

SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR RMN ^1H D'ALKYL(ARYL)FERRIPORPHYRINES A LIAISON σ METAL-CARBONE

P. COCOLIOS, G. LAGRANGE 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 10 mars 1983)

Summary

A series of alkyl(aryl)iron(III) porphyrins with a metal-carbon σ bond has been prepared either by action of an organomagnesium compound on iron(III) chloride porphyrins or by oxidative addition of alkyl halides to iron(I) porphyrins. ^1H NMR data have been used to characterize the products obtained.

Résumé

Une série de composés alkyl(aryl)ferriporphyriniques à liaison σ métal-carbone a été préparée par action d'un organomagnésien sur les chloroferriporphyrines ou par addition oxydante d'halogénures d'alkyle sur les porphyrines de fer(I). Les complexes isolés ont été caractérisés sur la base de leurs données RMN ^1H .

Introduction

Dans une note préliminaire [1] nous avons signalé nos premiers résultats concernant la synthèse de quelques complexes métalloporphyriniques à liaison σ fer-méthyle et nous avons donné leurs caractéristiques analytiques et spectroscopiques. La synthèse et l'isolement de ce type de dérivés suscitent un vif intérêt. En effet, il a été suggéré [2–4] qu'au cours du métabolisme de certains composés polyhalogénés, tels le tétrachlorométhane ou l'halothane, par le cytochrome P450 au niveau du foie, il se formerait des complexes intermédiaires stables de fer(III) présentant une liaison σ fer-carbone. Si les études des complexes porphyriniques à liaison σ métal-carbone ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, dans la série des porphyrines du fer seuls quelques représentants alkyl (ou phényl) ferriporphyriniques ont été isolés [5–9]. Par ailleurs Brault et al. ont mis en évidence par des expériences de radiolyse pulsée la formation transitoire de complexes σ par couplage de la ferro-deutéroporphyrine et de radicaux chlorométhyle [10] ou méthyle [11] et Lexa et al. [12,13] ont caractérisé in situ des alkyl(aryl)ferriporphyrines obtenues par réaction

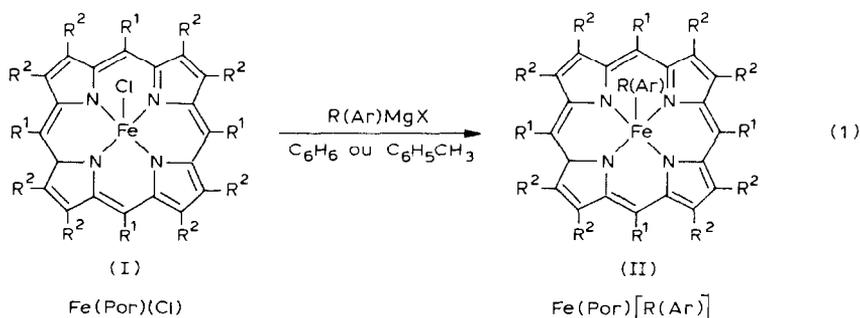
de porphyrines du fer(I) générées par voie électrochimique avec des halogénures d'alkyle (aryle). Enfin Mansuy et al. [14] ont isolé récemment le complexe σ -alkyle $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CHClCF}_3)$ par action de l'halothane sur la ferrotétraphénylporphyrine en présence d'un excès d'agent réducteur et montré la formation transitoire d'un dérivé σ -alkyle lors de la réduction du *p*-nitrochlorure de benzyle [15].

Dans cet article nous décrivons la synthèse et l'isolement d'une série d'alkyl(aryl)porphinatofer(III) et nous établissons leur structure sur la base de données de RMN protonique. Nous précisons également les caractéristiques IR et UV-visible des complexes préparés. *

Résultats expérimentaux

Synthèse

Les produits recherchés ont été préparés par action d'un complexe organomagnésien sur les ferriporphyrines $\text{Fe}(\text{Por})(\text{Cl})$ (I) selon l'équation 1.



