

MONOPHOTOXYDATION SELECTIVE DE DIALKYLGERMYL- ET -STANNYLPORPHYRINES

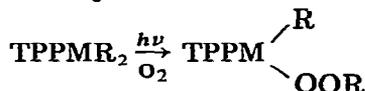
C. CLOUTOUR, D. LAFARGUE et J.C. POMMIER

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 30 juillet 1979)

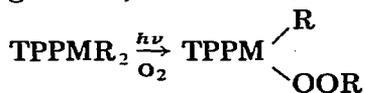
Summary

The use of selected wavelengths and temperatures for the photooxidation of dialkyl-germanium and -tin tetraphenylporphyrins (TPPMR₂), allows oxidation of only one of the two alkyl groups and, in general, gives pure monoperoxides:



Résumé

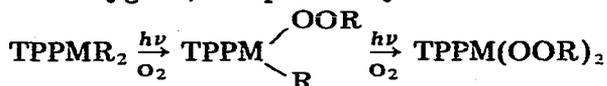
La sélection à la fois des longueurs d'ondes et des températures utilisées pour la photooxydation des dialkylgermyl- et -stannyltétraphénylporphyrines (TPPMR₂) permet d'arrêter la réaction à la première étape et, d'une manière générale, d'obtenir les monoperoxydes à l'état pur:



Introduction

L'insertion d'oxygène dans les liaisons métal-carbone n'est pas un phénomène inhabituel en chimie organométallique et en particulier dans le cas des porphyrines [1], mais elle est très rare en chimie organostannique et germaniée.

Nous avons cependant montré que les dialkylgermyl- et -stannyltétraphénylporphyrines (TPPMR₂) subissent très facilement, en présence de lumière visible et d'oxygène, une photooxydation en deux étapes [2], selon:



La mesure du volume d'oxygène absorbé en fonction du temps montre que la première oxydation est bien plus rapide que la seconde. Ceci est confirmé par le fait que si l'on arrête l'oxydation après l'absorption de la moitié du volume théorique d'oxygène, le produit obtenu est constitué de 90% de monoperoxyde, les 10% restants étant le dérivé dialkylé n'ayant pas réagi et le diperoxyde qui a commencé à se former.

Or, le monoperoxyde nous intéressait particulièrement dans la mesure où nous cherchions à obtenir des porphyrines stanniques et germaniées dissymétriques. En effet, le groupe peroxyde, de part la réactivité de la liaison métal—oxygène, pouvait constituer un point de départ valable pour des synthèses variées.

Dans cette optique, et afin d'obtenir le composé intermédiaire à l'état pur, nous nous sommes attachés à mettre au point une oxydation sélective d'un seul des deux groupes alkyles liés au métal. Ce sont les résultats de cette étude qui constituent l'objet de cette note.

Résultats et discussion

I. Influence de la longueur d'onde

Une des voies possibles d'obtention du monoperoxyde consistait à essayer d'agir sur les vitesses relatives des deux oxydations, et, en particulier, à tenter de diminuer la vitesse de la seconde étape, d'autant qu'elle est déjà beaucoup plus lente que la première, et, par exemple, en jouant sur les longueurs d'onde utilisées pour la photooxydation.

En effet, nous avons déjà observé que les différents produits (le dérivé dialkylé, le monoperoxyde et le diperoxyde) possédaient des spectres d'absorption visibles différents, ce qui nous avait d'ailleurs permis de suivre l'évolution de l'oxydation et d'observer les différents points isobestiques attendus [2]. Pris d'une manière globale (Fig. 1), on peut dire que l'ensemble du spectre subit un

