

REACTIONS DU TRICHLOROMÉTHYL-TRIMÉTHYL-SILANE AVEC DES FERROTETRA-ARYL-PORPHYRINES

JEAN-PAUL BATTIONI, DANIEL DUPRE et DANIEL MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au CNRS, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 18 décembre 1980)

Summary

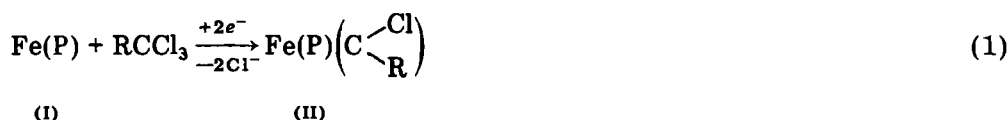
Reduction of trichloromethyltrimethylsilane by ferrotetraarylporphyrins, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P})$, in the presence of an excess of a reducing agent, leads to the formation of $[\text{Fe}(\text{P})]_2\text{C}$ complexes when iron powder is used as a reducing agent or of $\text{Fe}(\text{P})\text{(CS)}$ complexes when sodium dithionite is used as a reducing agent. These results can be explained by the involvement of unstable α -silylcarbeneferroporphyrin complexes.

Résumé

La réduction du trichlorométhyl-triméthyl-silane par les ferro-tetra-aryl-porphyrines, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P})$, en présence d'un excès d'agent réducteur, conduit à la formation de complexes $[\text{Fe}(\text{P})]_2\text{C}$ quand la poudre de fer est utilisée comme agent réducteur ou à la formation de complexes $\text{Fe}(\text{P})\text{(CS)}$ quand le dithionite de sodium est utilisé comme agent réducteur. Ces résultats peuvent s'interpréter par formation et évolution de complexes carbéniques α -silylés de ces ferro-porphyrines.

Introduction

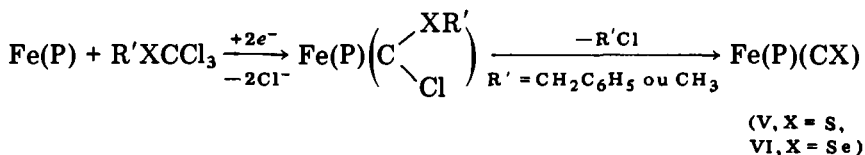
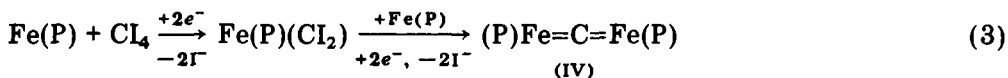
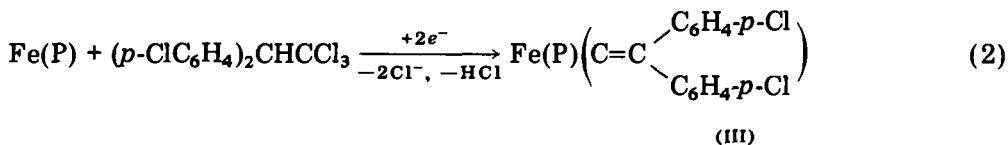
La réduction de certains dérivés halogénés, par les porphyrines du fer(II) (I, $\text{Fe}(\text{P})^*$) en présence d'un réducteur en excès, conduit à des complexes carbéniques de ces ferroporphyrines (II) [1] (éq. 1).



* Abréviations utilisées: TPP = dianion de la *meso*-tétraphényl-porphyrine; TTP = dianion de la *meso*-tétratolyl-porphyrine, P = abréviation des dianions des porphyrines en général; TMS tétraméthylsilane.

La généralité de cette réaction a été démontrée par l'obtention de différents complexes carbéniques dihalogénés jusqu'alors inconnus dans la littérature (CCl_2 , CFBr , CFCl , CBr_2) [1,2] ainsi que de complexes carbéniques comportant des substituants R très divers aussi bien électroattracteurs ($\text{R} = \text{CN}$, COOC_2H_5) [3] qu'électrodonneurs [4–6]. La nature carbénique de ces complexes a été établie par examen de leurs caractéristiques physicochimiques et analytiques et, dans le cas particulier du complexe dichlorocarbénique ($\text{R} = \text{Cl}$), confirmée par analyse cristallographique par rayons X [7].