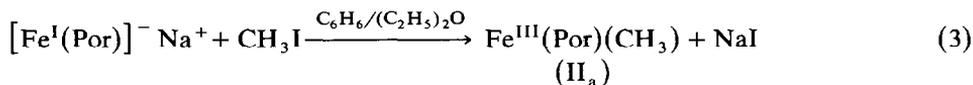
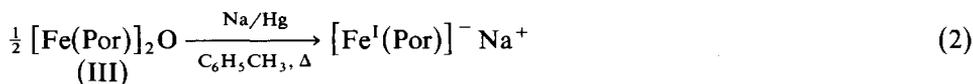
		Por	R = CH ₃	R = <i>n</i> -C ₄ H ₉	Ar = C ₆ H ₅	Ar = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
I ₁	R ¹ = H	OEP	II _{1a}	II _{1b}	II _{1c}	II _{1d}
I ₂	R ¹ = C ₆ H ₅	TPP	II _{2a}	II _{2b}	II _{2c}	II _{2d}
I ₃	R ¹ = <i>m</i> CH ₃ C ₆ H ₄ ; R ² = H	<i>Tm</i> MePP	II _{3a}		II _{3c}	
I ₄	R ¹ = <i>p</i> CH ₃ C ₆ H ₄ ; R ² = H	<i>Tp</i> MePP	II _{4a}		II _{4c}	

La synthèse de ces systèmes métalloporphyriniques est conduite en utilisant le benzène (ou le toluène) comme solvant réactionnel et le rendement de la réaction est très satisfaisant (30–70%). Les produits obtenus sont extrêmement sensibles à l'oxygène moléculaire et toute manipulation doit être conduite sous atmosphère strictement inerte. D'une manière générale les dérivés octaéthylporphyriniques sont plus stables que leurs analogues tétraarylporphyriniques et pour un même ligand tétrapyrrolique les complexes σ -aryle sont moins sensibles à l'oxygène que les dérivés σ -alkyle. Pour l'ensemble des produits II, le composé obtenu après dégradation est le dimère $[\text{Fe}(\text{Por})_2]\text{O}$ (III). La purification des ferriporphyrines isolées s'effectue par chromatographie sur colonne d'alumine basique, conditionnée sous argon et en l'absence rigoureuse de lumière.

Les méthylferriporphyrines ont été également préparées par addition oxydante de

* Les mesures magnétiques et les données de RPE de cette famille de composés feront l'objet d'une publication ultérieure.

l'iodure de méthyle sur les complexes porphyriniques de fer(I), suivant les équations 2 et 3.



Ce mode de synthèse conduit à des produits qui ne nécessitent aucune purification et les rendements sont pratiquement quantitatifs. La caractérisation des produits a été effectuée sur la base des données spectroscopiques qui se sont avérées identiques à celles des complexes obtenus par voie magnésienne.

Etablissement des structures

Pour les arylferriporphyrines les résultats analytiques conduisent à proposer la formule générale $\text{Fe}(\text{Por})(\text{Ar})$. Dans le cas des dérivés alkylés, les résultats de l'analyse élémentaire dépendent strictement du traitement thermique subi par ces complexes après recristallisation. La dessiccation de ces produits a en effet été effectuée en les maintenant sous vide (0.1 mmHg) durant 24 h à 35 ou à 65°C. Dans le premier cas l'analyse est compatible avec la formule moléculaire $\text{Fe}(\text{Por})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$, dans le second avec $\text{Fe}(\text{Por})(\text{CH}_3)$. Ces complexes pourraient par conséquent être hexacoordinés, mais l'hypothèse d'une pentacoordination avec rétention d'une molécule d'eau dans la maille cristalline n'est pas à rejeter. On peut envisager également une association, par liaison hydrogène, entre une molécule d'eau et le reste alkyle.

