

## PREPARATION ET OXYDATION DE DIALKYLGERMYL- ET STANNYLTETRAPHENYLPORPHYRINES

CATHERINE CLOUTOUR, DANIELE LAFARGUE, JOHN A. RICHARDS et JEAN-CLAUDE POMMIER \*

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 — Talence (France)*

(Reçu le 21 avril 1977)

### Summary

Some new organo-germanium and -tin tetraphenylporphyrins were obtained. Their behaviour in solution shows that they are readily oxidized into peroxides by light and oxygen. Some of these derivatives must be prepared under especially mild experimental conditions, indicating a surprising unstability for metal IVB — carbon bonds.

### Résumé

Quelques tétraphénylporphyrines organogermaniées et organostanniques ont été préparées et leur stabilité en solution étudiée: ces composés sont très sensibles à l'action conjuguée de l'oxygène et de la lumière et conduisent très facilement à des peroxydes. Par ailleurs, certains de ces dérivés doivent, pour être préparés, faire l'objet de conditions expérimentales très douces, indice d'une instabilité assez surprenante pour des dérivés à liaison métal IVB — carbone.

---

### Introduction

Parmi les nombreux métaux pouvant d'insérer dans un noyau de type porphyrine, il paraissait logique d'imaginer que ceux de la colonne IVB pourraient conduire à des composés organométalliques très stables (en prenant organométalliques au sens de composés comportant une liaison métal-carbone).

Notre but était, dans la mesure où ce premier point serait vérifié, de tirer parti de cette stabilité pour effectuer diverses réactions sur ces molécules et de synthétiser des dérivés substitués différemment sur le métal afin de rendre les deux faces de la porphyrine inéquivalentes.

Or, il est surprenant de constater que la littérature ne mentionne que quelques cas de porphyrines germaniées alkylées sur le métal [1,2] et aucun de porphyrines stanniques. Il est par ailleurs signalé que les porphyrines germaniées alkylées sont instables en solution [2].

Nous avons alors décidé de nous intéresser à ce type de composés afin de déterminer la raison de cette absence d'informations et la solidité relative de ces liaisons métal-carbone.

Ce sont les premiers résultats, concernant les produits les plus stables, que nous rapportons dans cet article.

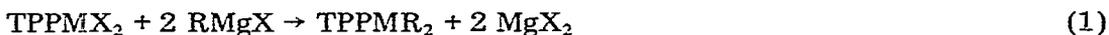
## Résultats et discussion

A priori, une instabilité particulière de la liaison Ge—C ou Sn—C dans les porphyrines pourrait trouver son origine dans deux facteurs:

- l'un thermodynamique;
- l'autre cinétique, provenant d'une grande réactivité de la liaison métal-carbone.

Les résultats que nous avons enregistrés montrent que l'un et l'autre semblent être incriminés.

(1) La synthèse des produits selon, éq. 1 ne s'effectue dans des conditions



normales [2] (magnésien dans le THF, TPPMX<sub>2</sub> dans le benzène, reflux 1/2 heure dans le noir) que pour le germanium et R = alkyle primaire. Ces conditions ne conviennent plus pour le germanium et R = alkyle secondaire (ces composés n'étaient d'ailleurs pas encore décrits): il faut alors effectuer la réaction, et l'isolement des produits sans jamais dépasser la température ordinaire.

En ce qui concerne l'étain, seul pour l'instant le cas où R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> nous a conduits au dérivé attendu (encore que légèrement impur).

Lorsque le dérivé alkylé n'est pas obtenu, un processus différent intervient: dès le mélange des réactifs, on peut observer par RPE \* un signal très intense (g 2.0016) indiquant la formation d'une espèce paramagnétique et, en fin de réaction, la chromatographie sur couche mince révèle la formation d'un grand nombre de produits dont certains ont été identifiés par spectrométrie de masse, comme résultant d'une attaque du groupe R du magnésien sur la périphérie du macrocycle. Ces processus complexes sont actuellement en cours d'étude.