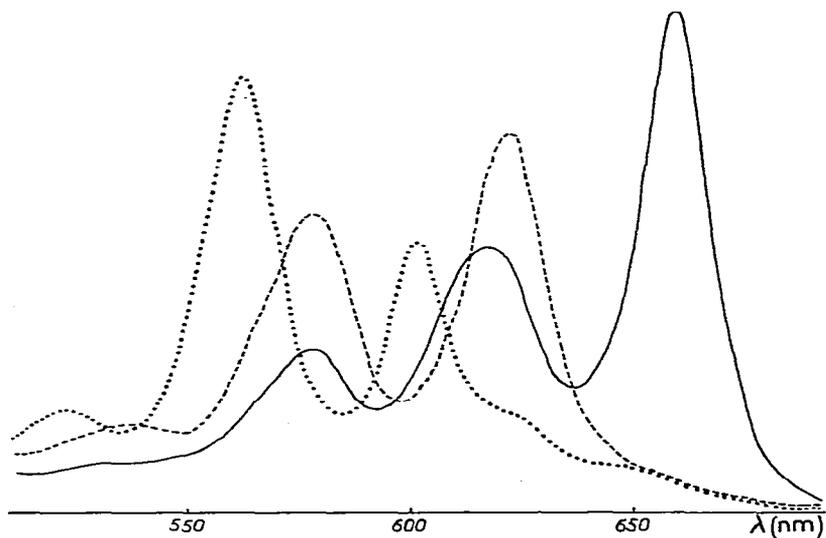


Fig. 1. Spectre d'absorption. — TPFSnR₂ (R = CH₂SiMe₃); - - - - 1er photoproduit; 2ème photoproduit.

déplacement hypsochrome au fur et à mesure de l'introduction des fonctions peroxydes.

Nous avons alors décidé d'effectuer un spectre d'action de nos produits afin de déterminer les longueurs d'ondes efficaces pour chacune des oxydations.

Le modèle utilisé a été $\text{TPPSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ que nous avons irradié aux longueurs d'ondes correspondant à ses divers maxima d'absorption dans le visible*.

Pour ce faire, le composé a été placé en solution dans du benzène d'abord dégazé (gel-dégel) puis regazé à l'oxygène pur. La solution ($2.9 \times 10^{-5} \text{ ml}^{-1}$) est ensuite placée dans une cellule UV et éclairée pendant des intervalles de temps précis. L'irradiation est assurée par un monochromateur dont la fente a été modulée afin de travailler à énergie constante (contrôle par thermopile).

L'évolution de l'oxydation en fonction du temps pour des irradiations aux longueurs d'ondes correspondant aux maxima d'absorption du produit étudié dans le visible (658.611, 568 nm) est rapportée sur la Fig. 2 (droites a, b, c). On peut constater que cet ensemble de longueurs d'ondes est efficace pour la photooxydation (avec une vitesse supérieure pour la radiation de plus grande longueur d'onde).

Une fois le produit de monooxydation obtenu, si l'on poursuit l'irradiation à 658 nm, on n'observe plus d'évolution. Par contre, à 611 nm, l'insertion d'oxygène se poursuit. Nous avons donc décidé de réaliser les spectres d'action pour la formation du produit entièrement oxydé, en testant chaque maximum d'absorption présent dans le spectre visible du premier photoproduit (620.578 nm).

Pour cela, une fois la première oxydation effectuée par irradiation à 658 nm, on irradie la solution à 620 nm (ou à 578 nm) et on suit l'évolution du produit en fonction du temps par enregistrement de son spectre visible. Les courbes de variations de densité optique en fonction du temps (d, e) sont rassemblées dans la Fig. 2.

Il apparaît donc que ce sont bien ces absorptions dans le visible qui sont responsables des photooxydations.

Nous pouvons remarquer d'autre part, au vu de ces résultats, qui confirment nos observations qualitatives préalables, que le diperoxyde se forme beaucoup plus lentement que le monoperoxyde. Le rapport des constantes de vitesses de formation du monoperoxyde par rapport à celles du diperoxyde est de l'ordre de 22.

Enfin, ils montrent que l'idéal, pour s'arrêter au monoperoxyde, consiste à effectuer la photooxydation avec une radiation correspondant au maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde du produit dialkylé.