Spectrométrie de masse

Pour l'ensemble des dérivés II le pic de base correspond à l'ion $[\text{Fe}(\text{Por})]^+$ ou à l'ion de recombinaison $[\text{Fe}(\text{Por}) + \text{H}]^+$. Pour les composés $\text{Fe}(\text{Por})(\text{Ar})$ le pic moléculaire est intense (50 à 60% si $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ et 12% si $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Pour les complexes II_a et II_b on observe les pics correspondants à $[\text{Fe}(\text{Por})(\text{R})]^+$ (solide séché sous vide à 65°C) ou à $[\text{Fe}(\text{Por})(\text{R})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (solide séché sous vide à 35°C). Ces résultats (plus particulièrement le fait que le pic parent correspond toujours à $[\text{Fe}(\text{Por})]^+$ ou $[\text{Fe}(\text{Por}) + \text{H}]^+$) suggèrent que le groupe alkyle ou aryle introduit est lié au métal.

Spectroscopie de RMN ¹H

(a) *Signaux de résonance du macrocycle porphyrinique.* L'allure générale des spectres des complexes II, relevés dans l'hexadeutérobenzène à 21°C, est celle des composés de fer(III) à bas spin [16]. Les signaux de résonance des protons pyrroliques des dérivés tétraarylporphyriniques (Fig. 1 et Tableau 1) apparaissent entre -17 et -19 ppm et leur largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 15 Hz. L'attribution des signaux des protons *ortho*, *mé*ta et *para* est effectuée sur la base de l'intensité relative de leurs courbes d'intégration et de l'effet de la substitution des protons *mé*ta, et *para*-phényliques par un reste méthyle. Le proton *p*-H résonne sous forme d'un singulet dans le cas des dérivés alkylés et d'un triplet ($J = 7$ Hz) dans le cas des complexes arylés. Les protons *m*-H donnent un singulet élargi mais les restes *m*-CH₃

(Suite sur la page 70)

TABLE 1
 CARACTÉRISTIQUES RMN ¹H DES COMPOSÉS Fe(Por)[R(Ar)] (II) (D₆D₆, 21°C)

Composés	R ¹	R ²	R(Ar)	Protons de R ¹		Protons de R ²		Protons de R(Ar)		δ ^b
				m/i ^a	δ ^b	m/i ^a	δ ^b	m/i ^a	δ ^b	
II _{1a} Fe(OEP)(CH ₃)	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	s/4	3.32	β-CH ₃ t/24 α-CH ₂ m/8	-2.28 2.43	CH ₃ ^(c)		
II _{1b} Fe(OEP)(n-C ₄ H ₉) ^f	H	CH ₂ CH ₃	n-C ₄ H ₉	s/4	3.55	α'-CH ₂ m/8 β-CH ₃ t/24 α-CH ₂ m/8 α'-CH ₂ m/8	-2.13 -2.16 2.33 -1.70	α-CH ₂ ^(c) β-CH ₂ γ-CH ₂ δ-CH ₃	s/2 s/2 s/3	-58.60 18.36 9.68
II _{1c} Fe(OEP)(C ₆ H ₅)	H	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	s/4	5.53	β-CH ₃ t/24 α-CH ₂ m/8 α'-CH ₂ m/8	-1.76 4.46 -1.70	o-H m-H p-H	s/2 s/2 s/1	-79.90 13.23 -23.80
II _{1d} Fe(OEP)(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ^d	H	CH ₂ CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	s/4	5.85	β-CH ₃ t/24 α-CH ₂ m/8 α'-CH ₂ m/8	-1.62 4.42 -1.42	o-H m-H p-CH ₃	s/2 s/2 s/3	-82.80 14.90 60.10
II _{2a} Fe(TPP)(CH ₃)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	o-H s/4 o'-H s/4 m-H s/8 p-H s/4	3.61 2.29 4.32 5.29	s/8	-19.20	CH ₃ ^(c)		
II _{2b} Fe(TPP)(n-C ₄ H ₉)	C ₆ H ₅	H	n-C ₄ H ₉	o-H s/4 o'-H s/4 m-H s/8 p-H s/4	2.45 4.26 5.32	s/8	-18.40	α-CH ₂ β-CH ₂ γ-CH ₂ δ-CH ₃	(c) s/2 s/2 s/3	-63.72 18.2 10.3

