

*Journal of Organometallic Chemistry*, 179 (1979) 311-322  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISTIQUES D'INDIOPORPHYRINES À LIAISON MÉTAL-CARBONE.

P. COCOLIOS, R. GUILARD et P. FOURNARI

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé  
au C.N.R.S. (LA 33), Faculté des Sciences Gabriel, 6, Bd Gabriel,  
21000 Dijon, France.*

(Reçu le 5 juillet 1979)

Summary :

New indium (III) porphyrins containing metal-carbon bond have been prepared by the reaction of chloroindium (III) porphyrin with alkyl (or aryl) lithium. The obtained products are completely characterized on the basis of mass spectrometry, NMR, IR and UV measurements.

Résumé :

De nouveaux complexes indioporphyriques à liaison métal-carbone ont été préparés par action d'alkyl (aryl) lithium sur des chloroindium (III) porphyrines. Les produits obtenus sont totalement caractérisés par leurs spectres de masse, RMN, IR et UV.

---

INTRODUCTION

Dans une note préliminaire [1], nous avons signalé nos premiers résultats concernant la synthèse d'une nouvelle série de métalloporphyrines : les indioporphyriques à liaison métal-carbone. Préalablement à nos recherches, seuls les porphinatochloroindium (III) avaient été décrits [2 - 4], mais leur réactivité n'avait pas été étudiée. Or, il a été établi [5] qu'au niveau cellulaire l'indium et le fer manifestaient une analogie certaine de comportement, caractéristique qui est d'ailleurs mise à profit pour la réalisation de certains examens cliniques. D'autre part, il a été émis l'hypothèse [5], ultérieurement controversée [6], que l'indium pouvait même être incorporé en tant qu'indioporphyrique en lieu et place du fer. Il nous est alors apparu intéressant d'effectuer

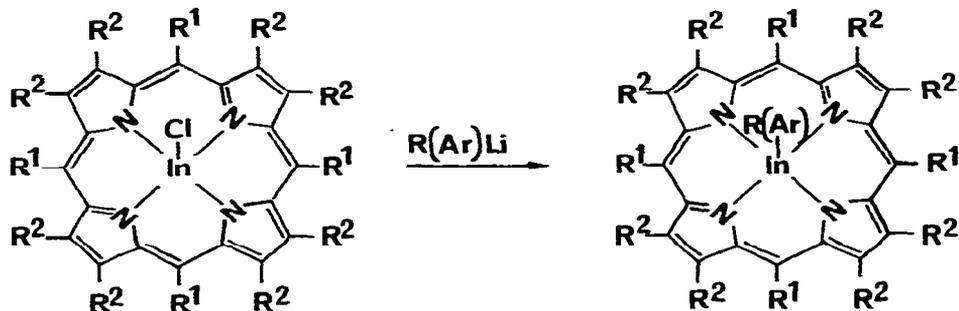
une étude plus approfondie des indio porphyrines et en particulier de tenter l'accès à des complexes présentant une liaison métal-carbone susceptible a priori de permettre l'insertion de petites molécules.

Quelques séries de systèmes porphyriniques possédant cette caractéristique ont déjà été obtenues : ainsi les métalloporphyrines à liaison cobalt-carbone ont été très largement étudiées [7, 8, 9] en raison de leur analogie structurale avec le coenzyme B12, mais on a également signalé des complexes porphyriniques à liaison Rh - C [10, 11], Sn - C [12], Ge - C [12] et Ir - C [13]. Nous indiquons ici la synthèse d'alkyl-(aryl) [porphinato]indium (III) et quelques unes des caractéristiques physicochimiques des composés obtenus.