Cependant, afin de transposer ces résultats sur le plan préparatif, nous avons préféré utiliser, plutôt qu'une lumière monochromatique, des filtres permettant le passage d'une quantité de lumière appréciable. Après divers essais, nous avons observé qu'en éclairant avec un filtre coupant les longueurs d'ondes inférieures

* Nous avons en fait, toutes les raisons de penser que le produit d'oxydation correspondant au groupe $\text{MCH}_2\text{SiMe}_3$ n'est pas le peroxyde $\text{MOOCH}_2\text{SiMe}_3$, mais le produit transposé $\text{MOCH}_2\text{OSiMe}_3$ [7]. Ceci ne change rien aux résultats rapportés ici, dans la mesure où dans tous les cas, l'évolution du spectre visible au cours de l'oxydation est identique (du fait de la similitude des spectres du produit transposé et des monoperoxydes). Il n'existe par ailleurs aucune ambiguïté quant à la structure des peroxydes obtenus lorsque le groupe lié au métal est différent de CH_2SiMe_3 .

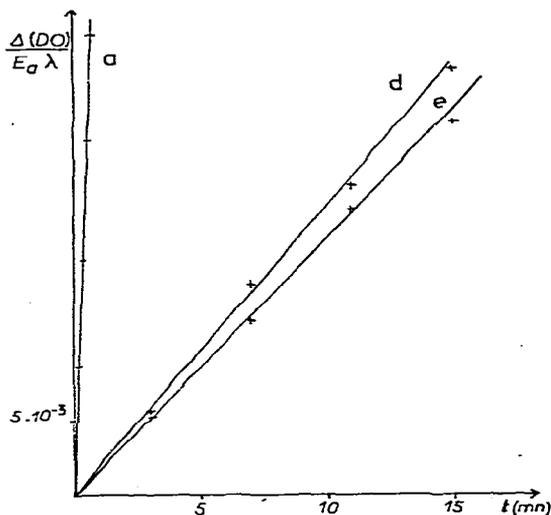
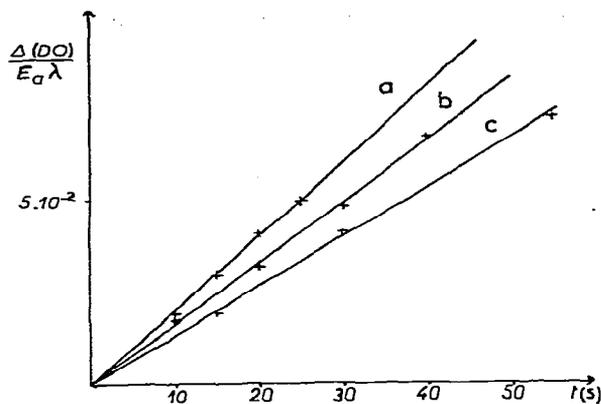


Fig. 2. Courbes de variation de densité optique en fonction du temps $\Delta(DO)/E_a\lambda = f(t)$, pour l'obtention du produit monooxydé (a: λ 658 nm; b: λ 611 nm; c: λ 568 nm) et pour l'obtention du produit dioxydé (d: λ 620 nm; e: λ 578 nm)

$$\frac{\Delta(DO)}{(DO)_0 N_p} = \frac{\Delta(DO)}{(DO)_0 E_a \lambda / hc} = K \times \frac{\Delta(DO)}{E_a \lambda}$$

E_a étant l'énergie absorbée à la longueur d'onde λ utilisée. N_p : nombre de protons absorbés.

à 620 nm (donc irradiant dans la région d'absorption de la porphyrine dialkylée), on laisse la vitesse de la première oxydation à peu près inchangée, mais on ralentit suffisamment celle de la seconde pour que l'on observe un palier très net dans la mesure de l'absorption d'oxygène (Fig. 3).