II _{2c}	Fe(TPP)(C ₆ H ₅)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	o-H	s/4	4.73	s/8	-17.64	o-H	s/2	-81.00		
						s/4	2.69				m-H		s/2	13.55
						s/8	4.41				p-H		s/1	-26.97
II _{2d}	Fe(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ^d	C ₆ H ₅	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	o-H	t/4 ^(e)	5.56	s/8	-16.92	o-H	s/2	-84.69		
						s/4	5.02				m-H		s/2	15.27
						s/4	3.06				<i>p</i> -CH ₃		s/3	64.17
						s/8	4.71							
						t/4 ^(e)	5.84							
						s/4	3.46				CH ₃ ^(c)			
II _{3a}	Fe(TmMePP)(CH ₃)	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	o-H	s/4	2.09	s/8	-18.95					
						s/4	2.09							
						m/4	4.27							
						s/6	0.74							
						s/6	0.55							
						M/4	5.19							
						s/4	4.73							
						s/4	3.08							
						s/4	4.39							
						s/6	0.93							
II _{3c}	Fe(TmMePP)(C ₆ H ₅)	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	o-H	s/8	4.73	s/8	-17.61	o-H	s/2	-80.90		
						s/4	3.08				m-H		s/2	13.67
						s/4	4.39				p-H		s/1	-26.77
						s/6	0.93							
						s/6	0.56							
						s/4	5.41							
						s/4	3.48							
						s/4	2.81							
						m/8	4.11							
						s/12	0.30							
II _{4a}	Fe(TpMePP)(CH ₃)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	o-H	s/8	4.26	s/8	-19.04					
						s/4	2.70							
						s/4	2.70							
						s/8	4.52							
						s/12	0.49							
II _{4c}	Fe(TpMePP)(C ₆ H ₅)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	o-H	s/8	4.26	s/8	-17.41	o-H	s/2	-80.90		
						s/4	2.70				m-H		s/2	13.65
						s/4	2.70				p-H		s/1	-26.50

^a s = singulet, t = triplet, m = multiplet, M = massif. ^b δ exprimé en ppm par rapport à la raie du TMS; il est compté positivement pour les signaux apparaissant à des champs plus faibles que celui du signal du TMS. ^c Signal non observé. ^d Spectres relevés à 26°C. ^e J ~ 7 Hz. ^f Spectre relevé à 25°C.

