	2.60					
			p-OCH ₃ s/12	4.10	s/12	4.10					
VII	t/6	1.23	s/1	10.35	m/3	7.72	120	218	>383	>16	
	t/18	1.96	s/2	10.50	m/1	8.04					
	q/4	2.82			m/1	8.52					
	q/12	4.12					J(CH ₂ -CH ₃) 7.5				

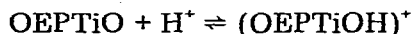
^a Valeurs en accord avec celles indiquées par la littérature [3a]. ^b Calculées pour les protons benzéniques ortho à 250 MHz. ^c Ecart entre les deux signaux en l'absence d'échange.

TABLEAU 3
PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES^a

Composé	Concentration	$(E_{1/2})_{\text{Red}}^2$	$(E_{1/2})_{\text{Red}}^1$	$(E_{1/2})_{\text{Ox}}^1$	$(E_{1/2})_{\text{Ox}}^2$	$(E_{1/2})_{\text{Red}}^2 - (E_{1/2})_{\text{Red}}^1$	$(E_{1/2})_{\text{Ox}}^1 - (E_{1/2})_{\text{Ox}}^2$
I	saturé	~ -1.57	-1.16	$+1.07$	$> +1.17$	0.41	> 0.10
II	$5 \times 10^{-4} M$	~ -1.67	-1.18	$+1.14$	$> +1.67$	0.49	> 0.53
III	$1.2 \times 10^{-3} M$	-1.42	-0.98	$+1.29$	$\sim +1.70$	0.44	~ 0.41
IV	$8.5 \times 10^{-4} M$	-1.40	-1.00	$+1.19$	$\sim +1.57$	0.40	~ 0.38
V	$9 \times 10^{-4} M$	-1.41	-1.01	$+1.14$	$\sim +1.53$	0.40	~ 0.39
VI	$9 \times 10^{-4} M$	-1.43	-1.02	$+1.09$	$\sim +1.52$	0.41	~ 0.43

^a Les potentiels sont mesurés en volts par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NBU}_4^+$ dans le dichlorométhane [29].

Propriétés basiques. Ainsi que Fuhrhop l'a montré [3] dans son étude de OEPTiO, les porphyrines de titanyle sont des bases faibles. Leur comportement basique est facilement mis en évidence par le changement de coloration de leur solution en présence d'acide. Fuhrhop attribue ce changement à la protonation du coordinat oxo qu'il formule de la manière suivante:



$$K_b = [(\text{OEPTiOH})^+]/[\text{OEPTiO}] [\text{H}^+]$$

Nous avons examiné le comportement des titanoporphyrines I—VI en présence d'acide chlorhydrique: l'équilibre qui se manifeste entre la base et son acide conjugué peut être aisément étudié par spectroscopie UV du fait de la grande différence entre les spectres du produit initial et de la forme protonée. Le dosage d'une solution chloroformique du complexe par une solution méthanolique de chlorure d'hydrogène fait apparaître plusieurs points isobestiques et permet d'évaluer la constante d'équilibre K_b (Tableau 1).

Quelques aspects de la réactivité chimique de OEPTiO et TPPTiO. La présence dans ces molécules d'une liaison titane—oxygène laissait espérer la possibilité de créer une liaison titane—carbone par l'intermédiaire d'un organométallique.

Soumis à l'action du phényllithium, OEPTiO (II) conduit, avec un rendement global de l'ordre de 60%, à un mélange de deux produits. L'un, VII, très majoritaire, porte un groupe phényle en position *méso* (Fig. 1); l'autre, VIII, n'apparaît qu'à l'état de traces.

Lorsque OEPTiO est traitée initialement par l'acide chlorhydrique en solution méthanolique, l'action du phényllithium conduit au composé VIII. Ce même composé est obtenu avec un rendement acceptable en opposant II à l'hydrate d'hydrazine ou au peroxyde de benzoyle. La structure du composé VIII, déterminée par diffraction des rayons X [31], indique qu'il s'agit d'un complexe peroxyde de l'octaéthylporphyrine de titane(IV) *.

L'action d'un alkylolithium sur OEPTiO ne conduit pas au dérivé *méso* attendu.

Lorsque TPPTiO est soumise aux diverses conditions réactionnelles décrites ci-dessus, on la retrouve finalement inaltérée.