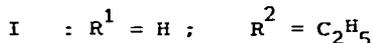
## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### Synthèse

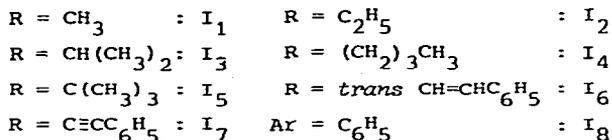
Les produits recherchés ont été préparés par action d'un organolithien sur les chloroindio porphyrines  $PorInCl$ , connues :



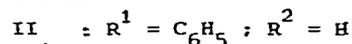
#### OEPInCl



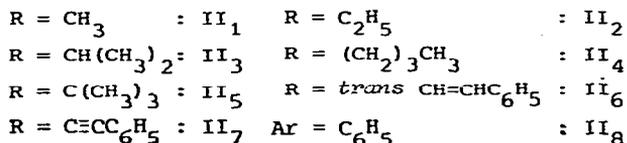
#### OEPInR(Ar)



#### TPPInCl



#### TPPInR(Ar)



Les transformations ont été réalisées en utilisant le benzène (ou le toluène) comme solvant réactionnel. Les rendements oscillent entre 45 et 90 % (voir tableau 5). La purification des indio porphyrines obtenues a été effectuée par chromatographie sur colonne d'alumine basique, en absence stricte de lumière.

#### Etablissement des structures

Les résultats analytiques conduisent à attribuer aux complexes I et II la formule générale  $\text{PorInR}(\text{Ar})$  ; la structure de ces composés a été établie par examen des spectres de masse et de RMN protonique. Nous avons également étudié le comportement en IR et UV de chacun des produits appartenant à cette nouvelle famille.

#### Spectrométrie de masse

Le tableau 1 rassemble les caractéristiques les plus significatives. Le pic moléculaire est très peu intense et le pic parent corres-

**Tableau 1** : Caractéristiques - limitées aux fragments les plus significatifs - des spectres de masse des complexes  $\text{PorInR}(\text{Ar})$ .

Composés	Fragments $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$		$\text{M}^{\oplus}$		$[\text{M} - \text{R}(\text{Ar}) + \text{H}]^{\oplus}$		$[\text{M} - \text{R}(\text{Ar})]^{\oplus}$	
	m/e	ab. rel. (%)	m/e	ab. rel. (%)	m/e	ab. rel. (%)	m/e	ab. rel. (%)
I <sub>1</sub> OEPInCH <sub>3</sub>	663	1,63	662	0,93	648	100,00	647	31,22
I <sub>2</sub> OEPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	677	3,08	676	6,90	648	100,00	647	59,30
I <sub>3</sub> OEPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	691	0,08	690	0,13	648	100,00	647	48,93
I <sub>4</sub> OEPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	705	1,63	704	1,92	648	100,00	647	25,76
I <sub>5</sub> OEPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			704	0,17	648	100,00	647	43,34
I <sub>6</sub> OEPInCH = CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	751	2,19	750	3,47	648	35,48	647	100,00
I <sub>7</sub> OEPInC ≡ CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	749	99,99	748	49,56	648	9,67	647	22,58
I <sub>8</sub> OEPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	725	28,44	724	2,06	648	100,00	647	92,88
II <sub>1</sub> TPPInCH <sub>3</sub>	743	0,73	742	0,73	728	46,74	727	100,00
II <sub>2</sub> TPPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	757	0,52			728	48,30	727	100,00
II <sub>3</sub> TPPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	771	1,43			728	42,50	727	100,00
II <sub>4</sub> TPPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	785	1,20	784	0,73	728	45,26	727	100,00
II <sub>5</sub> TPPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	785	0,41			728	14,46	727	100,00
II <sub>6</sub> TPPInCH = CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	831	3,94	830	0,20	728	48,63	727	100,00
II <sub>7</sub> TPPInC ≡ CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	829	20,58	828	100,00	728	20,58	727	44,11
II <sub>8</sub> TPPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	805	1,83	804	4,96	728	47,52	727	100,00