La stabilité de ces complexes dépend beaucoup des substituants portés par le carbon carbénique. Dans certains cas, le complexe carbénique formé dans le premier stade de la réaction peut évoluer par élimination d'acide chlorhydrique pour conduire au complexe vinylidène-carbénique correspondant III [8], par réduction ultérieure des liaisons carbone-halogène avec formation du complexe bimétallique IV [9], ou par élimination de chlorure d'alkyle, $\text{R}'\text{Cl}$, pour conduire au complexe thio- [5] ou sélénocarbonyle [6] (V ou VI) (éq. 2–4).



Le but du travail exposé dans cet article était la préparation de complexes carbéniques α -silylés de ferroporphyrines en utilisant la méthode générale indiquée (éq. 1). Notons que des complexes carbéniques de métaux de transition comportant comme substituant du carbon carbénique un groupe silylé [10] ou même un groupe stannylé [11] ont été décrits, le second substituant n'étant toutefois jamais un halogène. Ce sont des composés thermolabiles dont la décomposition en complexes carbéniques est aisée [10b] et peut même avoir lieu spontanément [11b].

Les résultats décrits ci-dessous, obtenus en série porphyrinique, indiquent une très grande instabilité des complexes $\text{Fe(P)}[\text{C}(\text{Cl})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (VII) et leur décomposition en complexes dimères $[\text{Fe(P)}]_2\text{C}$ (IV) ou thiocarbonyle $\text{Fe(P)}(\text{CS})$ (V), selon les conditions expérimentales.

Résultats

La réaction du trichlorométhyl-triméthylsilane avec les ferri-tetraarylporphyrins, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TTP})(\text{Cl})$, a été effectuée en présence d'un agent réducteur en excès et en absence stricte d'oxygène par deux méthodes employées précédemment pour la préparation de complexes carbéniques de

ferroporphyrines [1]: (A) Le solvant utilisé est le chlorure de méthylène additionné de 10% de méthanol, la poudre de fer est utilisée comme agent réducteur. (B) La réaction est conduite dans un mélange biphasique toluène/eau. Le dithionite de sodium est utilisé comme agent réducteur. Eventuellement un agent de transfert de phase est préalablement ajouté.

Dans les deux cas, l'avancement de la réaction est suivi par spectroscopie visible par prélèvement d'un échantillon et dilution dans du benzène dégazé. Après élimination de l'agent réducteur, les produits formés sont obtenus sous forme de poudre. S'il y a lieu, on les sépare par chromatographie préparative sur couche mince (voir partie expérimentale).

Outre la porphyrine de fer(III) que l'on retrouve sous sa forme initiale $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P})\text{Cl}$ ou sous forme $\mu\text{-oxo}(\text{P})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}(\text{P})$, deux complexes ont été isolés: Le premier complexe est identifié par examen de ses caractéristiques spectroscopiques (UV, ^1H RMN, IR) et de son temps de rétention en chromatographie sur couche mince par comparaison à un échantillon authentique [9], au complexe dimère $[\text{Fe}(\text{P})]_2\text{C}$ (IV). Le deuxième complexe est identifié de la même manière au complexe thiocarbonylé [3,12], $\text{Fe}(\text{P})(\text{CS})$ (V). De plus, la présence du ligand soufré a été confirmée par analyse élémentaire.

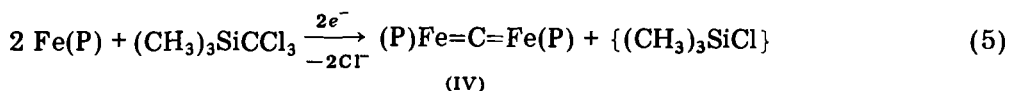
Il apparaît à l'examen du Tableau 1 que le complexe IV s'obtient avec de très bons rendements quand la poudre de fer est utilisée comme agent réducteur. L'utilisation du dithionite de sodium en milieu biphasique toluène/eau conduit avec de faibles rendements à la formation du complexe thiocarbonylé V. Toutefois, avec ce système biphasique mais en présence d'un agent de transfert de phase ou en utilisant le chlorure de méthylène comme solvant, la formation du complexe dimère IV est favorisée. Avec la ferro-tétratolyl porphyrine, les deux complexes ont pu être isolés à partir d'une même expérience. La réaction du trichlorométhyl-triméthyl-silane avec la ferro-porphyrine, par la méthode A, a lieu avec la stoechiométrie de l'éq. 5, c'est-à-dire qu'un demi-équivalent de dérivé polyhalogéné par rapport à la ferroporphyrine suffit pour obtenir avec un bon rendement (82%) le complexe dimère IV. Toutefois, l'utilisation

