

*Journal of Organometallic Chemistry*, 171 (1979) 195–201  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COMPLEXES DE LA FERROTETRAPHENYLPORPHYRINE AVEC DES CHLOROCARBENES PORTEURS D'UN GROUPEMENT ELECTROATTRACTEUR: FER(II)(TPP)(CClA), A = CN OU COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

DANIEL MANSUY, PHILIPPE GUERIN et JEAN CLAUDE CHOTTARD

*Laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au C.N.R.S., 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 9 novembre 1978)

### Summary

Stable iron(II) carbene complexes with a chlorocarbene having an electron-withdrawing group CClA (A = CN and COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) have been isolated. These complexes have been prepared by reduction of CCl<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and CCl<sub>3</sub>CN with the iron tetraphenylporphyrin, iron(II)(TPP) in the presence of an excess of reducing agent. The structure of these complexes is established by study of their IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR and mass spectra. Their properties are compared with those of the corresponding carbene complex iron(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>).

### Résumé

Des complexes carbéniques stables du fer(II) avec un chlorocarbène portant un groupement électroattracteur (CClA, A = CN ou COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ont été isolés. Ces complexes ont été préparés par réduction de CCl<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et CCl<sub>3</sub>CN par la ferrotétraphénylporphyrine [fer(II)(TPP)] en présence d'un réducteur en excès. La structure de ces composés a été établie par étude de leurs spectres IR, RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et de masse. Leurs propriétés ont été comparées à celles du complexe fer(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>).

### Introduction

Jusqu'à présent, les exemples d'isolement de complexes carbéniques d'un métal de transition, où le carbène est porteur d'un substituant attracteur d'électrons (CRA), sont très peu nombreux: R = Ph, A = CN [1]; R = *p*-NO<sub>2</sub>Ph, A = COOEt [2]; R = Ph, A = CPh [3]; R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, A = CN [4]. De plus, seuls quelques complexes d'un métal de transition comportant un ligand C-halogéno-carbène: CXR, sont décrits. Fischer a tout d'abord signalé la difficulté d'ob-

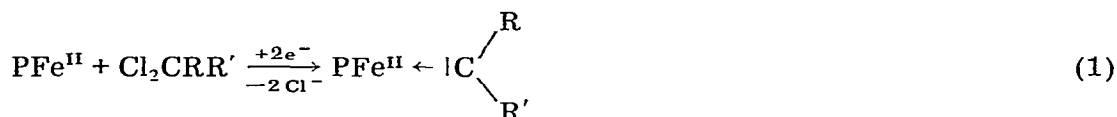
tention de tels complexes [5] puis, par la suite Fischer et al. [6] ainsi que Lapert et al. [7] ont pu préparer des complexes de ce type ( $X = F, Cl, Br, I; R = N(CH_3)_2$ ), l'entité carbénique étant toujours stabilisée par un groupe diméthylamino. Nous avons récemment montré que l'on peut obtenir des complexes stables du fer(II) comportant le ligand  $CCl_2$ , par réduction in situ de  $CCl_4$  par des porphyrines du fer(II) [8], la structure  $Fe-CCl_2$  ayant été confirmée par analyse aux rayons X [9].

La grande stabilité de la liaison  $Fe-CCl_2$  dans ces complexes [8,9] où le carbone n'est pourtant pas porteur de groupes donneurs du type alkoxy ou dialkylamino est vraisemblablement due aux caractéristiques particulières du ligand porphyrinique très riche en électrons.

Le but de cet article est de montrer que l'on peut même accéder à des complexes stables de ferroporphyrines avec un chlorocarbène porteur d'un substituant attracteur d'électrons ( $X = Cl, R = CN$  ou  $COOC_2H_5$ ).

### Résultats et discussion

Nous avons utilisé la méthode de réduction in situ des composés polyhalogénés par une ferroporphyrine, en présence d'un réducteur en excès (éq. 1) qui



(P = porphyrine)

nous avait permis de préparer les complexes fer(II)(porphyrine)( $CCl_2$ ) à partir de  $CCl_4$  [8] ou les complexes vinylidène-carbéniques fer(II)(porphyrine) [ $C=C(C_6H_4Cl)_2$ ] à partir du DDT (trichloro-1,1,1 bis(*p*-chlorophényl)-2,2 éthane) [10].

