

REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DICHLOROSTANNYL ET -GERMYL PORPHYRINES: ETUDE DU MECANISME PRIMAIRE

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

Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S. Université de Bordeaux I, 33405 - Talence (France)

(Reçu le 14 mai 1978)

Summary

The mechanism of the primary steps of reactions between Grignard reagents and dichloroporphyrin-germanium or -tin compounds are investigated. It appears that a correlation exists between this mechanism and the reluctance toward alkylation of many of these complexes.

The experimental results show that when alkylation does not occur on the metal, the primary attack is at the macrocyclic group which is reduced, through the intermediate formation of a free radical species. The unpaired electron is delocalized on the ring but can possibly be found on the metal. The free radical species is not formed after alkylation but before.

These results are tentatively rationalized by the two following hypothesis: (1) alkylation on the metal involves a more or less concerted process, and via attack on the macrocyclic group forms an intermediate radical anion. This process should be favoured in the case of tin as a consequence of the greater ease of reduction of porphyrins; (2) both reactions involve a radical anion intermediate, then a free radical which is attacked by the Grignard reagent gives alkylation either on the metal atom or on the macrocyclic group.

Résumé

Le mécanisme des réactions primaires d'un organomagnésien sur des porphyrines stanniques ou germaniées dichlorées a été étudié, et relié aux difficultés rencontrées au cours des tentatives d'alkylation sur le métal de ce type de composés.

L'expérience montre que, lorsque l'alkylation ne s'effectue pas sur le métal, l'attaque a lieu sur le macrocycle avec saturation de celui-ci, et formation intermédiaire d'une espèce radicalaire. L'électron célibataire est délocalisé sur le cycle mais avec cependant une certaine probabilité de présence sur le métal. L'espèce radicalaire est formée avant l'alkylation qui ne semble pas elle-même radicalaire.

A partir de ces résultats, plusieurs hypothèses de mécanismes peuvent être proposées: (1) l'alkylation s'effectuerait selon un mécanisme plus ou moins con-

certé, et l'attaque sur le cycle par l'intermédiaire d'un radical anion, processus très favorisé dans le cas de l'étain du fait du potentiel de réduction particulièrement bas des porphyrines stanniques; ou bien (2) l'ensemble des réactions passerait par l'intermédiaire d'un radical anion puis d'un radical sur lequel l'attaque par le magnésien conduirait à l'alkylation soit sur le métal, soit sur le macrocycle.

Introduction

Bien que les porphyrines et phthalocyanines du Groupe IV (Si, Ge, Sn, Pb) aient été largement étudiées [1], on ne relève dans la littérature qu'un nombre restreint d'exemples de dérivés alkylés sur le métal. Pour les phthalocyanines, il faut noter quelques exemples de synthèse directe à partir d'alkyltrichlorosilanes [2], et pour les porphyrines, quelques composés dialkylés du germanium rapportés par Kenney [3,4].

Nous avons récemment décrit [5], à côté de quelques nouvelles porphyrines du germanium dialkylées sur le métal, la préparation de la première porphyrine stannique du même type.

Cependant, la méthode conventionnelle que nous avons utilisée (réactif de Grignard sur porphyrine métallique dichlorée) s'est avérée très loin d'être générale puisque peu de résultats positifs ont été enregistrés dans le cas de la mésotétraphényl porphyrine:



(M = Sn, R = Me₃SiCH₂, Et (produit impur); M = Ge, R = Me₃SiCH₂, Et, Pr, Bu, i-Bu, i-Pr)

Par contre, des échecs ont été enregistrés avec M = Sn et R = Pr, Bu, i-Pr, s-Bu et avec M = Ge et R = s-Bu, t-Bu.

On peut constater que l'alkylation semble bien plus facile avec le germanium qu'avec l'étain, avec cependant deux remarques: (1) avec i-PrMgX, il est nécessaire de conduire l'alkylation à des températures inférieures à la température ordinaire [5], alors que toutes les autres peuvent être réalisées par chauffage du milieu réactionnel au reflux du THF; (2) Par contre, si l'alkylation a finalement pu être menée à bien dans le cas précédent, nous n'avons pas encore trouvé de conditions expérimentales conduisant au même résultat avec s-BuMgX qui pourtant présente la même classe fonctionnelle que le précédent, ce qui paraît a priori surprenant.