Compte-tenu de l'étude précédente, il était bien évident que la généralisation de ces conditions expérimentales dépendait étroitement des spectres d'absorption dans le visible des différents produits dialkylés et des monoperoxydes correspondants. L'examen du Tableau 1, dans lequel nous avons rapporté les maxima d'absorption pour les divers composés que nous avons étudiés, montre que, sauf

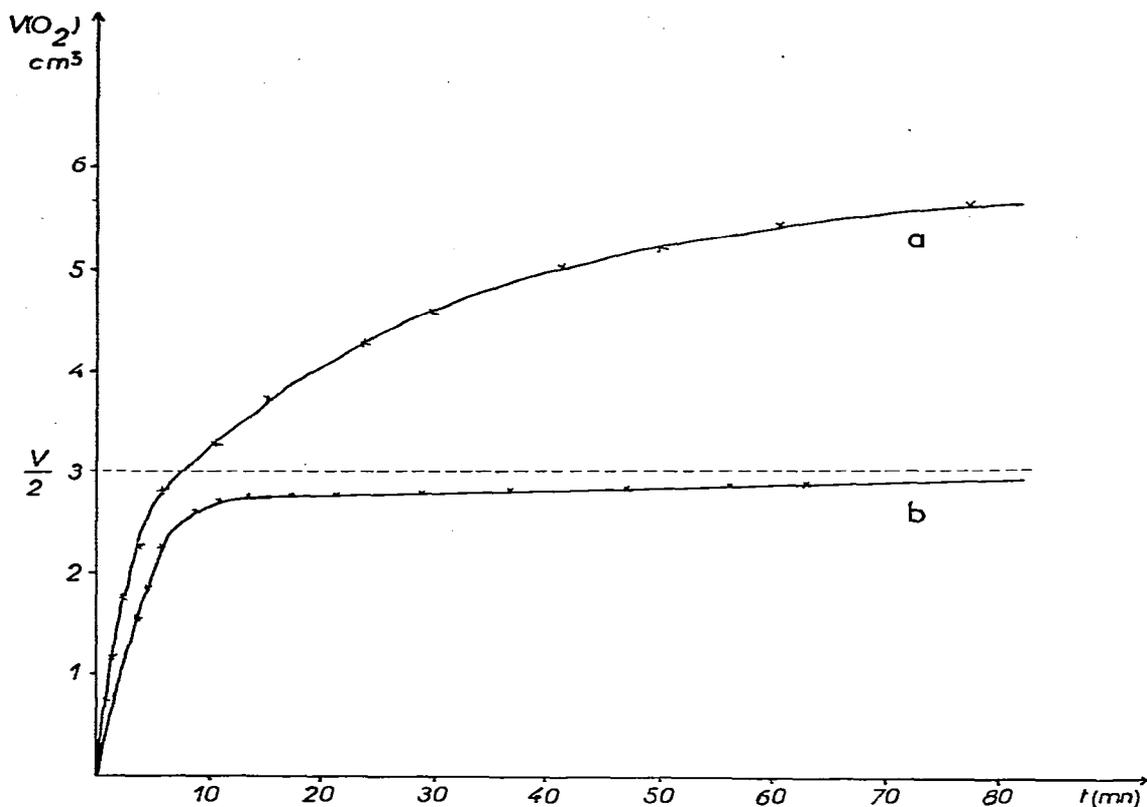


Fig. 3. Absorption d'oxygène en fonction du temps par TPPGeEt₂: a: sans filtre; b: avec filtre $\lambda < 620$ nm. T 10°C; c 1.92×10^{-3} ml⁻¹ (C₆H₆); lampe à incandescence: 500 W.

TABEAU 1

LONGUEURS D'ONDE (λ_{max} en nm) DES BANDES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE DES DIALKYLGGERMYL- ET -STANNYLTETRAPHENYLPORPHYRINES ET DE LEUR PREMIER PHOTO-PRODUIT

Bandes d'absorption	Produit dialkylé			Premier photoproduit	
	I	II	III	I	II
TPPGeEt ₂	648	604	558	617	575
TPPGePr ₂	639	592	552	600	555
TPPGeBu ₂	651	605	564	619	573
TPPGe-i-Bu ₂	652	608		618	575
TPPGe(CH ₂ SiMe ₃) ₂	640	598	554	612	570
TPPGe(allyl) ₂	651	605	556	618	575
TPPGe(benzyl) ₂	653	605	558	622	577
TPPGe(hexenyl) ₂	650	604	559	618	575
TPPGe(i-Pr) ₂	653	608	560	618	574
TPPSn(CH ₂ SiMe ₃) ₂	658	611	568	620	578

dans le cas curieux de TPPGePr_2 , il n'y a que peu de variations dans les spectres. Ceci s'est confirmé sur le plan expérimental, à savoir que l'utilisation du filtre précédent a donné toute satisfaction, sauf avec TPPGePr_2 pour lequel nous avons dû utiliser un filtre différent.