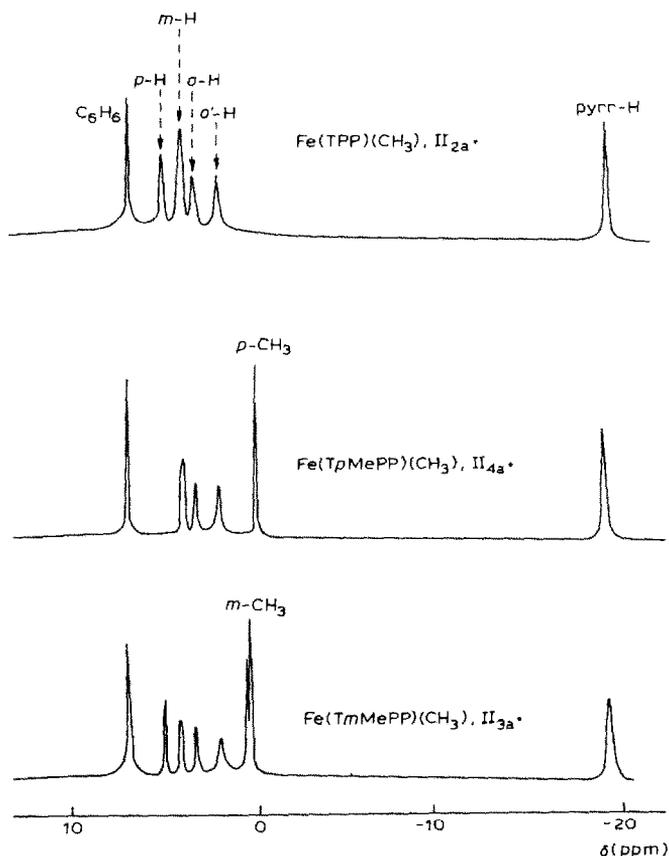


Fig. 1. Spectres RMN ^1H des dérivés $\text{Fe(TPP)(CH}_3\text{)}$ (II_{2a}), $\text{Fe(TpMePP)(CH}_3\text{)}$ (II_{4a}), et $\text{Fe(TmMePP)(CH}_3\text{)}$ (II_{3a}) (C_6D_6 , 21°C).

des dérivés (II_3) résonnent sous forme de deux singulets distincts. On note également deux signaux séparés pour les protons $o\text{-H}$ et $o'\text{-H}$. Ces deux dernières observations suggèrent que les deux faces du macrocycle ont des environnements magnétiques différents, hypothèse qui est en excellent accord avec un schéma de pentacoordination de l'élément métallique hors du plan du macrocycle [17].

Les protons méthiniques des composés (II_1) apparaissent sous forme d'un singulet situé entre 3.3 et 5.9 ppm. Les protons méthyliques du macrocycle donnent un triplet ($J \approx 7.3$ Hz) entre -2.3 et -1.6 ppm et les protons méthyléniques résonnent sous forme de deux multiplets distincts situés respectivement entre 2.4 et 4.5 ppm et entre -2.1 et -1.6 ppm. Ce dernier signal est souvent confondu avec le signal de résonance des protons méthyliques, cette superposition disparaît si le spectre est relevé à température plus élevée (Fig. 2). La nette anisochronie des protons méthyléniques traduit à nouveau la non équivalence des deux faces du macrocycle [18].

L'examen comparatif des valeurs figurant sur le Tableau 1 fait apparaître que de manière systématique les protons du macrocycle des dérivés alkylés sont plus blindés que les protons correspondants des composés arylés. Cette différence est d'ailleurs

accentuée pour les protons proches du coeur métallique. Ce phénomène est logiquement attribuable à la présence du groupe aryle coordonné au métal et peut être expliqué par une plus grande délocalisation de spin du métal vers le ligand axial ($M \rightarrow L$).

Les caractéristiques spectrales de RMN ^1H permettent d'attribuer aux complexes II un arrangement pentacoordiné à bas spin. Sur la base de données magnétiques ce type de configuration moléculaire a été aussi proposé très récemment par Ogoshi et al. [8] pour trois composés arylferri-octaéthylporphyriniques. L'hypothèse dans le cas des composés alkylés d'une coordination octaédrique avec une molécule d'eau comme deuxième ligand axial reste à justifier dans la mesure où quelles que soient les conditions de leur isolement ces dérivés ont toujours conduit à la même morphologie spectrale en RMN ^1H que les complexes arylés correspondants.

(b) *Signaux du ligand axial.* Le signal du reste méthyle des complexes (II_a) n'a pu être observé pour aucun des produits étudiés. En effet, la largeur à mi-hauteur de la raie des protons pyrroliques (15 Hz) des dérivés tétraarylporphyriniques suggère un mécanisme de relaxation protonique de caractère essentiellement dipolaire. Dans

