

Preliminary communication

FERRIDOPORPHYRINES A LIAISON σ METAL—CARBONE: SYNTHÈSE, CARACTERISTIQUES ET ETUDE DE LA REACTION D'INSERTION DU DIOXYDE DE SOUFRE ENTRE LE FER ET LE GROUPE ALKYL

P. COCOLIOS, E. LAVIRON et R. GUILARD*

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse organométallique associé au C.N.R.S. (LA 33),
Faculté des Sciences "Gabriel", 6, Bd Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 14 novembre 1981)

Summary

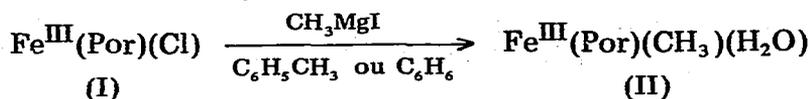
Iron(III) porphyrins containing a metal—carbon bond have been prepared, isolated and fully characterized. The insertion of sulphur dioxide into the bond between the iron atom and the alkyl group has been studied.

La synthèse de métalloporphyrines présentant une liaison σ métal—carbone a déjà fait l'objet d'un nombre important de travaux mais dans la série des porphyrines du fer seuls quelques représentants alkyl (ou phényl) ferriporphyriniques ont été préparés au départ du fer(III) [1—4]. Très récemment, Brault et al. [5] ont mis en évidence par des expériences de radiolyse pulsée la formation transitoire de complexes σ par couplage de radicaux méthyl et de la ferodeutéroporphyrine; par ailleurs, Lexa et al. [6] ont caractérisé in situ une série d'alkylferriporphyrines obtenues par réaction de porphyrines du fer(I), générées par voie électrochimique, avec des halogénures d'alkyle. Dans cette note, nous décrivons un mode synthétique qui permet l'isolement de ferriporphyrines à liaison σ fer—méthyle et nous donnons leurs caractéristiques analytiques et spectroscopiques; nous rapportons également le premier exemple de réaction d'insertion au niveau d'une liaison fer—carbone en série métalloporphyrinique.

Porphyrines à liaison σ fer—carbone

Les produits recherchés ont été obtenus par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les ferriporphyrines Fe(Por)(Cl) (I) avec Por = OEP, TPP, TmMePP et TpMePP*.

* OEP = octaethylporphinato; TPP = tetraphénylporphinato; TmMePP = tetra-*mé*ta-tolylporphinato; TpMePP = tétra-*para*-tolylporphinato.



Les caractéristiques des réactions et celles des produits obtenus sont regroupées dans le Tableau 1: sur ce même tableau figurent également quelques données spectroscopiques et électrochimiques remarquables de ces complexes.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES REACTIONS CONDUISANT AUX COMPLEXES $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Por})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (II), DONNEES SPECTROSCOPIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Composés, Por (Formule brute) ^a	Rdt. (%) (solvant de recrist.) ^b	RMN (δ , ppm) ^c	UV-visible λ (nm) ($\epsilon \times 10^{-3}$) (solvant: C_6H_6)	$E^{\circ}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}})^d$ (V vs. ECS)	$E^{\circ}(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$ (V vs. ECS)
IIa, OEP ($\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{OFe}$)	53 (A/C 1/2)	+2.4	377e ^e	-1.23	-1.00
		-2.1 (CH ₂)	392 (220)		
		-2.3 (CH ₃)	517e		
		+3.3 (H-més _o)	553 (32.3)		
IIb, TPP ($\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OFe}$)	39 (A/C 2/1)	-19.2	(H-pyrr) 390e	-1.04	-0.78
		+5.3	413 (123)		
		+4.3 (C ₆ H ₅)	518 (9.2)		
		+3.6	546e		
		+2.3			
IIc, TmMePP ($\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{OFe}$)	43 (B/C 1/2)	-18.9	(H-pyrr) 390e	-1.10	-0.84
		+5.2	415 (148)		
		+4.3 (C ₆ H ₄)	514 (12.1)		
		+3.5	546e		
		+2.2			
		+0.7 (m-CH ₃)			
IId, TpMePP ($\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{OFe}$)	60 (B/C 2/1)	-19.0	(H-pyrr) 390e	-1.06	-0.75
		+4.1	414 (147)		
		+3.5 (C ₆ H ₄)	518 (10.7)		
		+2.3	546e		
		+0.3 (p-CH ₃)			