En l'absence stricte d'oxygène, la réaction du trichloroacétate d'éthyle ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol) avec la ferrotétraphénylporphyrine, fer(II)(TPP) ( $4 \times 10^{-4}$  mol) dans un mélange chlorure de méthylène/diméthylformamide/méthanol, 80/10/10 (50 ml) en présence de poudre de fer comme réducteur en large excès, est suivie en spectroscopie visible par prélèvement d'un échantillon et dilution dans du benzène dégazé. Le spectre du complexe fer(II)(TPP) est progressivement remplacé par celui d'une nouvelle entité dont les caractéristiques spectrales:  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 410 ( $1.8 \times 10^5$ ) et 525 ( $1.3 \times 10^4$ ) nm, sont très proches de celles du complexe fer(II)(TPP)( $CCl_2$ ) [8]. La réaction est totale à 20°C après environ 2 h. Le trichloroacétonitrile ( $6.4 \times 10^{-4}$  mol) conduit à un résultat analogue, la réaction étant toutefois terminée en quelques minutes. Les composés cristallisés I, obtenu après précipitation en l'absence d'oxygène et évaporation sous vide ( $10^{-2}$  mmHg) des solvants résiduels, sont des complexes du fer(II) à spin faible, comme l'indiquent l'allure et les déplacements chimiques des protons et des carbones de la porphyrine en RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Les signaux correspondants sont d'ailleurs pratiquement superposables à ceux du complexe fer(II)(TPP)( $CCl_2$ ) [8] (Fig. 1).