Discussion

L'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes spectroscopiques utilisées ne laisse subsister aucun doute quant à la structure des composés étudiés: tous sont des complexes titanyles comme le supposaient les premières études [2—6], et comme le confirment les récentes déterminations de structure par diffraction des rayons X des composés OEPTiO [32] et (OEPMe₂)TiO [33].

La présence dans le spectre de RMN des composés III—VI de deux résonances distinctes pour les protons benzéniques situés en *ortho* de la liaison avec le macrocycle peut être attribuée à l'influence d'un coordinat axial unique qui différencie les deux faces de la porphyrine. Aucune hypothèse n'a été avancée jusqu'ici sur la nature de la perturbation magnétique provoquée par l'oxygène

* Comme beaucoup d'autres peroxydes des métaux de transition, ce composé est susceptible d'exploser et doit être manipulé avec la plus grande prudence.

apical et ressentie par les protons benzéniques *ortho*. On peut envisager l'anisotropie magnétique de la liaison Ti=O, qui serait analogue à celle d'un groupe carbonyle. Cependant, il paraît peu probable que l'effet de cette anisotropie soit sensible au niveau des protons *ortho*, et à plus forte raison au niveau des protons *méta*. La distance entre le groupe titanyle et les protons *ortho* est en effet de l'ordre de 5 Å. Il semble plus vraisemblable d'attribuer le phénomène observé à une perturbation du courant de cycle de la porphyrine induite par la présence du coordina axial. Cette hypothèse expliquerait également pourquoi le même phénomène est observé avec des tétraarylporphyrines de fer(III) ou d'indium(III) où l'unique coordina axial est un atome de chlore [7,19] et avec des tétraarylporphyrines de ruthénium(II) ayant deux coordina axiaux différents [7,18].

Les valeurs obtenues pour les barrières de rotation des groupes phényle (Tableau 2) sont en bon accord avec celles qui ont été publiées antérieurement pour des métalloporphyrines de structure analogue [7,18]. Cette concordance indique que la nature du métal et des ligands axiaux n'influence pas sensiblement ce processus.

L'examen des valeurs obtenues pour le composé VI montre que la présence d'un substituant méthyle en position *méta* n'affecte pas la vitesse de rotation des groupes phényle. D'autre part, on n'observe pas pour ce substituant le signal à douze composantes que l'on pourrait attendre du fait de l'existence possible de six stéréoisomères. Dans le cas de la tétra-*o*-tolylporphyrine de nickel, la présence d'un groupe méthyle en position *ortho* sur les groupes phényle donne naissance à quatre atropisomères et se traduit en RMN par un sextet dont les raies ont des rapports d'intensité 1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1 [17]. Dans le cas du composé VI, le fait que l'on n'obtienne qu'un doublet pour les groupes méthyle en position *méta* traduit uniquement l'influence du coordina oxo. Cette différence de comportement suggère que la position de substitution sur les groupes phényle est déterminante. Lorsque le substituant méthyle est situé en *ortho*, ses trois protons se trouvent en position "interne" par rapport au macrocycle et peuvent de ce fait interagir avec le courant de cycle. Cette interaction ne se produirait pas lorsque les protons méthyliques sont situés en *méta*, donc en position "externe" par rapport au macrocycle, et l'on n'observe pour le composé VI que l'effet du coordina axial.

La liaison titane—oxygène dans les porphyrines de titanyle semble extrêmement forte, à en juger par son effet *trans* important et par son inertie chimique remarquable. Nous n'avons observé que deux types de réactions affectant ce groupe TiO: d'une part, celles dues aux acides, qui aboutissent vraisemblablement à la protonation de l'oxygène apical; d'autre part, celles qui conduisent au peroxyde OEPTi(O₂) et qui peuvent s'interpréter comme un échange de ligands oxyde—peroxyde.

Contrairement à l'ordre des potentiels de demi-vague des premiers transferts cathodiques, l'ordre de basicité observé pour les porphyrines de titanyle ne correspond pas aux prévisions fondées sur les effets électroniques des différents substituants de TARPTiO. L'oxygène apical paraît donc relativement insensible aux effets électroniques ressentis par le macrocycle.