pond à l'ion  $[M - R(Ar) + H]^{\oplus}$  pour Por = OEP et  $[M - R(Ar)]^{\oplus}$  pour Por = TPP. Les autres fragments (non indiqués dans le tableau 1) ne sont pas propres aux indioleporphyrines, ils sont observés lors de l'étude de tout dérivé métalloporphyrinique. Ainsi en particulier : pour Por = OEP apparaissent les ions  $[M - R(Ar) - C_2H_5]^{\oplus}$ ,  $[M - R(Ar) - 2 C_2H_5]^{\oplus}$  ; pour Por = TPP s'observent les fragments  $[M - R(Ar) - C_6H_5]^{\oplus}$ ,  $[M - R(Ar) - 2 C_6H_5]^{\oplus}$ . Enfin pour tous les produits étudiés on note la présence d'ions à  $[M - H]^{\oplus}$ ,  $[M - 2 H]^{\oplus}$  ... caractéristiques des dérivés métalloporphyriniques.

L'ensemble de ces résultats (tout particulièrement le fait que le pic parent correspond toujours à  $[M - R(Ar) + H]^{\oplus}$  ou  $[M - R(Ar)]^{\oplus}$ ) conduit donc à penser que le groupe carboné R ou Ar introduit est lié à l'atome métallique.

#### *Spectroscopie RMN $^1H$*

Dans ce domaine, rappelons que dans la série des porphyrines coordonnées au cobalt (du type PorCoR), composés pour lesquels une liaison métal-carbone a été mise en évidence [7], il a été montré que les protons du groupe R résonnent à des champs plus élevés que ceux du TMS. Le blindage des protons du reste carboné introduit - et qui constitue d'ailleurs la caractéristique RMN spécifique de ce type de complexes - est attribué à l'effet du courant de cycle du macrocycle [14] encore qu'il soit possible d'y voir également une manifestation de l'influence du métal.

Les caractéristiques RMN des indioleporphyrines PorInR(Ar) sont rassemblées dans le tableau 2 (à des fins de comparaison figurent également celles de leurs précurseurs PorInCl).

L'examen comparatif des spectres observés pour les deux séries de composés PorInCl et PorInR(Ar) montre que la position et la morphologie des signaux de résonance des protons des macrocycles porphyriniques sont très voisines. Une seule différence nous paraît digne d'être signalée : à température ambiante, et pour les produits TPPInR(Ar), on observe - dans la plupart des cas - la coalescence des signaux des huit protons situés en ortho de la liaison C<sub>MÉSO</sub> - phényle, ce qui traduit la libre rotation des cycles benzéniques autour de cette liaison.

Quel que soit le reste hydrocarboné présent, les protons du groupe R ou Ar subissent un très net blindage, particulièrement marqué dans le cas de OEPInCH<sub>3</sub> et dans celui de OEPInC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, les protons mé-

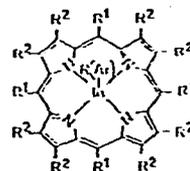


Tableau 2 : Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{PorInR(Ar)}$  :