TABLEAU 1
REACTIONS DES FERROPORPHYRINES AVEC $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ SELON LES METHODES A ET B

Conditions expérimentales		Produits formés	
Solvant	Agent réducteur	IVa (%) ^a	Va (%) ^a
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	Fe^0	92	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	trace	15
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	80	trace
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + \text{ATP}^b$	88	trace
		IVb (%) ^a	Vb (%) ^a
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	Fe^0	98	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + \text{ATP}^b$	50	12
CH_2Cl_2	$\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	30	—

^a Calculé par rapport à la ferroporphyrine. ^b Agent de transfert de phase: chlorure de tricapyryl-méthyl ammonium.

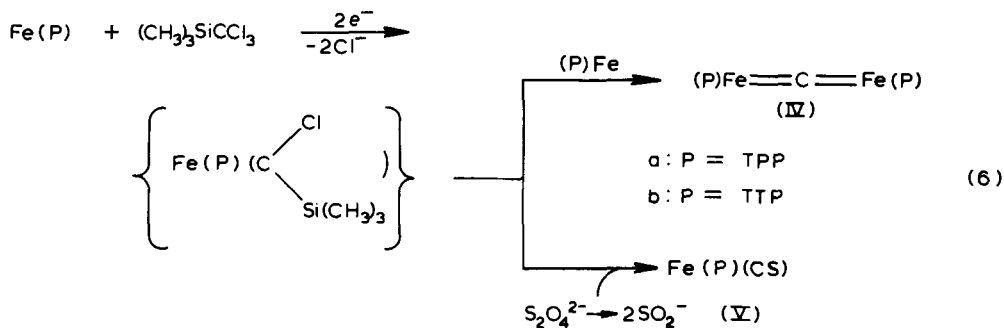
d'un ou même deux équivalents permet d'obtenir un rendement pratiquement quantitatif (~95%).



Lors des réactions utilisant la méthode B, deux équivalents de dérivés polyhalogénés suffisent pour obtenir le complexe V avec un faible rendement (10%). L'addition d'un gros excès du composé polyhalogéné (10 équivalents) et l'augmentation du temps de réaction (20 h) ne permettent pas d'améliorer ce rendement.

Discussion

Nous n'avons pas pu isoler le complexe carbénique $\text{Fe(P)}[\text{C}(\text{Cl})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (VII), produit attendu selon l'éq. 1, de la réaction du trichlorométhyl-triméthylsilane avec les tétra-arylporphyrines du fer(II), en présence d'un réducteur en excès. Il est toutefois très probable que ce complexe soit le précurseur des complexes $\text{Fe(P)}(\text{CS})$ et $[\text{Fe(P)}]_2\text{C}$ isolés à la fin de cette réaction dans les diverses conditions opératoires utilisées.



Au contraire des complexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CHI})$ ou $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{Cl}_2)$ précurseurs isolables de $[\text{Fe}(\text{TPP})]_2\text{C}$ [13] et des complexes du type $\text{Fe}(\text{TPP})[\text{C}(\text{Cl})\text{SR}]$ qui se transforment lentement en $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CS})$ [5], le complexe attendu, VII, est vraisemblablement très instable dans nos conditions opératoires. L'instabilité des complexes de métaux de transition portant un ligand carbène α -silylé a déjà été signalée dans la littérature [10]. Dans notre cas, l'instabilité du complexe VII a aussi une origine stérique: le groupe triméthyl-silylé doit en effet gêner la coordination normale du ligand carbénique, l'un de ses groupes méthyles venant en contact avec le plan de la porphyrine. C'est un effet stérique de ce type qui explique la non-coordination aux ferroporphyrines des nitrosoalcane tertiaires comme le méthyl-2 nitroso-2 propane [14]. De même, les complexes carbéniques $\text{Fe}(\text{TPP})[\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}]$ et $\text{Fe}(\text{TPP})[\text{C}(\text{Cl})\text{CHOHCH}_3]$ ont pu être préparés avec de bons rendements alors que leur homologue portant un carbone tertiaire $\text{Fe}(\text{TPP})[\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ n'a été obtenu qu'avec des rendements très faibles [15]. Les résultats présentés ci-dessus peuvent dès lors s'interpréter par les évolutions possibles du complexe instable VII en fonction du milieu réactionnel dans lequel il a été produit.