(2) Lorsqu'un dérivé dialkylé du germanium ou de l'étain est isolé, celui-ci remis en solution est extrêmement sensible à l'action conjuguée de la lumière et de l'oxygène.

Un comportement identique a été rapporté dans le cas du cobalt et il a été établi que l'oxygène donne des composés d'insertion dans la liaison cobalt-carbone des porphyrines du cobalt pour conduire à des peroxydes [3]. Bien qu'une telle oxydation aussi facile soit a priori peu probable à cause de la stabilité des liaisons métal IVB-carbone, nous avons cherché à savoir si nous n'étions pas en présence d'un tel phénomène.

\* RPE = résonance paramagnétique électronique.

Pour cela, nous avons abordé l'étude de ce processus sous ses différents aspects physicochimiques et chimiques.

**Ultraviolet.** Les deux bandes les plus intenses du spectre visible des porphyrines dialkylées se situent autour de 640 et 590 nm pour le germanium et à 660 et 618 nm pour  $\text{TPPSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ . Ces spectres évoluent lors de l'exposition de la solution à la lumière pour donner rapidement de nouvelles absorptions correspondant à un premier produit, puis, plus lentement, un spectre correspondant à un second dérivé. L'exemple de ce type de comportement est illustré dans la Fig. 1 pour  $\text{TPPSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ .

**Résonance magnétique nucléaire.** La RMN constitue une technique de choix pour l'étude des porphyrines. En effet, à cause de la présence d'un important courant de cycle, les protons situés au-dessus du plan subissent un fort blindage, ce qui a d'ailleurs permis de proposer d'utiliser ces composés comme "réactifs de déplacement chimique" [1,2]. Du point de vue analytique, ceci présente une importance fondamentale puisque permettant l'identification sans ambiguïté des groupes liés à l'atome de métal central. Nous avons rapporté dans le Tableau 1 les valeurs observées pour les groupes R liés au germanium et à l'étain (notons dans ce dernier cas la forte valeur des constantes de couplage  $^2J(\text{Sn-H})$ ).

D'autre part, du fait de la valeur de ces déplacements chimiques, la réaction d'oxydation peut être suivie très simplement.

A la lumière du jour et dans un solvant non dégazé, les signaux initiaux des groupes alkyles liés au métal évoluent pour conduire à de nouvelles valeurs des déplacements chimiques correspondant à un déblindage important traduisant un éloignement des groupes R du cycle. Les nouvelles valeurs obtenues avec le produit final sont compatibles avec celles relevées dans le cas du cobalt [3]. Il faut remarquer, ici encore, que la réaction s'effectue en deux étapes, les signaux du groupe R encore lié au métal dans le produit intermédiaire étant légèrement