II. Influence de la température

Ainsi, dans tous les cas, en irradiant avec un filtre convenable, il est possible d'observer un palier très net dans l'absorption d'oxygène.

Cependant, nous avons remarqué que, parfois, ce palier ne correspondait qu'approximativement au demi-volume théorique et qu'il lui était quelquefois supérieur.

Dans ces cas, lorsque l'on récupère le produit après réaction, on constate par RMN un défaut de protons correspondant aux groupes alkyles peroxydés par rapport, d'une part aux protons du groupe alkyle demeuré intact, et également par rapport aux protons porphyriniques.

Nous avons alors envisagé l'influence possible de la température, et, tout d'abord dans le cas le plus caractéristique constitué par celui de la diisopropylgermyltétraphénylporphyrine pour laquelle les écarts entre volume théorique et volume réel d'oxygène absorbé sont quelquefois très importants.

Pour cela, nous avons effectué des photooxydations à températures variables et recherché les meilleures conditions d'obtention du monoperoxyde. Nous avons rapporté dans le Tableau 2 les valeurs comparées des intégrations des protons du groupe isopropyle encore lié au métal (ramené à l'unité pour un proton) avec les valeurs des intégrations des protons du groupe $i\text{-PrOO}$ (dans le cas idéal, ces deux valeurs seraient égales à l'unité), pour des produits obtenus à différentes températures. Il apparaît que la température optimale se situe aux alentours de 30°C , encore que le monoperoxyde obtenu ne soit pas parfaitement pur.

Cette expérience a été répétée avec différents composés de départ et les résultats montrent que cette influence est moins importante avec les groupes primaires (Et, Pr) pour lesquels une température comprise entre 10°C et 40°C permet de s'arrêter au monoperoxyde. Avec le dérivé dibenzyle, alors qu'à 10°C , on constate un défaut de monoperoxyde, celui-ci est obtenu quantitativement entre 20°C et 40°C .

On constate donc qu'il semble exister une température optimale permettant l'obtention du meilleur rendement en monoperoxyde.

L'interprétation de cette influence de la température n'est pas immédiate mais pourrait être liée à l'action conjuguée de phénomènes de diffusion de l'oxygène en relation avec la viscosité du milieu et de problèmes de dissociation homolytique

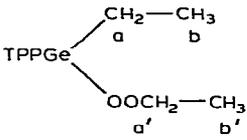
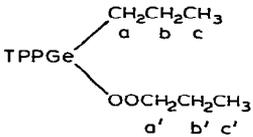
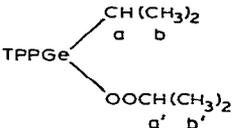
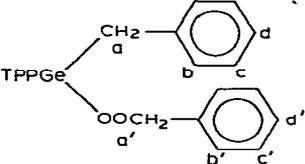
TABLEAU 2

OBTENTION DE $\text{TPPGe-i-Pr(OO-i-Pr)}$ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (voir texte)

T($^\circ\text{C}$)	i-Pr	OO-i-Pr
10	1	0.54
20	1	0.69
30	1	0.91
50	1	0.71

TABLEAU 3

RMN DES MONOPEROXYDES DES DIALKYLGERMYL- ET -STANNYLTÉTRAPHÉNYLPORPHYRINES (s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet)