Le fait que tous les transferts électrochimiques que nous avons observés affectent le macrocycle et non le métal indique l'extraordinaire stabilisation du degré d'oxydation IV du titane par le coordina oxo. En comparaison, on peut rappeler

que la réduction du dichlorotitanocène conduit, en deux étapes monoélectroniques, au titane(III) puis au titane(II). Un comportement analogue à celui précédemment indiqué a été décrit par Whitten [23]: dans la série des porphyrines de ruthénium(II), la présence d'un coordinat axial accepteur π comme l'oxyde de carbone oriente l'oxydation électrochimique du complexe sur le macrocycle, produisant un radical cation. Au contraire, en présence d'une molécule de pyridine comme coordinat axial, le métal se substitue au macrocycle comme site électroactif: l'oxydation électrochimique conduit alors à un complexe du ruthénium(III). De même, dans les porphyrines de titanyle, la présence d'un coordinat oxo donneur π fort oriente la réduction électrochimique vers le macrocycle. Il est probable que si l'on parvient à affaiblir suffisamment la liaison TiO ou à remplacer le coordinat oxo par deux anions univalents la réduction électrochimique s'effectuera sur le titane.

L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer par la nature de la liaison de coordination métal—oxygène dans les composés oxo, qui fait intervenir à des degrés divers six électrons provenant de l'atome d'oxygène [24]: une liaison σ et deux liaisons π mutuellement perpendiculaires peuvent être ainsi formées, assurant aux deux partenaires un maximum de stabilité.

Partie expérimentale

Synthèse

Porphyrines bases libres. OEPH₂ et TArPH₂ ont été préparées selon les modes opératoires décrits dans la littérature. OEPH₂ [25] (rdt. 52%, F. 324–325°C) et TArPH₂ [26] (rdt. 20%). OMPH₂ a été obtenue suivant la méthode indiquée [25] pour la préparation de OEPH₂: au départ du diméthyl-3,4 pyrrole [27] le diméthylamino-méthyl-2-diméthyl-3,4 pyrrole est isolé [28] avec un rendement de 89%. 4,5 g de ce produit non purifié conduisent à 2.2 g de OMPH₂ (rdt. 71%; litt. [28] rdt. 28%).

Porphyrines de titanyle (conditions dans le Tableau 4). Les composés I, II et III ont été obtenus selon un mode opératoire analogue à celui décrit ici dans le cas de OEPTiO (II): dans une solution de 20 ml (0.18 mol) de TiCl₄ dans 900 ml de toluène anhydre, on verse, goutte à goutte et sous atmosphère inerte, une solution de 6.9 g (0.015 mol) de OEPH₂ dans 900 ml de toluène anhydre. L'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu au reflux durant 26 h. On extrait alors au chloroforme, et la solution obtenue est lavée à l'eau, puis séchée. Par évaporation des solvants, on recueille un solide que l'on purifie par chromatographie sur colonne d'alumine.

Les tétraarylporphyrines de titanyle (III–VI) ont toutes été préparées selon le mode opératoire suivant: à une solution de 500 mg de base libre préparée selon Adler [26a] dans 300 ml de DMF contenant 3 ml de pyridine, on ajoute avec précaution 5 ml de TiCl₄. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 24 h. Après refroidissement, on le verse dans 500 ml d'eau distillée froide. Le précipité rouge obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air. Le produit solide est dissous dans le chloroforme, la solution pourpre est agitée sur carbonate de sodium, filtrée et concentrée. L'addition de méthanol (III, V), d'éther de pétrole (IV) ou d'acétone (VI) provoque la précipitation de TArPTiO. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice et recristallisé.

TABLEAU 4
CONDITIONS DES SYNTHÈSES

Composé	Solvant réactionnel	Eluant CCM,	Eluant de chromatographie sur colonne	Solvant de recristallisation	Rdt. (%)
I	Benzonitrile	Chloroforme	Chloroforme/ <i>o</i> -dichlorobenzène (1/1)	<i>o</i> -Dichlorobenzène	40
II	Toluène	Chloroforme/ benzène (1/2)	Chloroforme	Toluène	90
III	Benzonitrile ou diméthylformamide + pyridine	Chloroforme/ hexane (2/5) Chloroforme	Chloroforme	Benzène	90
			Chloroforme	Chloroforme/ méthanol	96
IV	Diméthylformamide + pyridine	Chloroforme	Chloroforme	Chloroforme/ éther de pétrole	92
V	Diméthylformamide + pyridine	Chloroforme	Chloroforme	Dichloroéthane	93
VI	Diméthylformamide + pyridine	Chloroforme	Chloroforme	Dichloroéthane	91

Les analyses élémentaires sont rassemblées dans le Tableau 5.