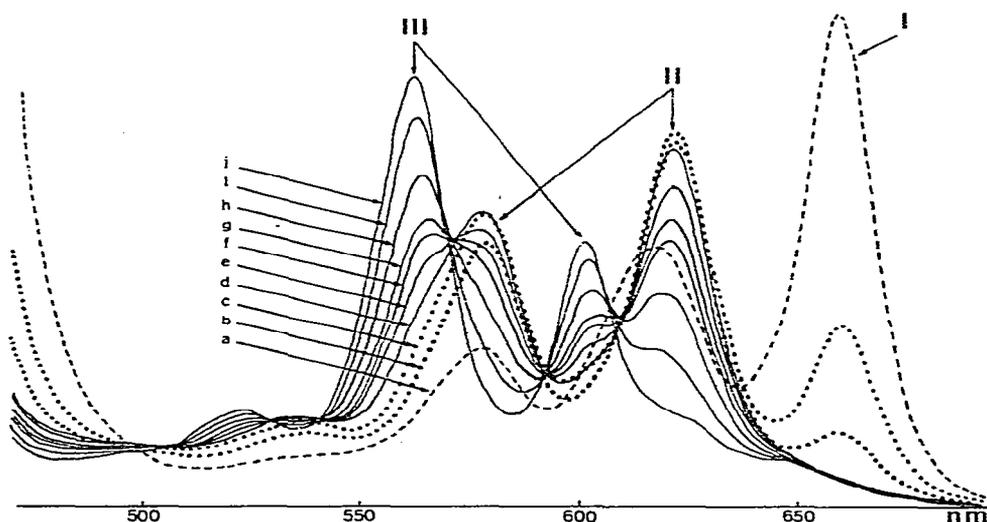


Fig. 1. Evolution du spectre visible de  $\text{TPPSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (I) au cours du temps par exposition à la lumière I  $\xrightarrow{h\nu}$  II  $\xrightarrow{h\nu}$  III ( $c$  0.0064 g/100 ml  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). a 15 sec; b 30 sec; c 75 sec; d 135 sec; e 195 sec; f 285 sec; g 345 sec; h 585 sec; i 1185 sec; j 3600 sec.

TABLEAU 1

VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES GROUPES R DANS LES ALKYLGERMYL- ET STANNYL-TETRAPHENYLPORPHYRINS

M	R	$\delta$ (ppm) (TMS $\delta$ 0 ppm)	
Ge	Et	-6.66 (CH <sub>2</sub> )	-4.28 (CH <sub>3</sub> )
Ge	Pr	-6.64 ( $\alpha$ -CH <sub>2</sub> )	-4.59 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) -1.72 (CH <sub>3</sub> )
Ge	i-Pr	-7.08 (CH)	-4.42 (CH <sub>3</sub> )
Ge	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	-7.48 (CH <sub>2</sub> )	-2.55 (Me <sub>3</sub> Si)
Sn	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	-8.02 (CH <sub>2</sub> )	-2.66 (Me <sub>3</sub> Si)
		<sup>2</sup> J(Sn-H) 134.5 Hz	
		128.7 Hz	

différents de ceux du produit initial. Les exemples de l'évolution de TPPGeEt<sub>2</sub> et TPPGePr<sub>2</sub> sont rapportés dans le Tableau 2.

**Infrarouge.** Les peroxydes absorbent en infrarouge dans le région 830–890 cm<sup>-1</sup> [4]. Nous avons suivi par cette technique, l'oxydation de TPPGe-(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en solution dans CHCl<sub>3</sub>. On observe alors l'apparition d'une bande à 860 cm<sup>-1</sup> pouvant correspondre à la formation du peroxyde.

**Mesure de l'absorption d'oxygène.** Nous avons mesuré au cours du temps l'absorption d'oxygène par une solution (2.6 × 10<sup>-3</sup> mole l<sup>-1</sup> dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) de dialkylgermyltétraphénylporphyrines. L'expérience est effectuée dans une enceinte thermostatée, l'apport de la lumière étant assuré par une lampe à incandescence de 100 W. On constate alors l'absorption rapide d'un premier équivalent d'oxygène, puis celle, plus lente d'un deuxième équivalent. Les deux exemples de TPPGePr<sub>2</sub> et TPPGe-i-Pr<sub>2</sub> sont rapportés dans la Fig. 2.

**Action de l'acide trifluoroacétique.** Dans l'expérience précédente, une fois l'absorption d'oxygène terminée, le solvant est éliminé sous vide et remplacé par la quantité minimale de CDCl<sub>3</sub>. La nouvelle solution est alors placée dans un tube RMN et de l'acide trifluoroacétique rajouté lentement. On sait [5] que cette réaction conduit à la libération de l'hydroperoxyde dans le cas des cobaltoximes. De même, dans notre cas nous avons pu, par cette technique, mettre en évidence les signaux des protons des hydroperoxydes correspondants (R = Et,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) 4 ppm; R = Pr,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) 4.01 ppm, R = i-Pr,  $\delta$ (CH) 4.21 ppm).