Composés	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R(Ar)}$	Protons de $\text{R}^1$		Protons de $\text{R}^2$		Protons de $\text{R(Ar)}$	
				m/1	$\delta$	m/1	$\delta$	m/1	$\delta$
I OEPInCl	H	$\text{C}_2\text{H}_5$		s/4	10,34	t/24 q/16	1,96 4,16		
I <sub>1</sub> OEPInCH <sub>3</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	CH <sub>3</sub>	s/4	10,19	t/24 q/16	1,92 4,14	s/3	- 5,54
I <sub>2</sub> OEPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	s/4	10,18	t/24 q/16	1,91 4,14	t/3 q/2	- 2,84 - 4,65
I <sub>3</sub> OEPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s/4	10,18	t/24 q/16	1,91 4,14	d/6 h/1	- 2,85 - 4,13
I <sub>4</sub> OEPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	s/4	10,17	t/24 q/16	1,91 4,14	t/3 m/2 m/2 t/2	- 0,61 - 1,63 - 2,60 - 4,68
I <sub>5</sub> OEPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s/4	10,17	t/24 q/16	1,90 4,15	s/9	- 3,05
I <sub>6</sub> OEPInCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s/4	10,34	t/24 q/16	1,93 4,15	o m/2 m/3 d/1 d/1	5,63 6,46 7,12 1,75
*I <sub>7</sub> OEPInC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s/4	10,37	t/24 q/16	1,82 3,97	o m/2 m/3	5,53 5,96
I <sub>8</sub> OEPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s/4	10,21	t/24 q/16	1,91 4,14	o d/2 m t/2 p t/1	2,71 5,51 5,64
II TPPInCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		m/12 o m/4 m/4	7,76 8,08 8,33	s/8	9,06		
II <sub>1</sub> TPPInCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	m/12 o m/4 m/4	7,76 8,11 8,31	s/8	8,95	s/3	- 5,14
II <sub>2</sub> TPPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	m/12 o m/4 m/4	7,76 8,12 8,29	s/8	8,94	t/3 q/2	- 2,53 - 4,27
II <sub>3</sub> TPPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	m/12 o m/8	7,76 8,06	s/8	8,96	d/6 h/1	- 2,54 - 3,67
II <sub>4</sub> TPPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	m/12 o m/8	7,77 8,25	s/8	8,95	t/3 m/2 m/2 t/2	- 0,48 - 1,52 - 2,24 - 4,25
II <sub>5</sub> TPPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	m/12 o m/8	7,76 8,17	s/8	8,95	s/9	- 2,72
II <sub>6</sub> TPPInCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m/12 o m/4 m/4	7,75 8,13 8,31	s/8	8,97	om/2 m/3 d/1 d/1	5,80 6,59 2,40 2,07
*II <sub>7</sub> TPPInC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m/12 o m/8	7,45 8,06	s/8	9,04	om/2 m/3	5,63 6,13
II <sub>8</sub> TPPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m/12 o m/8	7,76 8,14	s/8	8,97	o d/2 m t/2 p t/1	2,97 5,76 6,02

\*Les spectres des composés I<sub>7</sub> et II<sub>7</sub> ont été relevés dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ceux des autres produits l'ont été dans CDCl<sub>3</sub>.

s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet ; h = heptuplet ; m = multiplet ; M = massif.

$\delta$  est exprimé en ppm par rapport à la raie du TMS.

thyliques résonnant alors respectivement à - 5,54 et - 3,05 ppm. L'amplitude de la variation de glissement chimique est tout à fait inhabituelle et elle nous paraît attribuable à la plus ou moins grande proximité des protons de l'atome métallique. Pour  $\text{PorInCH}_2\text{CH}_3$  et de même que ce qui est observé pour des rhodio et iridio alkylporphyrines [13], il y a inversion des positions respectives des signaux des protons méthyléniques et méthyliques. Cette particularité permet d'ailleurs d'attribuer - avec une très haute probabilité - les signaux des divers protons du groupe *n*-butyle. Quant aux protons du groupe phényle lié à l'indium, ils donnent un doublet et deux triplets d'intensités 2, 2, 1 attribuables respectivement aux protons ortho, méta, para ; on est donc amené à conclure que dans le complexe  $\text{PorInC}_6\text{H}_5$ , l'axe propre d'ordre 4 de  $\text{PorIn}$  est conservé. Pour les complexes  $\text{PorInCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ , les protons éthyléniques du groupe styryle présentent une constante de couplage de 20 Hz : la configuration est donc très vraisemblablement *trans*.

Les résultats apportés par la spectroscopie de RMN confirment ceux fournis par la spectrométrie de masse et tant par eux-mêmes que par référence à ce qui a été observé pour les complexes  $\text{PorMeR}$  on peut en déduire que le reste carboné R ou Ar est lié au métal.

### *Spectroscopie IR*

Les études précédentes permettent de conclure à l'existence d'une liaison indium-carbone dans les complexes  $\text{PorInR(Ar)}$ . Or, une telle liaison a déjà été signalée pour certains dérivés de l'indium : trialkylindium  $\text{InR}_3$  [15], triphénylindium  $\text{In(C}_6\text{H}_5)_3$  [16], iodoalkylindium  $\text{RInI}_2$  [17], cation  $\text{R}_2\text{In}^+$  [18] et il paraissait intéressant de rechercher si la présence du macrocycle porphyrinique apportait des modifications à la fréquence du vibreur In-C.