Dans les cas où l'alkylation sur le métal n'intervient pas, d'autres réactions se produisent: le produit de départ n'est pas récupéré et la chromatographie sur couches minces montre la formation de très nombreux composés.

Nous avons donc décidé de poursuivre nos investigations dans ce domaine afin de connaître le mode d'action général des réactifs de Grignard sur les porphyrines germaniées et stanniques et de déterminer ainsi les causes des nombreux échecs que nous avons enregistrés.

Résultats et discussion

I. Réactions entre *TPPSnCl₂* et *EtMgBr*

Nous avons choisi cette réaction dans la mesure où, dans les conditions habi-

tuelles, (30 min reflux du THF), l'alkylation sur le métal ne s'effectue pas et où, d'autre part, il est facile d'éliminer toute trace de dérivé halogéné (ici EtBr) de la solution magnésienne (nous verrons l'importance de ce détail plus bas).

Cette première étude nous a permis d'enregistrer les résultats suivants: (1) la CPV des gaz surnageant le mélange réactionnel montre la formation d'éthane, d'éthylène et de butane (85/13/1); (2) si la réaction est conduite dans la cavité d'un spectromètre RPE, on observe l'apparition immédiate d'un signal persistant très intense et sans structure hyperfine (g 2.0016); (3) le produit brut de la réaction est chromatographié (CCM préparative: gel de silice, éluant: CHCl_3) et l'ensemble porphyrinique passé en spectrométrie de masse. On observe alors, au delà du pic de base TPPSn , la perte régulière de fragments éthyles. Leur nombre (au minimum 4) indique qu'ils ne peuvent être liés qu'au macrocycle. Ceci est d'ailleurs un cas général: chaque fois qu'un échec est enregistré, le même résultat est constaté. De plus, il faut également remarquer que le fait de récupérer des fragments éthyles complets montre que le macrocycle s'est saturé (dans le cas contraire on aurait assisté à des coupures de type benzylique, et donc obtenu des fragments méthyles [6]) *; (3) le spectre RMN confirme la saturation du macrocycle dans la mesure où la majorité des protons pyrroles a disparu, de même que la séparation des protons *ortho*, *mé*ta, *para* des groupes phényles. Il n'existe d'ailleurs aucun signal au-dessus du TMS (caractéristique d'une porphyrine stannique ou germaniée alkylée), mais un massif non structuré entre 0 et 2 ppm.

Ces expériences montrent que: lorsque l'alkylation sur le métal n'intervient pas, l'attaque s'effectue sur le macrocycle avec saturation de celui-ci et un intermédiaire radicalaire à durée de vie non négligeable semble se former comme le montrent la RPE et la nature des produits gazeux obtenus.

Il nous a paru intéressant de préciser la nature de cette espèce radicalaire. En effet, il importait de savoir si l'électron non apparié était centré sur le métal ou délocalisé sur le cycle.

Une des caractéristiques des radicaux centrés sur l'étain consiste dans la présence des signaux satellites dus au couplage avec les isotopes 117 et 119 de l'étain [7]. Or, ici, et malgré une recherche systématique, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence de tels signaux. Il apparaît donc que l'électron n'est pas uniquement centré sur l'étain mais délocalisé

II. Problème de l'origine de l'espèce radicalaire. Stabilité des composés alkylés

On sait que les porphyrines du germanium et de l'étain, ainsi que des phthalocyanines du silicium alkylées sur le métal subissent très facilement la photolyse, même avec de la lumière rouge, ce qui traduit une faiblesse inhabituelle des liaisons métal-carbone [5,2d]. On pouvait donc se demander si l'espèce radicalaire observée était formée après l'établissement de la liaison métal-carbone, du fait de la faiblesse de celle-ci, ou avant du fait de l'intervention d'une réaction radicalaire concurrente de l'alkylation.