Lorsque le réducteur utilisé est le fer en poudre (méthode A) en suspension dans le solvant organique, le réactif le plus probable pour le complexe VII est la ferroporphyrine présente en concentration élevée: une élimination de chlorure de triméthyl-silane catalysée par le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P})$ conduit alors à l'espèce bimétallique IV. De façon très analogue, la réaction de $\text{Fe}(\text{TPP})$ sur le complexe carbénique $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CHI})$ conduit au complexe $[\text{Fe}(\text{TPP})]_2\text{C}$ [13].

Lorsque le dithionite de sodium est utilisé comme agent réducteur (méthode B), le complexe VII peut aussi réagir avec le radical anion SO_2^- résultant de la décomposition de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. La substitution du chlore par ce radical anion conduirait alors à la formation d'une liaison C—S, une élimination ultérieure de l'anion triméthyl-siloxyle suivie d'une réduction fournissant le complexe thiocarbonyle V. L'utilisation d'un agent de transfert de phase dans les réactions réalisées en milieu biphasique conduit à une accélération de la vitesse de réduction de la porphyrine de fer(III) de départ [16] et à l'augmentation de la concentration stationnaire de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P})$ dans la phase organique favorisant la réaction de formation de l'espèce bimétallique IV.

Si les rendements de formation du complexe thiocarbonyle V restent faibles dans toutes les conditions opératoires utilisées, il faut en revanche noter que la réduction du trichlorométhyl-triméthyl-silane par les ferroporphyrines en présence de poudre de fer constitue une excellente méthode de préparation du complexe dimère IV (rendement pratiquement quantitatif en 0.25 h à température ambiante avec un double excès de trichlorométhyl-triméthyl-silane par rapport à la porphyrine de fer de départ).

Partie expérimentale

La chloroferriteta-phényl porphyrine, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$, et la chloroferriteta-tolyl-porphyrine, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TTP})\text{Cl}$, ont été préparées et purifiées selon les méthodes décrites dans la littérature [17,18]. Le trichlorométhyl-triméthyl-silane est préparé selon réf. 19 et purifié par sublimation. L'agent de transfert de phase utilisé est le chlorure de tricapyryl-méthyl-ammonium. Tous les solvants utilisés sont longuement dégazés sous argon avant leur utilisation.

Réduction par la poudre de fer (Méthode A)

Après avoir placé environ 2 g de poudre de fer dans un ballon de 100 ml, on ajoute 215 mg (3×10^{-4} mol) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$, puis 50 ml de chlorure de méthylène et 5 ml de méthanol préalablement dégazés. La ferroporphyrine, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP})$, est obtenue grâce à une vive agitation en quelques minutes. Lorsque la réduction est totale (prélèvement d'un échantillon et vérification, après dilution dans le toluène, du spectre visible) on ajoute 60 mg (3.1×10^{-4} mol) de trichlorométhyl-triméthyl-silane dissous dans quelques millilitres de chlorure de méthylène.

La formation du complexe dimère est vérifié par spectroscopie UV visible [9] par prélèvement d'un échantillon. La réaction est rapide (0.25 h).

On transfère la solution dans un autre appareil tout en filtrant la poudre de fer, et on évapore en grande partie les solvants. On ajoute alors du méthanol jusqu'à précipitation d'un solide violet. Après filtration on obtient 190 mg de complexe dimère, IVa: Rdt. 92%; UV(C_6H_6): λ 399, 526 nm; IR, (KBr): ν 955 cm^{-1} ; ^1H RMN (DCCl_3 , ppm TMS): 8.41(12 H), 7.83(8 H), 7.56(8 H).

La même méthode est utilisée à partir de 313 mg (4.1×10^{-4} mol) de Fe-(TTP)(Cl) et de 160 mg (8.3×10^{-4} mol) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$. On obtient 297 mg du complexe dimère IVb, Rdt. 98% UV(C_6H_6): λ 400, 528 nm; IR(KBr): ν 960 cm^{-1} .

Dans les deux cas les temps de rétention en chromatographie sur couche mince sont identiques à ceux d'échantillons authentiques (silicagel, éluant: chlorure de méthylène/hexane, 1/1).

Réduction par le dithionite de sodium (Méthode B)

A 138 mg (2×10^{-4} mol) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ dissous dans 50 ml de toluène on ajoute 20 ml d'une solution aqueuse de dithionite de sodium préalablement dégazée. Après formation de la ferroporphyrine (contrôlé par spectroscopie visible) on ajoute 190 mg (10^{-3} mol) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ dissous dans quelques millilitres de toluène. Après 2 h de réaction, les deux phases sont séparées. Après lavage à l'eau et évaporation du solvant on reprend le solide résiduel par un minimum de chlorure de méthylène et on ajoute du méthanol jusqu'à précipitation d'un solide violet.