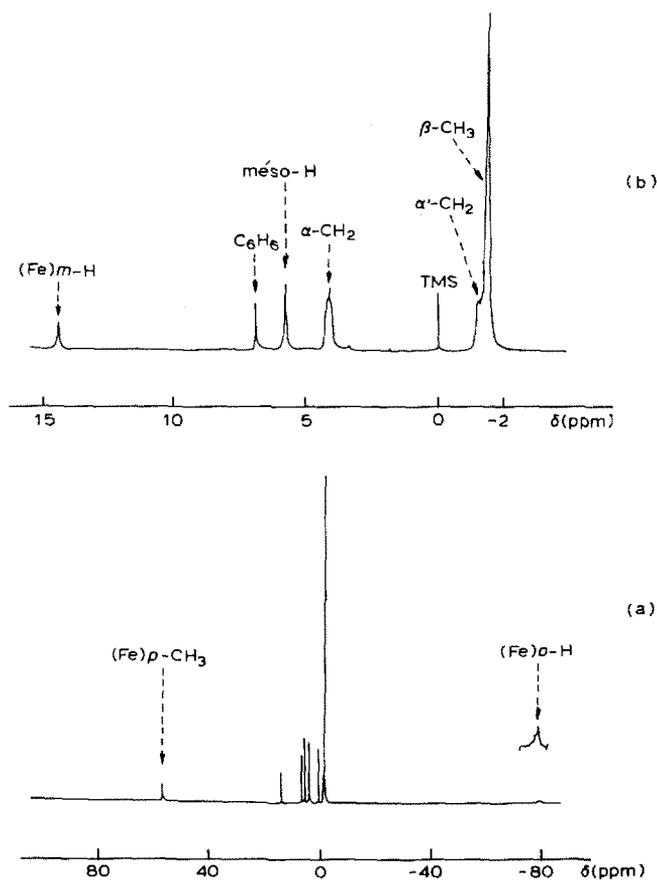


Fig. 2. Spectre RMN ^1H du composé $\text{Fe}(\text{OEP})(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ (II_{1d}), (C_6D_6 , 35°C). (a) Spectre complet. (b) Spectre entre $-2 + 15$ ppm à échelle étendue.

ces conditions la largeur à mi-hauteur du signal des protons méthyliques doit être de l'ordre de 2000 Hz [12].

Les protons du ligand axial des n-butylferriporphyrines (II_b) résonnent sous forme de trois singulets vers -60, +18 et +10 ppm respectivement attribuables aux sites en positions β, γ et δ par rapport à la liaison Fe-C_{n-butyle}; le signal des protons α-CH₂ n'est pas observable pour la raison invoquée plus haut. Les largeurs à mi-hauteur varient en fonction de la distance du proton au centre paramagnétique et on trouve: 135 Hz pour β-CH₂, 40 Hz pour γ-CH₂ et 16 Hz pour δ-CH₃.

TABLEAU 2

ANALYSE DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS DE TYPE Fe(Por)[R(Ar)] (II)