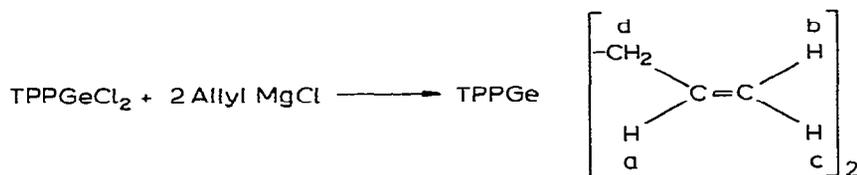
Nous avons déjà précisé que nos réactions ont été effectuées dans le noir, il ne

* Il faut signaler que dans certains cas, le spectre de masse de la fraction porphyrinique montre un pic pouvant correspondre à TPPMg . Il pourrait s'agir d'une demétallation partielle provenant non plus de l'attaque du magnésien sur la liaison métal-chlore, mais plutôt sur les liaisons métal-azote.

L'étude de ce processus est actuellement poursuivie, en particulier avec d'autres organométalliques avec lesquels il semble que ce processus soit prépondérant.

s'agissait donc pas d'une photolyse. Par contre, l'hypothèse d'une thermolyse n'était pas à rejeter a priori. Afin de tester cette possibilité, nous avons chauffé les composés alkylés les plus fragiles que nous possédions à différentes températures. Comme l'indique le Tableau 1, par exemple avec TPPGe-i-Pr₂, même dans des conditions où l'alkylation effectue le cycle, (80°C, 1 h), le produit dialkylé est récupéré inchangé.

De plus, au vu des résultats que nous avons obtenus, il semblait exister une corrélation entre la stabilité des radicaux carbonés et les échecs enregistrés lors de la préparation des porphyrines alkylées (encore que le radical Me₃SiCH₂ soit stable [14]). Or, ceci est entièrement infirmé par le fait que nous avons réussi à obtenir la fixation de deux groupes allyles sur la gerymyle tétraphényl porphyrine selon:



(RMN, en ppm, CH₂ doublet à -5.88; CH=CH₂: (a) 0.14; (b) 1.02; (c) 2.26; J_{ad} 8 Hz, J_{ab} 17 Hz, J_{ac} 10 Hz, J_{bc} ≈ 3 Hz; valeurs obtenues par découplage du CH₂ du groupe allyle).

Il apparaît donc que l'espèce radicalaire se forme avant l'alkylation sur le métal.

Le problème est donc maintenant de savoir si c'est l'alkylation elle-même qui passe par l'intermédiaire d'un radical ou bien si seule la réaction secondaire d'attaque du cycle est radicalaire.

III. Réaction du bromure d'hexényl magnésium avec TPPGeCl₂

Nous avons fait appel à ce réactif classique des études de réactions radicalaires en supposant que, du fait de l'apparente durée de vie des radicaux, l'alkylation (si celle-ci est radicalaire) serait moins rapide que la cyclisation des radicaux hexényles.

En fait, l'expérience montre que la réaction conduit à TPPGe(hexényl)₂ sans

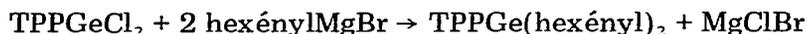
TABLEAU 1

ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DE DIVERSES TPPMR₂ (TMS, δ = 0 ppm)

Composé	T(°C)	t(h)	Conditions	Remarques
TPPGe-i-Pr ₂	60	3	5.1 × 10 ⁻³ mol l ⁻¹ , C ₆ H ₆	Inchangé
TPPGe-i-Pr ₂	80	1	5.1 × 10 ⁻³ mol l ⁻¹ , C ₆ H ₆	Inchangé
TPPGe-i-Pr ₂	60	3	5.1 × 10 ⁻³ mol l ⁻¹ , C ₆ H ₆ + i-PrBr	Légère décroissance du signal i-Pr en RMN
TPPSn(CH ₂ SiMe ₃) ₂	120	3	tube RMN scellé (C ₆ D ₆)	Oxydation jusqu'à complète absorption de l'oxygène du solvant puis inchangé ^a

^a L'expérience ayant été conduite dans du benzène hexadeutéié, celui-ci n'a pas été dégazé avant usage.

trace apparente de $\text{TPPGe}(\text{méthyl cyclopentyl})_2$:



Le spectre RMN du produit obtenu montrant la parfaite séparation des signaux du groupe hexényle, est reproduit sur la Fig. 1.

Il ne semble donc pas que l'alkylation sur le métal passe par un radical libre ou bien que la réaction soit bien plus rapide que la vitesse de cyclisation ce qui semble improbable.