Le tableau 3 groupe en parallèle les caractéristiques indiquées par la littérature pour des vibrations de valence indium-carbone dans le cas d'alkyl(aryl)indium et les positions des pics observés dans le même domaine de longueur d'onde pour quelques composés  $\text{PorInR(Ar)}$ .

Ces derniers présentent vers  $500\text{ cm}^{-1}$  une absorption (absente du spectre des complexes  $\text{PorInCl}$ ) qui, par référence aux valeurs signalées par la littérature pour des alkyl(aryl)indium, est raisonnablement attribuable à une vibration  $\nu_{\text{In-C}}$  : l'examen comparatif des caractéristiques observées incite à en déduire que le ligand porphyrinique a un léger effet bathochrome. Faute de données relatives aux composés  $\text{InR}_3$  pour lesquels  $\text{R} = \text{CH(CH}_3)_2$ ,  $\text{C(CH}_3)_3$ ,  $\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$  et  $\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$ , il est difficile de dé-

**Tableau 3** : Vibrations de valence indium-carbone des composés PorInR(Ar).

R(Ar)	$\nu_{\text{In-C}} (\text{cm}^{-1})$					
	Relatives aux composés PorInR(Ar)			Données de la littérature		Réf.
CH <sub>3</sub>	I <sub>1</sub>	OEP	490 F	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	500	15
	II <sub>1</sub>	TPP	500 F	CH <sub>3</sub> InI <sub>2</sub>	555 F	17
				(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> In <sup>⊕</sup>	503 - 500	18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I <sub>2</sub>	OEP	470 M	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> InI <sub>2</sub>	484 F	17
	II <sub>2</sub>	TPP	485 M	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> In <sup>⊕</sup>	525 - 522	18
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	OEP	485 M			
	II <sub>3</sub>	TPP	480 f			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>	OEP	570 - 490 L	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> InI <sub>2</sub>	576 F	17
	II <sub>4</sub>	TPP	570 - 490 M		482 M	
CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I <sub>6</sub>	OEP	670 M			
	II <sub>6</sub>	TPP	680 M			
C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I <sub>7</sub>	OEP	550 f			
	II <sub>7</sub>	TPP	530 f			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I <sub>8</sub>	OEP	410 f	In(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	473 F	16
	II <sub>8</sub>	TPP	430 M		470 TF	

F : forte ; M : moyenne ; f : faible ; L : large.

finir avec certitude les vibrations  $\nu_{\text{In-C}}$  pour les complexes correspondants PorInR, et les valeurs qui figurent au tableau 3 sont données à titre uniquement indicatif.

### *Spectroscopie UV - Visible*

Le tableau 4 rassemble les caractéristiques observées en spectroscopie électronique pour les complexes PorInR(Ar) et celles de leurs précurseurs, les porphyrines PorH<sub>2</sub>.

La plupart des alkyl(aryl)indio porphyrines présentent un spectre dit "normal". Par comparaison avec le spectre de chacune des porphyrines libres, la coordination au métal d'un reste alkyle ou aryle se traduit par :

**Tableau 4** : Caractéristiques dans l'UV et le visible des porphyrines  $\text{PorH}_2$  et des complexes  $\text{PorInR}(\text{Ar})$ .  
 (a) en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ , (b) en solution dans  $\text{CHCl}_3$  ;  
 concentration :  $10^{-5}$  M.  $\text{l}^{-1}$ .