La structure des composés I a été établie par étude de leurs spectres IR, de

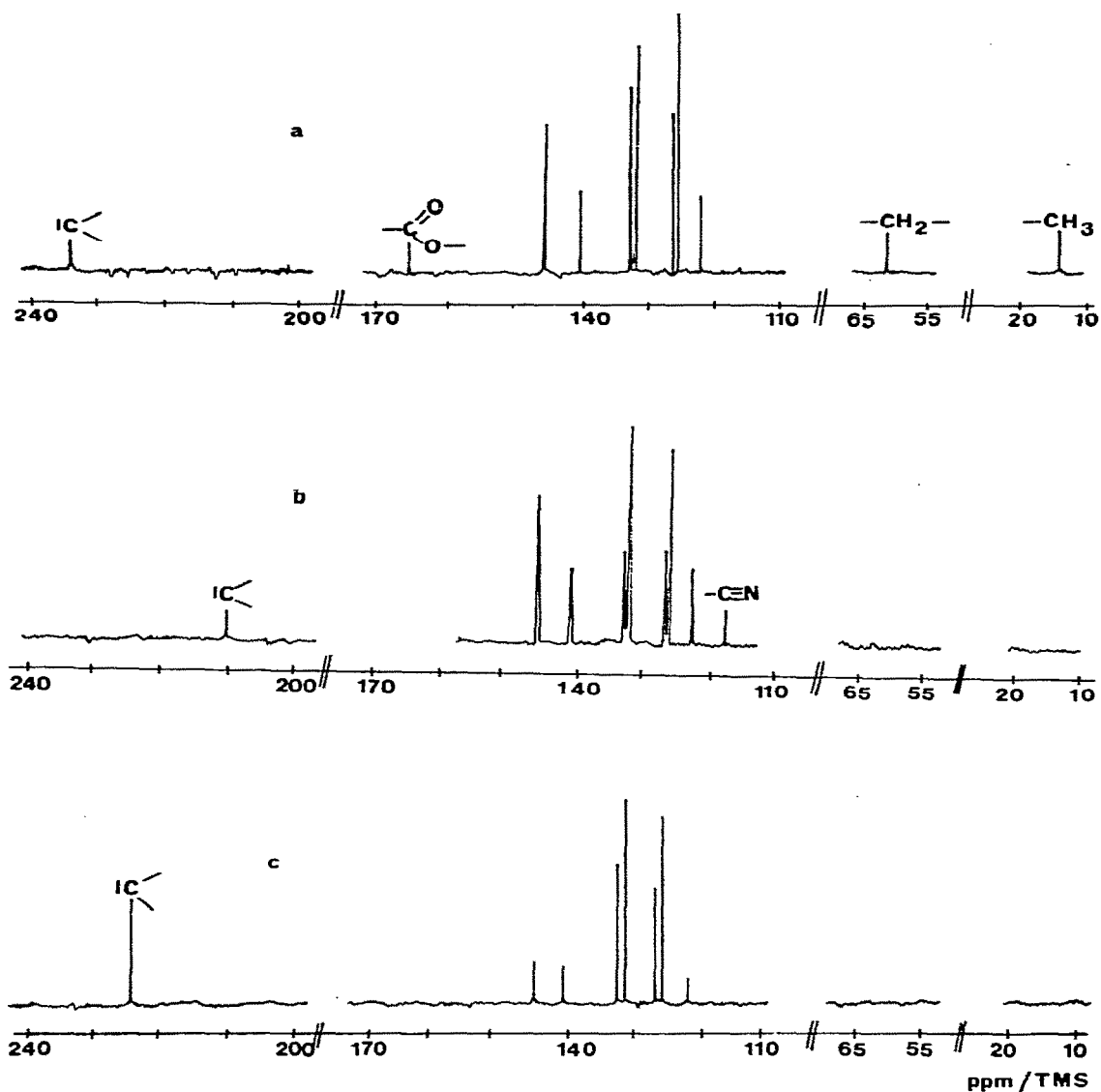


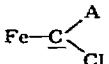
Fig. 1. Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant  $\text{CDCl}_3$ ); (a) complexe Ia  $\text{fer(II)(TPP)(CClCOOC}_2\text{H}_5)$ ; (b) complexe Ib  $\text{fer(II)(TPP)(CClCN)}$ ; (c) complexe  $\text{fer(II)(TPP)(}^{13}\text{CCl}_2$ ).

RMN $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , et de masse, dont les données caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

Leur spectre de masse présente, comme pic de masse la plus élevée, un pic moléculaire avec une répartition isotopique correspondant à la présence d'un chlore:  $M^+$  788–790 pour Ia, et 741–743 pour Ib. Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe Ia comporte, en plus des signaux de la porphyrine, 4 signaux correspondant aux quatre carbones du ligand carbénique, avec des déplacements chimiques en accord avec leur nature; celui du carbone carbénique est à champ

TABLEAU 1

DONNEES SPECTROSCOPIQUES (les données correspondant au ligand porphyrine ne sont pas indiquées)

	Masse (70 eV 250°C)	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 25°C, δ, ppm/TMS, Cameca, 250 MHz)	RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 21°C, δ, ppm/TMS, Bruker 90 MHz)	IR (pastille KBr, cm <sup>-1</sup> )
Ia	790 } 788 }	CH <sub>2</sub> 2.60 q(J 7 Hz)	 234.0	C—Cl 865
	703 668			
CCl <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> 4.37 q(J 7 Hz) CH <sub>3</sub> 1.38 t(J 7 Hz)	C=O 161.7 CCl <sub>3</sub> 89.9 CH <sub>2</sub> 65.5 CH <sub>3</sub> 13.9	
	Ib			743 741
CCl <sub>3</sub> CN			C≡N 112.9 CCl <sub>3</sub> 70.1	

légèrement plus fort que celui du carbone correspondant dans le complexe fer(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>): δ 234.0 au lieu de 224.7 ppm [8]. De même, le spectre RMN <sup>13</sup>C du complexe Ib comporte, en plus des signaux de la porphyrine, deux signaux correspondant aux deux carbones du ligand carbénique: celui du carbone carbénique se trouve à δ 210.0 ppm et celui du carbone du groupe CN à 117.4 ppm, déplacement chimique proche de celui du carbone correspondant dans CCl<sub>3</sub>CN (112.9 ppm).