Composés	Type de proton	$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{iso}_a$	$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{dip}$	$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{con}$
II _{1a} Fe(OEP)(CH ₃)	<i>méso</i> -H	-6.87	-14.58	+7.71
	α-CH ₂	-1.71	-4.95	+3.24
	α'-CH ₂	-6.27	-4.95	-1.32
	β-CH ₃	-4.20	-3.25	-0.95
II _{1b} Fe(OEP)(n-C ₄ H ₉)	<i>méso</i> -H	-6.62	-14.05	+7.43
	α-CH ₂	-1.81	-4.77	+2.96
	α'-CH ₂	-5.84	-4.77	-1.07
	β-CH ₃	-4.07	-3.14	-0.93
II _{1c} Fe(OEP)(C ₆ H ₅)	<i>méso</i> -H	-4.68	-10.58	+5.90
	α-CH ₂	+0.32	-3.59	+3.91
	α'-CH ₂	-5.84	-3.59	-2.25
	β-CH ₃	-3.67	-2.36	-1.31
II _{1d} Fe(OEP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	<i>méso</i> -H	-4.36	-9.68	+5.32
	α-CH ₂	+0.28	-3.28	+3.56
	α'-CH ₂	-5.56	-3.28	-2.28
	β-CH ₃	-3.53	-2.16	-1.37
II _{2a} Fe(TPP)(CH ₃)	<i>o</i> -H	-4.70	-4.70	0.00
	<i>o'</i> -H	-5.82	-4.70	-1.12
	<i>m</i> -H	-3.44	-2.17	-1.27
	<i>p</i> -H	-2.47	-1.93	-0.54
	pyrr-H	-28.15	-8.87	-19.28
II _{2b} Fe(TPP)(n-C ₄ H ₉)	<i>o</i> -H	-4.53	-4.53	0.00
	<i>o'</i> -H	-5.80	-4.53	-1.27
	<i>m</i> -H	-3.51	-2.09	-1.42
	<i>p</i> -H	-2.45	-1.86	-0.59
	pyrr-H	-27.35	-8.54	-18.81
II _{2c} Fe(TPP)(C ₆ H ₅)	<i>o</i> -H	-3.41	-3.41	0.00
	<i>o'</i> -H	-5.45	-3.41	-2.04
	<i>m</i> -H	-3.35	-1.58	-1.77
	<i>p</i> -H	-2.20	-1.40	-0.80
	pyrr-H	-26.61	-6.43	-20.18
II _{2d} Fe(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	<i>o</i> -H	-3.12	-3.12	0.00
	<i>o'</i> -H	-5.08	-3.12	-1.96
	<i>m</i> -H	-3.05	-1.44	-1.61
	<i>p</i> -H	-1.92	-1.28	-0.64
	pyrr-H	-25.89	-5.89	-20.00

^a $\frac{\Delta H}{H}$ exprimé en ppm.

Le groupe phényle des dérivés II_c conduit à trois signaux situés vers -80, +13 et -26 ppm respectivement attribuables aux protons *o*-H, *m*-H et *p*-H par rapport à la liaison Fe-C_{phényle}. Les largeurs à mi-hauteur sont de 110 Hz pour *o*-H, 10.5 Hz pour *m*-H et 8-10 Hz pour *p*-H.

La morphologie de signaux de résonance des protons du groupe tolyle des complexes II_d est proche de celle des dérivés σ phényle précédents. Les protons *o*-H et *m*-H donnent respectivement une raie d'intensité 2 vers -80 ppm (largeur à mi-hauteur: 110 Hz), et 15 ppm (~ 10 Hz); le reste méthyle résonne sous forme d'un singulet d'intensité 3 vers +60 ppm (~ 25 Hz).

(c) *Délocalisation de spin et nature des liaisons métal-porphyrine et métal-ligand axial.* L'analyse des déplacements chimiques des dérivés II (Tableau 2) a été effectuée par la méthode empirique proposée par La Mar et Walker [16]. Les glissements chimiques isotropes ont été évalués par référence aux complexes diamagnétiques In(Por)[R(Ar)] [19] et les valeurs du facteur géométrique axial des divers sites protoniques calculées pour le composé Fe(TPP)(Im)₂⁺ Cl⁻ [16] ont été utilisées pour pour déterminer les glissements chimiques dipolaires correspondants des complexes II. Il a été également admis que seule l'interaction avec le proton *o*-H le moins blindé du cycle tétraphénylporphyrinique était de nature purement di-

TABLEAU 3
CARACTÉRISTIQUES UV-VISIBLE DES COMPOSÉS Fe(Por)[R(Ar)] (II)