Spectres de masse: Pics parents à 484 (I), 596 (II), 676 (III), 844 (IV), 796 (V), 852 (VI).

Titanyl-mésophényloctaéthylporphyrine (VII). A une solution de 2.1 g (25×10^{-3} mol) de phényllithium dans 100 ml d'éther éthylique anhydre, on ajoute,

TABLEAU 5
ANALYSES ÉLÉMENTAIRES DES COMPOSÉS II—VIII ^a

Composé	Formule brute	Analyse trouvée (calc.) (%)			
		C	H	N	Ti
II	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ O ₅ Ti	72.5 (72.46)	7.2 (7.43)	9.2 (9.39)	7.9 (8.02)
III	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ O ₅ Ti	78.0 (78.10)	4.4 (4.27)	8.0 (8.28)	7.1 (7.08)
IV	C ₅₆ H ₅₂ N ₄ O ₅ Ti	79.5 (79.60)	6.6 (6.20)	6.5 (6.63)	5.3 (5.67)
V	C ₄₈ H ₃₆ N ₄ O ₅ Ti,	65.03	4.76	5.92	5.19
	1.4 C ₂ H ₄ Cl ₂	(65.23)	(4.48)	(5.99)	(5.12)
VI	C ₅₂ H ₄₄ N ₄ O ₅ Ti,	72.93	5.20	6.53	5.47
		(73.23)	(5.20)	(6.57)	(5.61)
VII	C ₄₂ H ₄₈ N ₄ O ₅ Ti	75.2	7.3	8.2	7.0
		(74.98)	(7.18)	(8.32)	(7.12)
VIII	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ O ₂ Ti	70.3	7.3	9.3	7.9
		(70.57)	(7.24)	(9.15)	(7.82)

^a Aucune analyse correcte n'a été obtenue pour le composé I, à cause de l'inclusion de molécules de solvants dans le réseau cristallin.

goutte à goutte à -30°C , une solution de 0.6 g (10^{-3} mol) d'OEPTiO dans 60 ml de benzène anhydre. L'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu une heure à -30°C . On ajoute 50 ml d'eau distillée et on laisse revenir à la température ambiante. On extrait alors au benzène et la solution obtenue est lavée à l'eau et séchée. Après évaporation des solvants, on recueille un mélange qui, par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant benzène/chloroforme 1/1), fournit dans l'ordre d'éluion: 320 mg de dérivé VII (après recristallisation dans le mélange benzène/toluène 1/1), 10 mg de dérivé VIII et 25 mg de titanoporphyrine de départ. (Analyses élémentaires voir le Tableau 5.)

Caractéristiques RMN: le spectre RMN montre les manifestations de la pseudo-atropisomérisation du groupe phényle, et on constate également un blindage de deux groupes éthyle les plus proches de celui-ci (Tableau 2). La température de coalescence des deux pics correspondant aux protons benzéniques ortho est supérieure à celle des composés III—VI (Tableau 2). Comme on pouvait le prévoir, la rotation du groupe phényle est donc ralentie du fait de l'inhibition stérique due aux groupes éthyle.

Spectroscopie

RMN: pour les études structurales, les spectres ont été relevés sur un appareil Jéol C 60 HL ou Varian T 60. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 40 mg dissous dans 0.4 ml de chloroforme deutérié contenant du tétraméthylsilane comme référence interne. Pour les études relatives à l'isomérisation atropique, l'appareil utilisé était un spectromètre Cameca 250 MHz et le solvant, le tétrachloro-1,1,2,2-éthane.

IR: les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin—Elmer 325 sur des dispersions dans l'iodure de césium à une concentration de 10^{-2} .

Masse: les spectres de masse ont été relevés sur un appareil LKB 9000 ou AEI MS 50.

UV: l'appareil utilisé était un spectrophotomètre Beckman DK 2A. Les spectres ont été obtenus à partir d'échantillons dissous dans le chloroforme. Le dosage d'une solution chloroformique 10^{-6} M de ORPTiO ou TARPTiO par une solution 5×10^{-2} M de HCl dans le méthanol a été réalisé dans une cuve cylindrique en quartz de trajet optique 5 cm et de volume intérieur 13.6 ml. L'addition d'acide a été effectuée par incréments de 5 μl dans la cuve. On a supposé que la variation de volume était négligeable.