Il est intéressant de signaler que le dérivé $\text{TPPGe}(\text{hexényl})_2$ est récupéré inchangé après un chauffage à 80°C pendant 4 h, ce qui montre une fois encore, que le composé alkylé, une fois formé est stable.

IV. Schéma de la réaction, mécanisme proposé

Compte tenu des faits expérimentaux précédents, nous sommes tentés pour l'instant de nous arrêter aux schémas réactionnels représentés sur le Schéma 1.

1ère hypothèse: (1) L'alkylation s'effectuerait par un processus plus ou moins concerté avec peut-être un développement important de la liaison Cl—Mg (les calculs [13] montrent que le chlore présente une charge négative importante). En effet, il semble très improbable que le métal augmente encore son nombre de coordination pour conduire, à des intermédiaires heptacoordinés [8] comme ceux auxquels il devrait conduire par l'attaque d'un anion libre.

D'autre part, le milieu n'est pas suffisamment dissociant pour provoquer l'ionisation de la liaison métal—chlore et le passage par un ion Ge^+ ou Sn^+ .

(2) L'attaque sur le macrocycle proviendrait du passage par un radical anion. Ceci expliquerait parfaitement les différences observées entre les cas du germanium et de l'étain: on sait que les porphyrines stanniques possèdent le potentiel de demi-réduction le plus bas connu pour des métalloporphyrines [9]. Ceci implique que la LUMO soit très basse en énergie donc accepte très facilement un

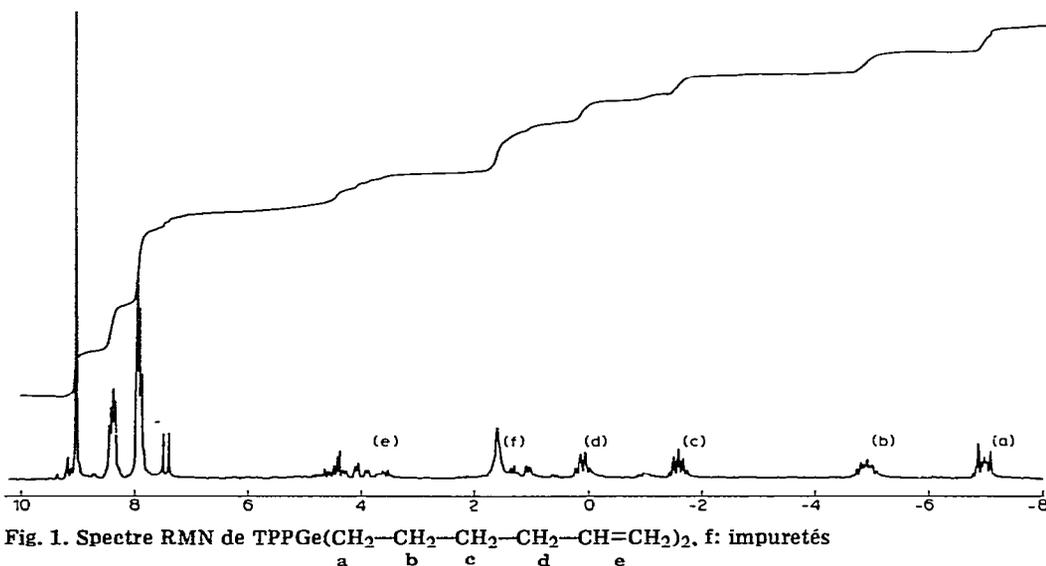
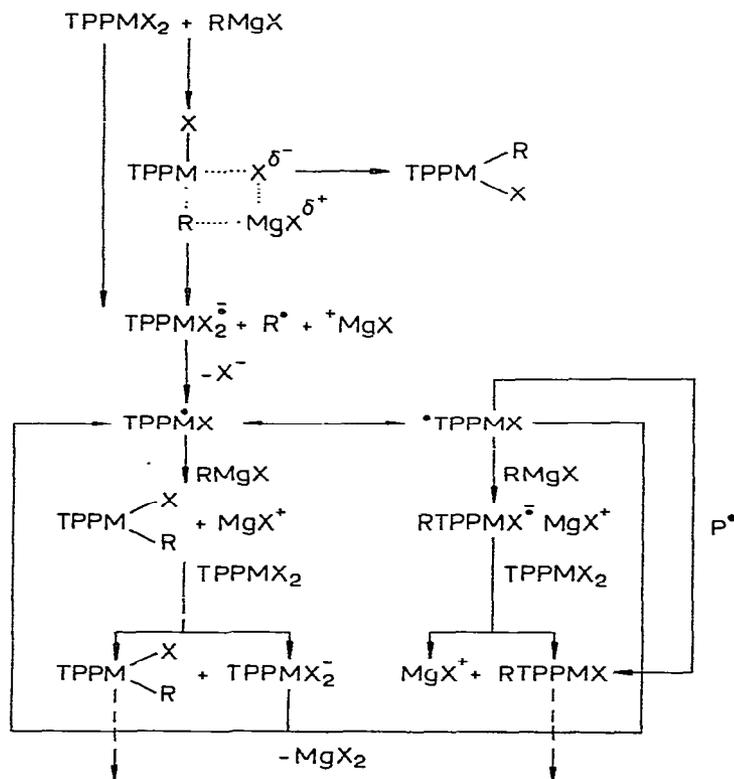


