

Preliminary communication

**LIAISONS METAL—METAL EN SERIE PORPHYRINIQUE. PREMIERS
EXEMPLES D'INDIOPORPHYRINES A MOTIFS BI- OU TRI-NUCLEAIRES**

P. COCOLIOS, C. MOISE 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 11 décembre 1981)

Summary

The first examples of indium porphyrins containing a bi- or tri-nuclear framework are reported. Synthesis is realised by nucleophilic substitution of a metallate anion ^-MLn ($MLn = Co(CO)_4, CpMo(CO)_3, CpW(CO)_3, Mn(CO)_5$) or $^{2-}M'Ln$ ($M'Ln = Fe(CO)_4$) on a chloroindium(III) porphyrin. The structures of the products are established on the basis of 1H NMR and IR measurements.

Outre l'intérêt que revêt l'étude des métalloporphyrines pour l'approche de certains processus biologiques [1—6], leurs potentialités dans le domaine purement réactionnel a fait l'objet de nombreuses publications [7]. Ces travaux ont montré que les caractéristiques chimiques et physicochimiques pouvaient dépendre de la nature du macrocycle et de celle du métal coordinateur. De plus l'introduction dans la sphère de coordination d'un ou de plusieurs ligands axiaux permet d'exploiter la réactivité de ces liaisons métal—ligand et tout particulièrement lors de réactions d'insertion ou d'activation de petites molécules. Certains d'entre nous ont récemment décrit la synthèse de complexes à liaison indium—carbone et indium—soufre et étudié leur réactivité vis à vis de l'oxygène et du dioxyde de soufre [8,9]. L'association d'une métalloporphyrine avec un greffon métallique peut conduire de ce point de vue à des complexes présentant des propriétés originales; nous rapportons dans cette note les premiers exemples de liaisons hétéronucléaires entre une indioporphyrine et un métal de transition.

Par substitution nucléophile d'un anion metallate sur une chloroindioporphyrine de type I on accède aux complexes bimétalliques II.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES I, II, III ET IV

Composé	MLn ou M'Ln	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}); THF	RMN ^1H δ (ppm) ^a ; CDCl_3		Cp	UV-Visible λ_{max} (nm); CH_2Cl_2				
			$\beta(\text{CH}_3)$	$\alpha(\text{CH}_2)$		mésio-H	Soret	β	α	
I.										
IIa	$\text{Co}(\text{CO})_4$	2040 1990 1965	1.96 t ^b	4.16 q	10.34 s	408	540	578		
IIb	$\text{CpMo}(\text{CO})_3$	1970 1900 1880	1.92 t	4.16 q	10.30 s	367	432	551	586	
IIc	$\text{CpW}(\text{CO})_3$	1973 1892 1887	1.89 t	4.15 q ^c	10.22 s	372	446	563	593	2.65 s
IIId	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	2035 1960 (large)	1.89 t	4.15 q ^c	10.21 s	369	445	560	593	2.70 s
			1.90 t	4.13 q	10.34 s	376	447	560	592	
III			pyrr-H méso- C_5H_5							
			9.06 s	m p	7.76 M					
				o	8.08 M	425	562	601		
				o'	8.33 M					
IV	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	1950	8.57 s	o m p	7.70 M	384	441	595	642	
				o'	7.88 M					

^a Spectres référencés au TMS, relevés à 21° C pour les composés I à III et à 0° C pour IV. ^b s = singulet; t = triplet; q = quadruplet; M = massif. ^c Valeur moyenne; on observe en fait deux quadruplets ($\Delta\nu = 1$ Hz).



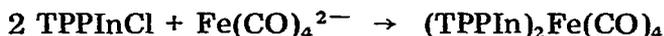
(I)

(II)

(MLn = Co(CO)₄, CpMo(CO)₃, CpW(CO)₃, Mn(CO)₅; OEP = octaéthylporphinato)

Les complexes sont isolés avec des rendements voisins de 40% après chromatographie sur colonne d'acide silicique suivie d'une recristallisation dans le mélange chlorure de méthylène/n-heptane. Ils se présentent sous forme de cristaux bleutés d'aspect métallique et sont stables à l'air. Le complexe IIa peut être obtenu à partir de l'anion cobaltate Co(CO)₄⁻ ou plus simplement à partir du dicobaltoctacarbonyle lui-même.

Par ailleurs, lorsque TPPInCl (TPP = tétraphénylporphinato), (III) est opposé au réactif de Collman Fe(CO)₄²⁻, on isole après purification le dérivé trinuécléaire IV, selon:



(III)

(IV)

Les analyses élémentaires de tous les complexes synthétisés sont satisfaisantes. Leurs caractéristiques spectroscopiques sont regroupées dans le Tableau 1.