Mesures électrochimiques

Les mesures ont été effectuées avec le montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail était un disque de platine tournant à 600 tours par minute pour la voltampérométrie, et un bouton de platine Beckman 39273 pour la voltammétrie cyclique. L'électrode de référence dans le chlorure de méthylène était l'électrode $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{I}_4\text{NBu}_4^+$ [29], l'électrolyte support l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium [30]. L'appareillage était constitué, pour la voltampérométrie et la voltammétrie cyclique, d'un potentiostat Tacussel PRT 500 LC et d'un générateur de signaux Tacussel GSTP, et pour la coulométrie et l'électrolyse à potentiel contrôlé, d'un intégrateur Tacussel IG 3 et d'un potentiostat Tacussel ASA 100.

Remerciements

Nous remercions M.H. Reutenauer du Laboratoire grenoblois de résonance magnétique nucléaire pour l'enregistrement des spectres RMN à 250 MHz.

Bibliographie

- 1 J.H. Fuhrhop, *Struct. Bond.*, 18 (1974) 1.
- 2 (a) M. Tsutsui, R.A. Velapoldi, K. Suzuki et T. Koyano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 891; (b) M. Tsutsui, R.A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Wohwinkel, M. Ichikawa et T. Koyano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6262.
- 3 (a) J.H. Fuhrhop, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1969) 3205; (b) J.H. Fuhrhop, K.M. Kadish et D.G. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5140.
- 4 M. Gouterman, L.K. Hanson, G.E. Khalil, J.W. Buchler, K. Rohbock et D. Dolphin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3142.
- 5 J.W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H.H. Schneehage et D. Weck, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 745 (1971) 135.
- 6 N.M. Karayannis et A.H. Corwin, *J. Chromatog.*, 47 (1970) 247.
- 7 (a) S.S. Eaton et G.R. Eaton, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1974) 576; (b) S.S. Eaton et G.R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3660.
- 8 R. Taube, *Z. Chem.*, 3 (1963) 194.
- 9 L.P. Shklover, V.E. Plyushev, I.A. Rozdin et N.A. Novikova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9 (1964) 262.
- 10 A.B.P. Lever, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol. 7, Acad. Press, New York 1965, p. 51.
- 11 B.P. Block et E.G. Meloni, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 111.
- 12 A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas et J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2443.
- 13 F.E. Dickson et L. Petrakis, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2850.
- 14 K. Ueno et A.E. Martell, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 934.
- 15 (a) D. Dolphin, *J. Heterocyclic Chem.*, 7 (1970) 275; (b) R. Bonnett, I.A.D. Gale et G.F. Stephenson, *J. Chem. Soc. C.* (1967) 1168; (c) R. Bonnett et G.F. Stephenson, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2791.
- 16 L.K. Gottwald et E.F. Ullman, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1969) 3071.
- 17 F.A. Walker et G.L. Avery, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1971) 4949.
- 18 (a) S.S. Eaton, G.R. Eaton et R.H. Holm, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 179; (b) J.J. Bonnet, S.S. Eaton, G.R. Eaton, R.H. Holm et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2141.
- 19 F.A. Walker et G.N. La Mar, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 206 (1973) 328.
- 20 H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 9 (1970) 219.
- 21 J.-M. Latour et J.-C. Marchou, *Bull. D.R.F.*, 7 (1975) 100.
- 22 H.A.O. Hill et M.M. Norgett, *J. Chem. Soc. A.*, (1966) 1476.
- 23 G.M. Brown, F.R. Hopf, J.A. Ferguson, T.J. Meyer et D.G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5939.
- 24 F.A. Cotton, *J. Less-Common Metals*, 36 (1974) 13.
- 25 H.W. Whitlock et R. Hanauer, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2169.
- 26 (a) A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476; (b) G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1973) 2287; (c) K. Rousseau et D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1974) 4251.
- 27 M. Farnier et P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2335.
- 28 U. Eisner, R.P. Linstead, E.A. Parkes et E. Stephen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1655.
- 29 D. Coutagne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1940.
- 30 L.C. Portis, J.C. Robertson et C.K. Mann, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 294.
- 31 R. Guillard, M. Fontesse, P. Fournari, C. Lecomte et J. Protas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, en cours de parution.
- 32 C. Lecomte, J. Protas et R. Guillard, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 281 (1975) 921.
- 33 F.P. Dwyer, L. Puppe, J.W. Buchler et W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1782.