Fig. 1. Spectre RMN de $\text{TPPGe}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$. f: impuretés

SCHEMA 1. Schéma réactionnel proposé.



électron supplémentaire. Dans ce cas, après expulsion de l'anion Cl⁻, il resterait un électron délocalisé sur la porphyrine susceptible de se coupler avec le radical carboné formé initialement.

L'orientation vers l'un ou l'autre des processus pourrait avoir une double origine: stérique (difficulté à donner un mécanisme concerté dans un espace très restreint *) et électronique (facilité de don d'un électron de la part du magnésien vers un macrocycle plus ou moins accepteur en fonction du métal central).

2ème hypothèse: Une autre voie possible impliquerait le passage obligatoire par un radical anion. La compétition pour l'alkylation interviendrait alors au niveau de l'attaque du magnésien sur le radical intermédiaire suivi du transfert de l'électron vers une autre molécule de TPPMCl₂. Il nous semble cependant que cette suite explique moins bien les différences observées entre germanium et étain.

Il est certain que tous les problèmes ne sont pas résolus et en particulier le mode de stabilisation final après couplage des radicaux porphyrines et alkyles. Il

* Il est intéressant de noter à ce sujet que dans les dialkyl geryl et stannyl porphyrines les signaux RMN du groupe de protons du premier atome de carbone lié au métal ne présentent pas la multiplicité attendue. Un exemple caractéristique peut être relevé sur le spectre de la Fig. 1 dans lequel le premier CH₂ du groupe hexényle ne donne pas un triplet mais un massif plus compliqué. Ce phénomène a été attribué [2d] à une inéquivalence des protons due à un blocage conformationnel de la chaîne provoqué par l'encombrement stérique autour du métal.

semble cependant, que le schéma réactionnel que nous proposons explique la majorité des faits expérimentaux que nous avons observés.

Partie expérimentale

Les mesures RMN ont été effectuées avec un appareil Perkin—Elmer R12 et un Brucker WH90 (F.T. 90 MHz), celles de masse avec un spectromètre AEI (MS 12), celles de RPE avec un appareil Varian E4, la CPV a été effectuée avec un Intersmat IGC 120 FL, colonnes en série de 25% (AgNO_3 /triéthylèneglycol) Chromosorb P non acide 100—120 mesh (l 6 m, $1/8''$) et de 10% Carbowax 400 sur Chromosorb G AW, DMCS (l 2 m, $1/8''$).

La tétraphénylporphyrine (TPP) et les TPPSnCl_2 et TPPGeCl_2 ont été synthétisées par des méthodes conventionnelles [10—12].

Réactions avec RMgX

Toutes les réactions ont été effectuées dans le noir, sous atmosphère d'argon. Les solvants sont distillés sur hydrure immédiatement avant leur usage. Toutes les expériences sont menées dans un appareil spécialement conçu pour que toutes les opérations (addition, hydrolyse, extraction, séchage, évaporation des solvants) puissent s'effectuer à l'abri de l'air.