Produits	Déplacements chimiques (δ , ppm) des pics caractéristiques des monoperoxydes	
	$\delta(H_a) -6.15$ (q, 2 H) $\delta(H_b) -3.95$ (t, 3 H)	$\delta(H_{a'}), \delta(H_{b'})$ massif (5H) entre -0.48 et -0.81
	$\delta(H_a) -5.97$ (t, 2 H) $\delta(H_b) -4.19$ (m, 2 H) $\delta(H_c) -1.55$ (t, 3 H)	$\delta(H_{a'}), \delta(H_{b'}) = -0.32$ (m, 4 H) $\delta(H_{c'}) -0.64$ (m, 3 H)
	$\delta(H_a) -6.2$ (m, 1 H) $\delta(H_b) -4.15$ (d, 6 H)	$\delta(H_{a'}) -0.72$ (m, 1 H) $\delta(H_{b'}) -1.2$ (d, 6 H)
	$\delta(H_a) -4.72$ (s, 2 H) $\delta(H_b) 2.51$ (d, 2 H) $\delta(H_c) 5.8$ (t, 2 H) $\delta(H_d) 6.2$ (t, 1 H)	$\delta(H_{a'}) 0.24$ (s, 2 H) $\delta(H_{b'}) 2.69$ (d, 2 H) $\delta(H_{c'}) 5.8$ (t, 2 H) $\delta(H_{d'}) 6.2$ (t, 1 H)

de la porphyrine dans la cage de solvant, déjà mis en évidence dans le cas des alkylcobaloximes [3].

Conclusion

Nos résultats montrent que l'utilisation de filtres convenablement choisis et d'une température adaptée permet d'isoler avec de hauts rendements des alkylgermyl- et -stannyloporphyrines monocxydées dont nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les principales caractéristiques RMN. L'étude de leur réactivité, que nous effectuons actuellement montre que, comme nous l'attendions, la liaison métal-oxygène est chimiquement bien plus réactive que la liaison métal-carbone, ce qui permet l'accès à des porphyrines dissymétriques variées.

Partie expérimentale

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckmann Spectrophotometer Acta MVI, ceux de RMN, avec un spectromètre Perkin-Elmer R12.

I. Spectres d'action

Les spectres d'action ont été réalisés à l'aide d'un monochromateur Jobin et Yvon (F/2 ouverture, Arc au xénon HP, bande passante inférieure à 5 nm).

Pour le contrôle de l'énergie, nous avons utilisé une thermopile Hilger and Watt type FT 16.

II. Utilisation de filtres optiques

Appareillage de mesure de l'absorption d'oxygène

L'expérience est effectuée dans une enceinte fermée, le seul apport de lumière étant assuré par une lampe à filament de tungstène. Nous avons utilisé une cellule thermostatée (circulation d'eau) de manière à travailler à température constante. Cette cellule, spécialement conçue pour cette expérience, possède une paroi latérale plane sur laquelle arrive le rayon lumineux. Un porte-filtre est placé sur le trajet de la lumière.

Cette cellule est reliée à un système de mesure du volume d'oxygène permettant de travailler à pression constante (pression atmosphérique). La lecture du volume d'oxygène absorbé est faite directement.

La plupart des expériences ont été réalisées sur 100 mg de dérivé dialkylé, dans 70 ml de benzène pour les dérivés germaniés et 80 ml pour le dérivé stannique. Une thermostatation de 10°C a généralement été utilisée.

Lorsque la réaction est terminée, le solvant est éliminé sous vide afin d'isoler et de caractériser le produit formé (RMN, UV).

Porphyrines stanniques et germaniées

Les porphyrines stanniques et germaniées dichlorées ont été obtenues par des voies classiques, et les dérivés dialkylés, par action des organomagnésiens sur les dérivés dichlorés correspondant [2,4-6].

Remerciements

Nous tenons à remercier le Laboratoire de Chimie Physique (ERA 167), Monsieur le Professeur Jousset-Dubien et Monsieur R. Lesclaux pour l'aide qu'ils nous ont apporté pour l'obtention des spectres d'action.

Bibliographie

- 1 M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 439.
- 2 C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 157.
- 3 P. Maillard, J.C. Massot et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 219.
- 4 C. Cloutour, D. Lafargue et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 327.
- 5 J.E. Maskaski et M.E. Kenney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2060.
- 6 J.E. Maskaski et M.E. Kenney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1443.
- 7 C. Cloutour et J.C. Pommier, résultats non publiés.