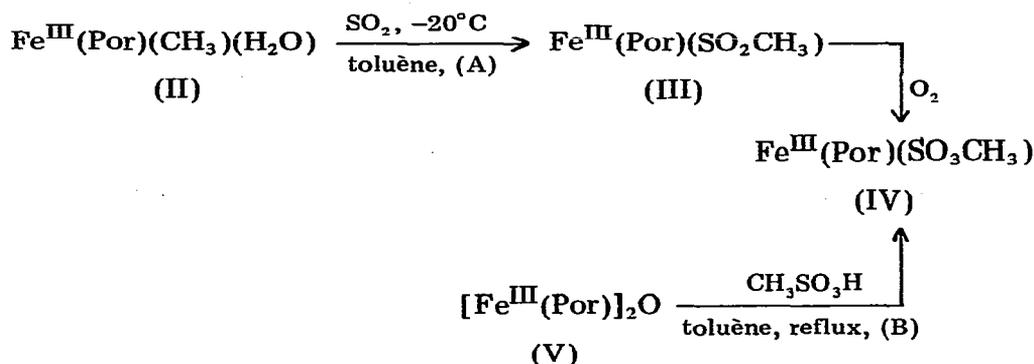
^a Analyses (C, H, N, Fe) en accord avec la formule moléculaire à $\pm 0.5\%$. ^b A = benzène, B = toluène, C = n-heptane. ^c Spectres relevés à 21 °C dans le C_6D_6 ; référence TMS. ^d Voltammétrie cyclique réalisée sur électrode de Pt dans le DMF (8×10^{-4} M de composé II) en présence de TBAPF₆ (0.1 M). ^e e: épaulement.

Les résultats analytiques conduisent à leur attribuer la formule générale $\text{Fe}(\text{Por})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$; en spectrométrie de masse le pic moléculaire est peu intense (5%) mais l'ion $(M - \text{H}_2\text{O})^{+}$ est plus abondant et le pic parent correspond toujours à $(M - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3)^{+}$. Dans le domaine de la RMN ¹H les protons pyrroliques de IIb, IIc et IId résonnent vers -19 ppm et de tels déplacements chimiques sont généralement observés pour les complexes ferriques à bas spin [7]. L'état d'oxydation du métal est également confirmé par voltammétrie sur électrode tournante de platine; en effet, les E° observés pour les couples $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{CH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CH}_3$ sont en accord avec les résultats signalés par Lexa [6] (les légères différences de potentiel observées peuvent être attribuées à la nature de l'électrolyte utilisé). En infrarouge dans la région

440–475 cm^{-1} ces complexes présentent une absorption qui peut être vraisemblablement attribuable à une vibration $\nu(\text{Fe}-\text{C})$. Ces données nous permettent de conclure que les dérivés préparés sont des complexes hexacoordinés du fer(III) à bas spin.

Insertion du dioxyde de soufre

L'action du dioxyde de soufre sur les méthylferriporphyrines $\text{Fe}(\text{Por})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (II) conduit aux sulfinates $\text{Fe}(\text{Por})(\text{SO}_2\text{CH}_3)$ (III). Cette transformation pratiquement quantitative est conduite en utilisant le toluène comme solvant réactionnel et en maintenant la température à -20°C . Comme ces sulfinates sont très sensibles à l'oxygène moléculaire, nous n'avons jusqu'alors pu les obtenir à l'état de pureté analytique et nous avons donc cherché à accéder aux éventuels produits d'oxydation. L'action de l'oxygène à température ambiante conduit effectivement aux complexes sulfonato $\text{Fe}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{CH}_3)$ stables (voie A, schéma 1).



SCHEMA 1

Les mêmes dérivés sulfonato (IV) ont été également obtenus par action de l'acide méthanesulfonique sur les complexes μ -oxo ferriporphyriniques correspondants (voie B, schéma 1).

Les caractéristiques des réactions correspondant aux méthodes A et B ainsi que les résultats spectroscopiques des sulfonates $\text{Fe}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{CH}_3)$ (IV) sont rassemblés sur le Tableau 2.