Ces résultats montrent que les dérivés alkylés du germanium ainsi que le composé stannique que nous avons préparés s'oxydent très facilement. Le

TABLEAU 2

EVOLUTION DES SIGNAUX RMN DU GROUPE ALKYLE DE TPPMR<sub>2</sub> EN PRESENCE DE LUMIERE EN SOLVANT (CDCl<sub>3</sub>) NON DEGAZE (REFERENCE TMS,  $\delta$  = 0 ppm)

	M = Ge, R = Et		M = Ge, R = Pr		
	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) <sub><math>\alpha</math></sub>	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) <sub><math>\beta</math></sub>	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
Produit de départ	-6.66	-4.28	-6.64	-4.59	-1.72
I	-6.15	-3.95	-5.97	-4.19	-1.55
	-0.48	-0.81	-0.32	-0.32	-0.64
II	-0.48	-0.81	-0.32	-0.32	-0.64

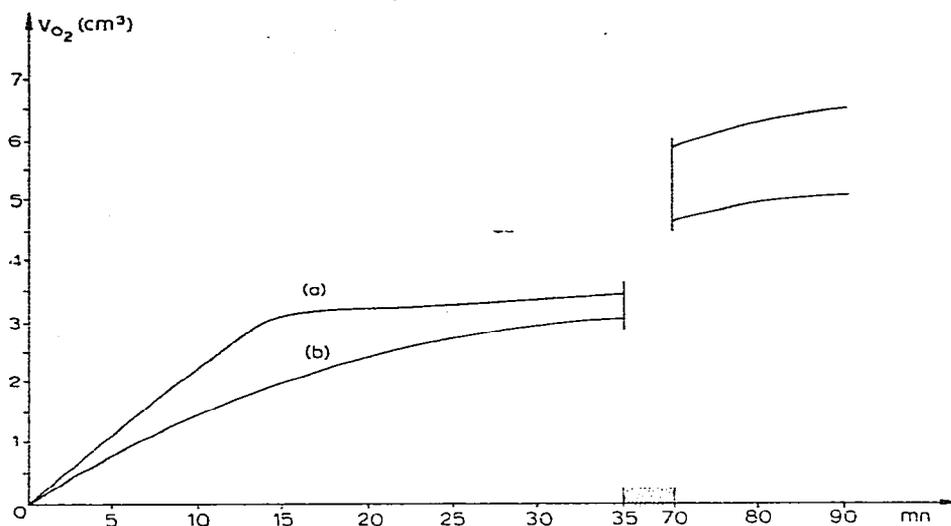
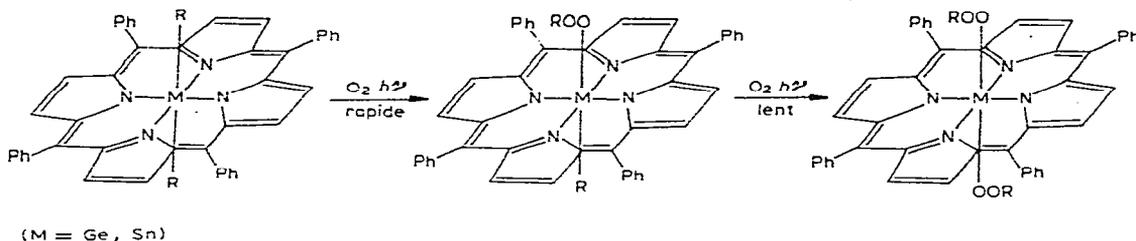


Fig. 2. Absorption d'oxygène en fonction du temps par TPPGe-i-Pr<sub>2</sub> (a) et TPPGePr<sub>2</sub> (b).  $c$   $2.6 \times 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; lampe à incandescence 100 W.

faisceau de renseignements que nous avons recueilli tend à nous laisser penser que la réaction conduit d'abord rapidement à un monopéroxyde, puis, plus lentement à un dipéroxyde (cf. Schéma 1).