Le fort blindage observé pour les protons du groupe éthyle du complexe Ia (respectivement δ 1.8 et 1.0 ppm pour CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>), par rapport aux protons du trichloroacétate d'éthyle, s'explique par la proximité de la porphyrine qui présente un fort courant de cycle.

En solution et en présence de ligands potentiels, il s'établit un équilibre entre les complexes pentacoordinés I et les complexes hexacoordinés II (Fig. 2).

La position de cet équilibre se déduit directement du spectre visible de la solution, la fixation d'un sixième ligand s'accompagnant d'un très net déplacement des maxima vers le rouge (λ 419 et 534 nm), phénomène caractéristique en chimie de coordination des ferroporphyrines [8–12]. L'affinité des ligands diméthylformamide, méthanol ou tétrahydrofurane pour les complexes I est faible:  $K_{eq} \approx 3 \text{ l mol}^{-1}$  à 28°C. Elle est du même ordre de grandeur que celle des mêmes ligands pour les complexes fer(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>) [8] et fer(II)(TPP) [C=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] [10].

A l'état solide, la structure du complexe obtenu dépend du solvant de cristallisation et de son mode d'évaporation sous vide. L'étude du spectre IR (KBr) du solide donne des informations sur cette structure. En effet, les spectres IR

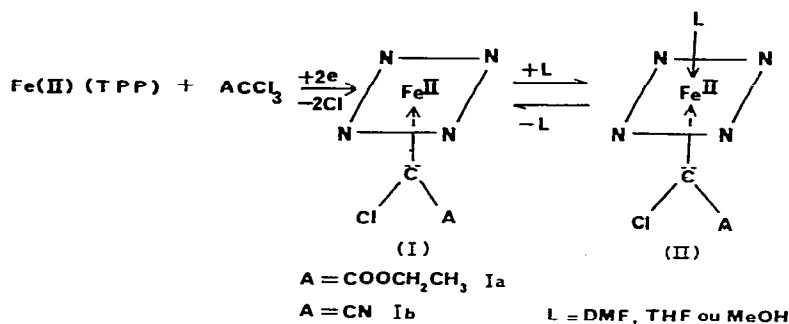


Fig. 2. Réduction du composé polyhalogéné par fer(II)(TPP) et équilibre de complexation du composé pentacoordiné par un ligand en sixième position.

des complexes Ia et Ib présentent en plus des bandes de la porphyrine et des groupes C=O et C≡N, une bande à  $865\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à la vibration C—Cl par analogie au résultat obtenu dans le cas du complexe  $\text{Fe(TPP)(CCl}_2\text{)}$ :  $\nu(\text{C—Cl})\ 872\text{ cm}^{-1}$  [8]. Là aussi, la position de cette bande dépend de la nature du ligand situé en *trans* du ligand carbénique. Pour les complexes Ia et Ib (cristallisation par MeOH, puis traitement sous vide: 10 h sous  $10^{-2}\text{ mmHg}$ ,  $40^\circ\text{C}$ )  $\nu(\text{C—Cl})\ 865\text{ cm}^{-1}$  alors que pour les complexes IIa et IIb avec  $\text{L} = \text{DMF}$  (cristallisation par MeOH en présence de DMF, 1 mol de DMF par mol de  $\text{Fe(TPP)(CCl}_2\text{)}$ ), d'après la RMN  $^1\text{H}$ )  $\nu(\text{C—Cl})\ 850\text{ cm}^{-1}$ . Un tel abaissement de la fréquence IR de la vibration C—Cl, après coordination d'un ligand en *trans* du carbène, avait été observé dans le cas du complexe  $\text{Fe(TPP)(CCl}_2\text{)}$  [8].

Les complexes Ia et Ib sont beaucoup plus instables que  $\text{Fe(TPP)(CCl}_2\text{)}$  vis à vis:

— de l'oxygène: en solution aérée, ils sont immédiatement oxydés de façon irréversible en complexe fer(III)(TPP)(Cl). C'est ainsi que le temps de demi-réaction des complexes Ia et Ib avec l'oxygène dans le benzène aéré est de l'ordre de 3 min alors que celui du complexe  $\text{fer(II)(TPP)(CCl}_2\text{)}$  est de 4 h dans les mêmes conditions [8].