Les résultats analytiques et les données spectrales de masse conduisent à attribuer à ces complexes IV la formule $\text{Fe}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{CH}_3)$. Sur le spectre de masse le pic moléculaire est présent dans le cas du dérivé IVd mais le pic de base correspond toujours au fragment $[\text{M} - \text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{H}]^+$. Les données de RMN protonique sont celles normalement attendues pour un complexe pentacoordiné à haut spin [7]: en effet, les protons pyrroliques de IVb, IVc et IVd apparaissent entre 76–77 ppm tandis que dans le cas de IVa les signaux des protons méthyléniques et méthyliques des groupements éthyle sont observés respectivement à 47.2–42.1 ppm et à 6.7 ppm. Les résultats en spectroscopie UV-visible (bande de Soret située à 412–413 nm pour IVb, IVc et IVd) sont ceux normalement attendus pour les complexes ferriques à haut spin [8]. En

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES DES REACTIONS A ET B CONDUISANT AUX DERIVES $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{CH}_3)$ (IV) ET DONNEES SPECTROSCOPIQUES DE CES COMPOSES

Composés, Por (Formule brute)	Rdt. (%) (voie B) (solvant de rectist.) ^a	RMN (δ , ppm) ^b H ou CH_2CH_3 pyrroliques	IR (cm^{-1}) 900—1300 cm^{-1} (Csl)	UV-visible λ (nm) ($\epsilon \times 10^{-3}$) (solvant: C_6H_6)
IVa, OEP ($\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_3\text{SFe}$)	63 (B)	47.2	1299 1048	377 (88) 532 (8.2)
		42.1 (CH_2)	1200 994	391 (89) 574e
		6.7 (CH_3)	1158 ?	465e ^c 632 (4.4) 502 (8.0)
IVb, TPP ($\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_3\text{SFe}$)	53 (A/D 2/1)	77.0	1302 1046	343e 572 (2.9)
			1201 975	374e 649e
			1152 944	412 (115) 682 (2.2) 507 (11.2)
IVc, TmMePP ($\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_3\text{SFe}$)	30 (C)	76.2	1309 1046	343e 574 (2.7)
			1200 976	374e 652e
			1156 945	413 (117) 684 (2.4) 508 (11.4)
IVd, TpMePP ($\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_3\text{SFe}$)	40 (B/C 1/1)	76.9	1306 1046	343e 573 (2.9)
			1200 977	374e 652e
			1157 946	413 (114) 684 (2.2) 509 (11)

^a A = benzène, B = toluène, C = n-heptane, D = n-hexane. ^b Spectres relevés à 21° C dans le C_6D_6 ; référence TMS. ^c e: épaulement.

infrarouge dans la région 900—1300 cm^{-1} on observe un ensemble de six bandes qui doivent être liées à la présence du groupe sulfonate [9].

Nous étudions actuellement le mécanisme d'insertion du dioxyde de soufre et nous envisageons en particulier la possibilité de transformation du dérivé initial formé, vraisemblablement de type O-sulfinate, en dérivé S-sulfinate. Enfin des réactions d'insertion thermique ou photochimique d'autres molécules légères (CO, NO, CO_2 , ...) au niveau de la liaison σ fer-carbone sont également tentées.

Bibliographie

- 1 D.A. Clarke, R. Grigg et A.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 208.
- 2 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.
- 3 C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartalian et G. Lang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2948.
- 4 H. Ogoshi, H. Sugimoto et Z.I. Yoshida, *IXth Intern. Conf. Organometal. Chem.*, 1979, Dijon, France.
- 5 D. Brault et P. Neta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2705.
- 6 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, communication personnelle, à paraître dans *J. Amer. Chem. Soc.*
- 7 G.N. La Mar et F.A. Walker (Jensen), in D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Vol. IV, Academic Press, New York, 1979, p. 61—157.
- 8 D. Lexa, M. Momenteau et J. Mispelter, *Biochim. Biophys. Acta*, 338 (1974) 151.
- 9 P. Coccolios, P. Fournari, R. Guillard, C. Lecomte, J. Protas et J.C. Boubel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2081.