A l'état solide, les composés sont bien moins sensibles à l'action de l'oxygène qu'en solution; ainsi, après séchage et éventuellement recristallisation (chloroforme/pentane) ils peuvent être manipulés plus aisément et la détermination de leurs caractéristiques physicochimiques effectuée.

D'une manière générale, tous les composés dialkylés obtenus sont souillés de traces de solvant d'inclusion impossibles à éliminer totalement sans dégradation de la molécule de porphyrine. L'identification est donc effectuée par physicochimie et surtout par RMN et intégration des signaux correspondants. Les valeurs des déplacements chimiques observés sont rassemblées dans le Tableau 2.

Cas général

A une solution (suspension) de porphyrine métallique dichlorée (500 mg)

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN δ (ppm) DES PROTONS DES GROUPES ALKYLES LIÉS AU METAL (TPPMR_2) (TMS b = 0 ppm)

M	R	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e
Ge	Et	-6.66	-4.28			
Ge	Pr	-6.64	-4.59	-1.72		
Ge	i-Pr	-7.08	-4.42			
Ge	Bu	-6.55	-4.59	-1.42	-0.77	
Ge	i-Bu	-6.77	-4.77	-2.19		
Ge	CH_2SiMe_3	-7.43		-2.55		
Ge	H α xényle	-6.94	-4.95	-1.63	0.05	3.45—4.65 (vinyl)
Ge	Allyl	-5.88	0.14	2.26 and 1.02		
Sn	CH_2SiMe_3	-8.02		-2.66		

(environ 0.7 mmol) dans 150 cm³ de benzène (Ge) ou 50 cm³ de THF (Sn) sont rajoutés à la seringue 12.5 mmol de magnésien dans le THF. Le mélange est ensuite soit porté au reflux (avec Ge: Et, Pr, Bu, Me₃SiCH₂, hexényle, allyle) durant 0.5 h, soit agité une nuit à température ordinaire (Sn: Me₃SiCH₂) ou deux heures à 0°C (Ge: i-Pr).

L'hydrolyse est effectuée à l'eau bouillie et la solution étherée d'extraction est séchée sur SO₄Na₂.

Essais de stabilité thermique

100 mg de porphyrine stannique ou germaniée dialkylée sont placés dans 80 cm³ de solvant dégazé (benzène, toluène, xylène) et chauffés durant la période indiquée (Tableau 1). Après évaporation du solvant, le composé récupéré est analysé par RMN.

RPE. Les mesures ont été effectuées avec appareil Varian E4 à température ordinaire. La porphyrine est placée dans du toluène dégazé et le magnésien (dans le THF) est rajouté à la seringue.

Bibliographie

- 1 J.C. Pommier, Review on silicon, germanium, tin and lead compounds, sous presse.
- 2 (a) A. Kane, Ph.D. Thesis. Dissertation Abstr. B, 30 (1970) 4045; (b) S. Douglass, Ph.D. Thesis. Dissertation Abstr. B, 36 (1975) 1207; (c) L.J. Velenyi, Ph.D. Thesis, Dissertation Abstr. B, 37 (1976) 2846; (d) J.N. Esposito, J.E. Lloyd and M.E. Kenney, Inorg. Chem., 5, (1966) 1979.
- 3 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2060.
- 4 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 1443.
- 5 C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.C. Pommier, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 157.
- 6 K.M. Smith, dans K.M. Smith (Réd.), Porphyrins and metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 381-397.
- 7 cf. M.F. Lappert and P.W. Lednor, Advan. Organometal. Chem., 14 (1976) 345.
- 8 P.C. Krueger et M.E. Kenney, J. Org. Chem., 28 (1963) 3379.
- 9 (a) J.H. Fuhrhop, K.M. Kadish et D.G. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5140; (b) R.H. Felton et H. Linschitz, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 1113.
- 10 P. Rothermund et A.R. Menotti, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 1808.
- 11 G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, J. Chem. Soc., Perkin I, (1975) 1401.
- 12 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 1443.
- 13 (a) M. Gouterman, F.P. Schwarz, P.D. Smith et D. Dolphin, J. Chem. Phys., 59 (1973) 676; (b) A.M. Schaffer et M. Gouterman, Theoret. Chim. Acta, 18 (1970) 1.
- 14 J.W. Wilt et P. Aznavoorian, J. Org. Chem., 43 (1978) 1285.