— des nucléophiles: il n'est pas possible d'observer, en spectroscopie visible, la formation des complexes IIa et IIb ( $\text{L} = \text{pyridine}$ ). L'addition de pyridine, même en faible excès (quelques équivalents), aux complexes Ia et Ib ( $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) dans le benzène, conduit à une rupture immédiate de la liaison fer—carbène. Dans les mêmes conditions, le complexe  $\text{fer(II)(TPP)(CCl}_2\text{)(pyridine)}$  reste stable pendant au moins 24 h.

Les grandes différences de stabilité entre les complexes Ia et Ib d'une part, et les complexes  $\text{fer(II)(TPP)(CCl}_2\text{)}$  [8,9] et  $\text{fer(II)(TPP)[C=C(C}_6\text{H}_4\text{Cl)}_2\text{]}$  [10] d'autre part sont dues à la présence de groupes attracteurs d'électrons sur le carbone carbénique, qui rendent ce carbone beaucoup plus réactif vis à vis des agents nucléophiles.

Jusqu'alors, aucun complexe carbénique du fer(II) avec un carbène du type CRA n'avait été isolé; Brookhart et al. ont récemment signalé la formation d'un complexe du fer(II) avec le carbène  $\text{CHPh}$ , en soulignant sa très grande instabilité [13]. Les exemples très peu nombreux de complexes carbéniques décrits,

où le carbène est porteur d'un substituant électroattracteur, présentent un métal à bas degré d'oxydation:  $\text{Cr}^0$  [4],  $\text{Mn}^I$ ,  $\text{Rh}^I$  [1-3] et un substituant aromatique [1-3] ou diméthylamino [4] sur le carbone carbénique en plus du substituant électroattracteur. Ces deux caractéristiques permettent de compenser la déficience électronique du carbone carbénique.

L'isolement des complexes I est donc assez remarquable, car ils présentent simultanément les deux caractéristiques suivantes: (i) un état d'oxydation formel relativement élevé du métal (fer(II)); (ii) une absence de substituants, en plus de CN et COOEt, capables de stabiliser efficacement l'électrophilie du carbone carbénique.

La stabilisation des carbènes CCIA par le fer(II) des complexes Ia et Ib est vraisemblablement due à la présence du ligand porphyrine très riche en électrons.

La méthode de réduction in situ des dérivés polyhalogénés, par les ferroporphyrines en présence d'un réducteur en excès, est donc une voie d'accès générale [8,10] à toute une variété de complexes carbéniques du fer(II). Ceci devrait nous permettre une étude approfondie des propriétés de la liaison métal-carbène, par variation de la nature des substituants du carbone carbénique.

## Partie expérimentale

### *Préparation des complexes*

La chloroferritétraphénylporphyrine a été préparée et purifiée selon les méthodes décrites dans la littérature [14-15].  $\text{CCl}_3\text{CN}$  et  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  sont des produits commerciaux (Aldrich). Tous les solvants sont longuement dégazés sous argon avant leur utilisation.

Le complexe carbénique Ia est préparé en milieu anaérobie de la façon suivante: dans 50 ml d'un mélange dichlorométhane, diméthylformamide et méthanol (80/10/10), on dissout 300 mg de fer(III)(TPP)(Cl) ( $4.3 \times 10^{-4}$  mol). On ajoute un large excès de poudre de fer (3 g) de façon à réduire le complexe de départ en fer(II)TPP. Lorsque la réduction est totale (prélèvement et spectre visible) on introduit en 2 h 1 ml d'une solution de  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol) dans le DMF (1/4). Lorsque la réaction est totale (2 h après la dernière addition), la solution est transférée dans un autre appareil en pyrex après filtration sur fritté.