Composés		Bande entre 300 et 400 nm	Bande de Soret	IV	III ou 8	II	I ou a
$\text{OEPH}_2$ (a) <sup>2</sup>	$\lambda$ (nm) $\epsilon \cdot 10^{-3}$		400 159	498 14,5	532 10,8	568 6,8	(596;622) (1,5;5,8)
I <sub>1</sub> $\text{OEPInCH}_3$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	354 49,0	428 247	515 2,5	554 17,2		588 8,9
I <sub>2</sub> $\text{OEPInC}_2\text{H}_5$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	365 58,5	435 145	520 2,4	558 17,7		592 6,4
I <sub>3</sub> $\text{OEPInCH}(\text{CH}_3)_2$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	372 88,8	439 96,8	525 3,4	564 17,8		595 5,3
I <sub>4</sub> $\text{OEPIn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	365 59,3	435 142	520 2,4	559 17,6		594 6,5
I <sub>5</sub> $\text{OEPInC}(\text{CH}_3)_3$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	377 95,3	443 61,4		565 13,6		594 3,6
I <sub>6</sub> $\text{OEPInCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	354 39,8	426 246	514 2,0	554 17,6		589 9,8
I <sub>7</sub> $\text{OEPInC}=\text{CC}_6\text{H}_5$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	345 30,7	415 426	508 2,5	547 20,0		584 18,0
I <sub>8</sub> $\text{OEPInC}_6\text{H}_5$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	354 45,1	424 264	512 2,8	551 18,3		587 9,6
$\text{TPPH}_2$ (a) <sup>2</sup>	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$		419 470	515 18,7	548 8,1	592 5,3	647 3,4
II <sub>1</sub> $\text{TPPInCH}_3$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	343 34,2	439 470	538 4,0	578 15,5		623 14,6
II <sub>2</sub> $\text{TPPInC}_2\text{H}_5$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	355 36,5	445 293	545 3,2	584 11,7		628 13,8
II <sub>3</sub> $\text{TPPInCH}(\text{CH}_3)_2$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	383 66,7	451 203	550 3,7	590 11,7		636 15,1
II <sub>4</sub> $\text{TPPIn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	356 42,4	445 335	544 3,6	583 13,5		627 15,2
II <sub>5</sub> $\text{TPPInC}(\text{CH}_3)_3$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	393 100	453 136	551 3,8	592 9,8		639 136
II <sub>6</sub> $\text{TPPInCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (b)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	340 32,2	439 496	538 3,5	578 16,3		621 13,8
II <sub>7</sub> $\text{TPPInC}=\text{CC}_6\text{H}_5$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	322 23,1	432 323	528 3,7	568 21,1		610 12,0
II <sub>8</sub> $\text{TPPInC}_6\text{H}_5$ (a)	$\lambda$ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	343 36,2	439 531	535 3,4	577 16,8		619 14,9

- un déplacement bathochrome de la bande de Soret ( $20 < \Delta\lambda < 40$  nm) accompagné généralement d'un effet hypochrome parfois très intense (pour  $\text{TPPInC}(\text{CH}_3)_3$   $\Delta\epsilon_{\text{max}} = 330\ 000$ ),

- la présence d'une bande  $\alpha$  entre 620 et 640 nm lorsque Por = TPP et vers 590 nm lorsque Por = OEP ; par rapport à la bande I des porphyrines  $\text{PorH}_2$ , on note un effet hypochrome ( $\Delta\lambda \approx 20$  nm) et un effet hyperchrome ( $\Delta\epsilon = 12\ 000$ ),

- une évolution de la bande  $\beta$  dont la position est voisine de 580 nm pour Por = TPP et de 560 nm pour Por = OEP ( $\Delta\lambda = 30$  nm,  $\Delta\epsilon = 6\ 000$ ),

- l'apparition d'une bande vers 540 nm pour Por = TPP et 515 nm pour Por = OEP,

- enfin pour la plupart des complexes se manifeste une absorption entre 300 et 400 nm ; la bande est généralement peu intense sauf pour les composés  $\text{PorInC}(\text{CH}_3)_3$  et  $\text{PorInCH}(\text{CH}_3)_2$  : le spectre de ces complexes présente donc une morphologie analogue à celui d'une hyperporphyrine de type "p". L'apparition d'un tel spectre semble liée au caractère donneur des ligands coordonnés au métal puisque dans le cas des complexes  $\text{PorInCH}_3$  le spectre est "normal".