Les produits formés sont séparés par chromatographie préparative sur plaques (silica-gel, éluant: chlorure de méthylène/hexane 1/1) et recristallisés dans un mélange chlorure de méthylène/méthanol. Le complexe dimère IVa est élué en premier, le complexe thiocarbonylé Va en second. Il reste sur la plaque une quantité importante de porphyrine de fer sous forme μ -oxo, $(\text{TPP})\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{TPP})$. On obtient 32 mg de complexe thiocarbonylé IVa [12]. Rdt. 15%. UV (C_6H_6) λ 408, 523, 548 (ep) nm; IR (KBr): ν 1300 cm^{-1} ; ^1H RMN (DCCl_3 , ppm, TMS): 8.83(8 H), 8.10 (8 H), 7.70(12 H); m/e (240°C, 70 eV): 712. Analyse élémentaire: Trouvée: C, 69.51; H, 4.04; N, 7.11; S, 4.57. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CS})$, CH_2Cl_2 calc.: C, 69.26; H, 3.76; N, 7.02; S, 4.01%.

La même méthode est utilisée à partir de 134 mg (1.7×10^{-4} mol) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TTP})\text{Cl}$ et de 60 mg (3.1×10^{-1} mol) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$. Quelques gouttes de l'agent de transfert de phase sont préalablement ajoutées. On obtient après séparation par chromatographie préparative sur couche mince le complexe dimère IVb (60 mg, Rdt. 50%) et le complexe thiocarbonylé Vb: 14.5 mg (Rdt. 12%); UV (C_6H_6): λ 410, 523, 548 (ep) nm; IR (KBr): ν -1310 cm^{-1} ; ^1H RMN (DCCl_3 , ppm, TMS): 9.00(8 H), 8.15(8 H), 7.68(8 H), 2.72(12 H).

Bibliographie

- 1 D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.*, 52 (1980) 681.
- 2 M. Lange, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1978.
- 3 D. Mansuy, P. Guérin et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) 195.
- 4 D. Mansuy, J.P. Battioni, J.C. Chottard et V. Ullrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3971.
- 5 (a) D. Mansuy, J.P. Battioni, J.C. Chottard, B. Chevrier et R. Weiss, en préparation; (b) D. Mansuy, J.P. Battioni et J.C. Chottard, communication orale au XXI^e Congrès International de Chimie de Coordination, 10 juillet 1980, Toulouse (France).
- 6 J.P. Battioni, D. Mansuy et J.C. Chottard, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 791.
- 7 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, J.F. Bartoli, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 17 (1978) 781.
- 8 D. Mansuy, M. Lange et J.C. Chottard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3213.
- 9 (a) D. Mansuy, J.P. Lecomte, J.C. Chottard et J.F. Bartoli, *Inorg. Chem.*, sous presses, (b) K. Tatsumi et R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 509.

- 10 (a) E.O. Fischer, H. Hollfelder, F.R. Kreissl et W. Uedelhoven, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C31; (b) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl et G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; (c) F.H. Köhler, H. Hollfelder et E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 53; (d) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl et G. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 16 (1977) 401.
- 11 (a) E.O. Fischer, R.B.A. Pardy et U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 37; (b) E.O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert et R.B.A. Pardy, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 18 (1979) 871.
- 12 D. Mansuy, J.P. Battioni et J.C. Chottard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4311.
- 13 D. Mansuy, J.P. Lecomte, J.C. Chottard, J.F. Bartoli et P. Guérin, travaux non publiés.
- 14 (a) D. Mansuy, P. Beaune, J.C. Chottard, J.C. Bartoli et P. Gans, *Biochem. Pharmacol.*, 25 (1976) 609; (b) D. Mansuy, P. Gans, J.C. Chottard et J.F. Bartoli, *Eur. J. Biochem.*, 76 (1977) 607.
- 15 D. Mansuy, P. Guérin et J.P. Battioni, en cours de rédaction.
- 16 D. Mansuy, M. Fontecave et J.C. Chottard, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 95 (1980) 1536.
- 17 G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1975) 1401.
- 18 E.H. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava et A. Chatterjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3162.
- 19 N.R. Bamford et B.C. Pant, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1470.