Le complexe Ib est préparé de façon analogue. Lorsque la réduction est terminée, on introduit en une seule fois  $6.4 \times 10^{-4}$  mol de  $\text{CCl}_3\text{CN}$ . La formation du complexe est immédiate (3 min).

Dans les deux cas, après transfert des solutions, les solvants sont évaporés sous un fort courant d'argon. Les complexes Ia et Ib sont ensuite redissous dans le chloroforme, les solutions filtrées sur fritté et les complexes précipités par addition de méthanol. L'opération est répétée une deuxième fois afin d'éliminer le diméthylformamide. Les produits cristallisés sont recueillis par filtration et les traces de solvant éliminées à  $40^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-2}$  mmHg) pendant 10 h. On obtient les complexes Ia et Ib cristallisés avec un rendement de 70%. La répartition des échantillons pour les manipulations ultérieures se fait en boîte à gants. Les coefficients d'extinction molaire des spectres électroniques des complexes Ia et Ib ont été mesurés par transformation, par la pyridine

(excès  $10^4/1$ ), en complexe dipyridine hémochrome.

Les temps de demi-vie des complexes Ia et Ib, à l'oxygène, en solution sont déterminés en suivant, par spectroscopie visible, leur transformation en fer(III)-(TPP)(Cl). 50  $\mu$ l d'une solution de complexe dans du benzène dégazé sont injectés dans 2 ml de benzène non dégazé. Dans les deux cas les temps de demi-vie sont de l'ordre de 3 min.

#### Résonance magnétique nucléaire $^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}$

La RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des complexes Ia et Ib est effectuée sur des tubes scellés sous vide. Le solvant est toujours  $\text{CDCl}_3$ . Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe Ia ont été enregistrés avec une largeur spectrale de 6000 Hz, nombre d'accumulation 38 000 (pulse  $45^\circ$ ) et temps d'accumulation 0.2 sec. Pour le complexe Ib, nous avons ajouté à la solution de l'acétylacétonate de chrome(III) (0.1 M) ce qui a pour effet de diminuer le temps de relaxation  $T_1$  des différents carbones, le nombre d'accumulation était de 38 000 (pulse  $45^\circ$ ) pour un temps d'accumulation de 1.5 sec.

En RMN  $^{13}\text{C}$  les pics de la porphyrine du complexe Ia sortent à  $\delta$  121.6 — 126.5 — 127.4 — 132.0 — 133.3 — 141.4 — 145.6 ppm par rapport au TMS; dans le cas du complexe Ib les valeurs correspondantes sont respectivement  $\delta$  121.6 — 126.1 — 127.2 — 131.8 — 132.6 — 140.6 — 144.8 ppm.

En RMN  $^1\text{H}$  pour le complexe Ia les pics des protons de la porphyrine sont à  $\delta$  8.75 (s) (pyrrole)—8.12 (m) (*o*-phényl) et 7.74 (s) (*m*- et *p*-phényl) ppm par rapport au TMS; pour le complexe Ib les valeurs correspondantes sont respectivement:  $\delta$  8.73 — 8.10 — 7.75 ppm.

#### Bibliographie

- 1 E.O. Fischer, P. Stülckler et F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1976) 197.
- 2 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3412.
- 3 W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 (1974) 599.
- 4 A.J. Hartshorn et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 761.
- 5 E.O. Fischer, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 21.
- 6 E.O. Fischer, W. Kleine et F.R. Kreissl, (a) *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C 23; (b) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 616; (c) E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreisel, H. Fischer, P. Friedrich et G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C49.
- 7 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert et K. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 929.
- 8 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, Ph. Guérin, P. Molière, D. Brault et M. Rougée, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 648.
- 9 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, J.F. Bartoli, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17 (1978) 781.
- 10 D. Mansuy, M. Lange et J.C. Chottard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3213.
- 11 M. Rougée et D. Brault, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 57 (1974) 654.
- 12 M. Rougée et D. Brault, *Biochem.*, 14 (1975) 4100.
- 13 M. Brookhart et G.O. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6099.
- 14 G.H. Barnett, M.F. Hudson, K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1975) 1401.
- 15 E.H. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava et A. Chatterjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3162.