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse

*Obtention des composés  $\text{PorInR}(\text{Ar})$  : alkyl (ou phényl) [octaéthyl (ou tétraphényl) porphinato] indium (III).*

Les produits  $\text{PorInR}(\text{Ar})$  ont tous été préparés selon la même méthode : à 1,40 mM de  $\text{PorInCl}$  dans 500 ml de toluène (ou de benzène) anhydre, maintenus à 5 - 6°C sous argon, on ajoute, goutte à goutte et sous vive agitation, un excès (14 mM) de  $\text{R}(\text{Ar})\text{Li}$ , fraîchement préparé. L'évolution de la réaction est suivie par CCM sur alumine basique, (éluant : chloroforme-*n*-hexane 1/3). La transformation terminée, on ajoute doucement 100 ml d'eau à 5 - 6°C, élimine la phase aqueuse, puis lave à l'eau jusqu'à neutralité. La solution est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut résiduel est chromatographié sur colonne d'alumine basique à l'abri de la lumière (éluant : chloroforme).

Les caractéristiques des réactions et celles des produits obtenus sont regroupées dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Caractéristiques des réactions donnant naissance aux complexes  
PorInR(Ar) et résultats analytiques relatifs aux produits obtenus.

Composés	Solvant de recristallisation	Rendement (%)	Formule Moléculaire	Analyse (%)			
				C	H	N	In
I <sub>1</sub> OEPInCH <sub>3</sub>	B/F 3/1	67	C <sub>37</sub> H <sub>47</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 67,06 Tr. : 67,1	7,16 7,1	8,45 8,4	17,33 17,2
I <sub>2</sub> OEPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B/D 1/2	40	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 67,44 Tr. : 67,6	7,31 7,2	8,28 8,3	16,97 16,7
I <sub>3</sub> OEPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B/D 1/1	48	C <sub>39</sub> H <sub>51</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 67,81 Tr. : 67,8	7,46 7,3	8,11 8,1	16,62 16,4
I <sub>4</sub> OEPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	B	64	C <sub>40</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 68,17 Tr. : 68,3	7,59 7,6	7,95 8,0	16,29 16,0
I <sub>5</sub> OEPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B/D 1/2	45	C <sub>40</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 68,17 Tr. : 68,1	7,59 7,6	7,95 8,0	16,29 15,8
I <sub>6</sub> OEPInCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C/E 1/1	80	C <sub>44</sub> H <sub>51</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 70,39 Tr. : 70,5	6,86 6,7	7,46 7,5	15,29 14,7
I <sub>7</sub> OEPInC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C/E 2/1	69	C <sub>44</sub> H <sub>49</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 70,58 Tr. : 70,0	6,61 6,7	7,48 7,7	15,33 15,1
I <sub>8</sub> OEPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C	79	C <sub>42</sub> H <sub>49</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 69,20 Tr. : 70,1	6,83 6,9	7,73 7,8	15,84 15,4
II <sub>1</sub> TPPInCH <sub>3</sub>	A/D 5/1	91	C <sub>45</sub> H <sub>51</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 72,81 Tr. : 72,8	4,18 4,7	7,54 7,4	15,47 15,0
II <sub>2</sub> TPPInC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B/D 1/1	73	C <sub>46</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 73,03 Tr. : 73,0	4,41 4,5	7,40 7,0	15,16 15,0
II <sub>3</sub> TPPInCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B/D 1/1	62	C <sub>47</sub> H <sub>55</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 73,25 Tr. : 73,6	4,59 4,8	7,27 7,2	14,90 14,4
II <sub>4</sub> TPPIn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C/D 2/1	68	C <sub>48</sub> H <sub>57</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 73,47 Tr. : 74,1	4,76 4,9	7,14 6,8	14,63 14,2
II <sub>5</sub> TPPInC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C/E 4/3	68	C <sub>48</sub> H <sub>57</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 73,47 Tr. : 73,7	4,76 4,8	7,14 6,5	14,63 14,6
II <sub>6</sub> TPPInCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C/E 1/1	69	C <sub>52</sub> H <sub>55</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 75,18 Tr. : 75,4	4,26 4,3	6,74 6,7	13,82 13,3
II <sub>7</sub> TPPInC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C/E 1/1	70	C <sub>52</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 75,36 Tr. : 75,3	4,02 4,1	6,76 6,8	13,86 13,3
II <sub>8</sub> TPPInC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	B/E 3/1	94	C <sub>50</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> In	Calc. : 74,63 Tr. : 74,4	4,14 4,0	6,96 6,8	14,27 14,3

éluant : C pour les composés I<sub>7</sub> et II<sub>7</sub> ; A pour les autres.