Les données IR sont en accord avec les structures attendues; on observe en particulier pour IIa les trois absorptions dues à la symétrie locale de type C_{3v} de l'atome de cobalt. De même les spectres obtenus avec IIb, IIc et IId présentent la morphologie habituellement observée pour les complexes monosubstitués de géométrie analogue. Pour le dérivé IV, l'absorption unique des carbonyles terminaux suggère que les deux fragments métalporphyriniques occupent des positions apicales avec un enchainement linéaire indium—fer—indium.

L'examen des caractéristiques RMN apparaît également en bon accord avec les géométries proposées. Dans la série des complexes octaéthylporphyriniques la diastéréotopie des groupes méthyléniques induite par les substituants CpMo(CO)₃ et CpW(CO)₃ est remarquable. Cette diastéréotopie disparaît dans le cas des fragments symétriques tels que Co(CO)₄ et Mn(CO)₅. De plus, les signaux des anneaux cyclopentadiényles sont fortement blindés; ce déplacement à champ fort, déjà observé pour les dérivés alkylés ou thioalkylés de l'indium [8,9], est très vraisemblablement une résultante de l'effet donneur du métal et surtout du fort courant de cycle du ligand porphyrinique. Le spectre du complexe IV apparaît particulièrement simple à température ambiante puisque les protons pyrroliques et benzéniques résonnent selon deux signaux uniques: le singulet dû aux protons pyrroliques traduit le haut degré de symétrie pour la molécule et confirme par là-même la coordination axiale "trans" du fer établi plus haut à partir des seules données IR. A priori la morphologie du signal des protons benzéniques ne peut résulter que d'une coalescence accidentelle des protons *ortho*, *mé*ta et *para*; (cette coalescence a déjà été signalée dans un complexe métalporphyrinique tri-μ-oxo [10]); cette interprétation est d'ailleurs confortée par les données du spectre relevé à 0°C puisque dès cette température on observe deux signaux pour les protons benzéniques (voir Tableau 1).

La spectroscopie UV-visible appelle deux remarques principales: tout d'abord par comparaison avec les halogénures de départ, la fixation sur l'indium d'un fragment métallique conduit à un déplacement bathochrome sensible, à la fois pour la bande de Soret et pour les bandes β et α . De plus l'apparition d'une absorption très intense pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm reflète le caractère d'hyperporphyrine de ces complexes polymétalliques. Un comportement analogue a été observé dans le cas des systèmes à liaison σ indium-carbone [8] et semble être lié au caractère donneur du ligand coordonné sur le coeur métallique.

Les liaisons bimétalliques de ces complexes peuvent être rompues par processus photochimique et nous étudions actuellement leurs potentialités dans l'activation de petites molécules. Nous avons, de plus, entrepris une étude électrochimique afin de déterminer l'influence du greffon métallique sur les propriétés redox du reste métalloporphyrinique. Les résultats obtenus dans ces deux domaines seront publiés ultérieurement.

Remerciements. Les auteurs remercient Mme Danièle Perrey pour sa collaboration technique dans ce travail.

Bibliographie

- 1 E. Antonini et M. Brunori, *Hemoglobin and Myoglobin in their reactions with ligands*, North-Holland Publ., Amsterdam, 1971.
- 2 W.S. Caughey, in G.I. Eichhorn (Ed.), *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1973, p. 797-831.
- 3 W.S. Caughey, C.H. Barlow, D.H. O'Keefe et M.C. O'Toole, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 206 (1973) 296.
- 4 D.H. O'Keefe, C.H. Barlow, G.A. Smythe, W.H. Fuchsman, T.H. Moss, H.R. Lilienthal et W.S. Caughey, *Bioinorg. Chem.*, 5 (1975) 125.
- 5 J.C. Maxwell et W.S. Caughey, *Biochemistry*, 15 (1976) 388.
- 6 J.W. Buchler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 407.
- 7 J.W. Buchler, in D. Dolphin (Ed.), *the Porphyrins*, Vol. I, Academic Press, New York, 1978, p. 389-483.
- 8 P. Cocolios, R. Guilard et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) 311.
- 9 P. Cocolios, P. Fournari, R. Guilard, C. Lecomte, J. Protas et J.C. Boubel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2081.
- 10 C. Lecomte, J. Protas, R. Guilard, B. Fliniaux et P. Fournari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1306.