## Résumé et conclusion

Ainsi, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les dialkylgermyl- et stannylporphyrines sont particulièrement instables. Ce comportement se manifeste dès la préparation de ces dérivés puisque, dans le cas du germanium des conditions opératoires strictes doivent être observées dès que le groupe R est secondaire, et que le problème est général dans le cas de l'étain, puisque pour l'instant, seul le dérivé avec  $R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  a pu être isolé.

De plus, ces composés réagissent en solution et en présence de lumière avec l'oxygène pour conduire à des peroxydes par insertion dans la liaison métal-carbone.

Les raisons de cette réactivité inattendue ainsi que la réaction d'alkylation elle-même, sont en cours d'étude. Les premiers résultats montrent que l'en-

semble doit être relié à un comportement homolytique particulier de la liaison métal-carbone.

### Partie expérimentale

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Unicam SP 1800 B, ceux de RMN avec un spectromètre Perkin-Elmer R 12 et Bruker WH 90, ceux d'infrarouge avec un appareil Perkin-Elmer 457.

#### *méso*-Tétraphénylporphyrine (TPPH<sub>2</sub>)

La tétraphénylporphyrine a été préparée selon la technique de Rothmund et Menotti [6] modifiée par Smith et al. [7].

#### TPPSnCl<sub>2</sub> et TPPGeCl<sub>2</sub>

Ces deux composés ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature [8,1].

Toutes les réactions effectuées à partir de ces dérivés sont conduites dans le noir et sous atmosphère d'argon.

#### TPPGeR<sub>2</sub>

*R = Et, Pr, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>*. Ces dérivés ont été obtenus en appliquant sans modification la préparation décrite par Kenney et al. [2] pour la dioctylgermyltétraphénylporphyrine. Rendements: Et, 88%; Pr, 80%; CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 90%.

*R = i-Pr*. La réaction effectuée dans les mêmes conditions que dans les cas précédents ne conduit pas au produit attendu. Il est alors nécessaire d'opérer comme suit: à une suspension de 500 mg de TPPGeCl<sub>2</sub> dans le benzène sont ajoutés 12.5 mmol de *i*-PrMgBr dans le THF et le mélange est agité et maintenu à 0°C pendant 2 h. Après hydrolyse, la phase organique est séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> puis les solvants éliminés sous vide à température ordinaire. On recueille alors 311 mg de cristaux bleu profond (rdt. 61%). Le produit peut être purifié à partir d'une solution concentrée dans le chloroforme par précipitation par le pentane.

Le composé ainsi obtenu n'est pas encore parfaitement pur et contient quelques traces d'impuretés. Toutes tentatives dans le but d'améliorer encore la pureté du produit se sont soldées par des échecs du fait de sa fragilité entraînant sa dégradation.

#### TPPSn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ce composé peut être obtenu par la même méthode que celle utilisée pour TPPGe-*i*-Pr<sub>2</sub>, la seule différence consistant dans le fait que la porphyrine stannique dichlorée est placée initialement en solution dans le THF au lieu du benzène et que l'agitation est maintenue 24 h à température ambiante (rdt. 52%).

### Remerciements

Nous tenons à remercier A. Gaudemer et son équipe ainsi que C. Gianotti pour leurs suggestions et discussions fructueuses.

Ce travail a fait l'objet du soutien financier du C.N.R.S. (A.T.P. Internationale n° 2041).

## Bibliographie

- 1 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1443.
- 2 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2060.
- 3 M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 439.
- 4 L.J. Bellamy, "The infrared spectra of complex molecules", Methuen, London, 1956, p. 105.
- 5 C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, (1976), 4153.
- 6 P. Rothmund et A.R. Menotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 265.
- 7 G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1975) 1401.
- 8 P. Rothmund et A.R. Menotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1808.