A : chloroforme ; B : chlorure de méthylène ; C : benzène ; D : méthanol ;  
E : n-hexane ; F : éther de pétrole.

### Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus par bombardement électronique soit sur un appareil FINNIGAN 3300, soit sur un appareil FINNIGAN 4000. Les modalités opératoires étaient les suivantes :

- FINNIGAN 3300 : tension d'accélération : 70 à 35 eV ; courant d'ionisation : 0,4 mA ; température de source : 250°C à 400°C.
- FINNIGAN 4000 : tension d'accélération : 70 eV (à 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-8</sup> torr) ;

température de source 240°C ; courant de filament 0,15  $\mu$ A ; multiplificateur d'électrons : 1 600 V ; préamplificateur :  $10^{-7}$  Ampère par Volt.

#### R M N

Les spectres RMN ont été relevés sur un appareil JEOL FX 100. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 10 mg dissous dans 0,4 ml de chloroforme deutérié (ou de benzène hexadeutéié) contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

#### I R

Les spectres IR ont été obtenus soit à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER 325 soit à l'aide d'un appareil BECKMAN IR 4240 sur des dispersions à 1 - 1,5 % dans l'iodure de césium ou l'iodure de rubidium.

#### U V - Visible

L'appareil utilisé était un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A. Les spectres ont été obtenus à partir d'échantillons en solution chloroformique ou benzénique  $10^{-6}$  M.

#### Bibliographie

- 1 R. Guillard, P. Cocolios et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) C11 - C13.
- 2 J. W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage et D. Weck, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 745 (1971) 135.
- 3 M. Bhatti, W. Bhatti et E. Mast, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 133.
- 4 S. S. Eaton et G. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3660.
- 5 D. L. Lilien, H. G. Berger, D. P. Anderson et L. R. Bennet, *J. Nucl. Med.*, 14 (1973) 184.
- 6 J. D. Rain, E. Dassin, A. Eberlin, M. Boulard, C. Dresch et Y. Najean, *Actual. Hematol.*, 9 (1975) 183.
- 7 M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 439.
- 8 (a) D. Dolphin et A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 494.  
(b) D. A. Clarke, R. Grigg, A. W. Johnson et H. A. Pinnock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 309.

- (c) D. A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A. W. Johnson et H. A. Pinnock, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 881.
- 9 M. Momenteau, M. Fournier et M. Rougée, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 926.
- 10 (a) H. Ogoshi, J. I. Setsune, T. Omura et Z. I. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6461.  
(b) A. Takenaka, S. K. Syal, Y. Sasada, T. Omura, H. Ogoshi et Z. I. Yoshida, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 62.
- 11 (a) R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw et V. Viswanatha, *Tetrahedron Letters*, 4 (1976) 289.  
(b) A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha et T. J. King, *Tetrahedron Letters*, 36 (1976) 3189.  
(c) A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw et V. Viswanatha, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 227.
- 12 C. Cloutour, D. Lafargue, J. A. Richards et J. C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 157.
- 13 H. Ogoshi, J. I. Setsune et Z. I. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 317.
- 14 C. Riche, M. Guedard et A. Gaudemer, *J. Chem. Research (M)*, (1978) 0548.
- 15 J. R. Hill, L. A. Woodward et E. A. V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 16 A. T. T. Hsieh, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 293.
- 17 M. J. S. Gynane et I. J. Worrall, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 329.
- 18 H. Olapinski, J. Weidlein et H. D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 193.