Composés	λ^a ϵ	$B(0,0)$			$Q(1,0)$	$Q(0,0)$
		I	ou	II		
II _{1a} Fe(OEP)(CH ₃)	λ	376	391	405e ^b	512	551
	$\epsilon \times 10^{-3}$	78	112		9.4	21.2
II _{1b} Fe(OEP)(n-C ₄ H ₉)	λ	380	392	425e	515	552
	$\epsilon \times 10^{-3}$	66	90		8.8	16.6
II _{1c} Fe(OEP)(C ₆ H ₅)	λ	368	392	407e	515	555
	$\epsilon \times 10^{-3}$	60	129		12.7	20.8
II _{1d} Fe(OEP)(p-CH ₃ C ₆ H ₄)	λ	365	391	406e	514	552
	$\epsilon \times 10^{-3}$	56	116		11.6	21.0
II _{2a} Fe(TPP)(CH ₃)	λ	390	413	425e	518	546
	$\epsilon \times 10^{-3}$	66	144		12.0	7.3
II _{2b} Fe(TPP)(n-C ₄ H ₉)	λ	392	412	434e	518	552
	$\epsilon \times 10^{-3}$	75	138		10.8	5.6
II _{2c} Fe(TPP)(C ₆ H ₅)	λ	389	408	423e	518	548
	$\epsilon \times 10^{-3}$	19	93		7.4	5.5
II _{2d} Fe(TPP)(p-CH ₃ C ₆ H ₄)	λ	390	409	426e	518	548
	$\epsilon \times 10^{-3}$	69	109		9.2	6.4
II _{3a} Fe(TmMePP)(CH ₃)	λ	390	415	426e	518	546
	$\epsilon \times 10^{-3}$	76	148		12.1	7.5
II _{3c} Fe(TmMePP)(C ₆ H ₅)	λ	392	408	424e	518	550
	$\epsilon \times 10^{-3}$	21	95		6.9	4.6
II _{4a} Fe(TpMePP)(CH ₃)	λ	390	414	426e	518	546
	$\epsilon \times 10^{-3}$	72	147		10.7	5.6
II _{4c} Fe(TpMePP)(C ₆ H ₅)	λ	391	409	424e	518	546
	$\epsilon \times 10^{-3}$	19	93		9.1	6.4

^a λ en nm; ϵ en mol⁻¹ l cm⁻¹. ^b e, épaulement.

polaire. La valeur élevée du glissement chimique de contact vers les champs forts des protons pyrroliques de tous les complexes tétraphénylporphyriniques et le faible glissement chimique de contact des protons $\alpha\text{-CH}_2$ des dérivés octaéthylporphyriniques suggèrent un transfert de charge $L \rightarrow M_\pi$ des orbitales $3e(\pi)$ de la porphyrine vers les orbitales d_{xz} et d_{yz} du métal. La valeur relativement importante des glissements chimiques de contact des protons *méso* des octaéthylporphyrines (+5.3 à +8 ppm contre +2 ppm pour le dérivé $\text{Fe}(\text{OEP})(\text{Im})_2^+ \text{Cl}^-$ [16]) implique une interaction σ non négligeable avec ce site protonique; le système électronique σ serait moins polarisé par le courant de cycle π de la porphyrine dans les complexes $\text{Fe}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})]$ que dans les dérivés $\text{Fe}(\text{Por})(\text{Im})_2^+ \text{Cl}^-$. L'effet inductif du ligand axial carboné plus marqué pour les méthyl- que pour les aryl-ferriporphyrines ($(\Delta\text{H}/\text{H})^{\text{con}} = 7.71$ et 5.90 ppm respectivement si $\text{Por} = \text{OEP}$), peut expliquer ce résultat.

La substitution du proton en *para* de la liaison $\text{Fe}-\text{C}_{\text{phényle}}$ par un groupe CH_3 ($\delta_{p\text{-H}} \approx -27$ ppm et $\delta_{p\text{-CH}_3} \approx +64$ ppm si $\text{Por} = \text{TPP}$) est compatible avec un transfert $M \rightarrow L$ et traduit la délocalisation d'un électron non apparié du métal vers l'orbitale π^* de plus basse énergie du ligand axial, analogue à celle proposée pour les complexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{R-Py})_2^+ \text{X}^-$ [16].

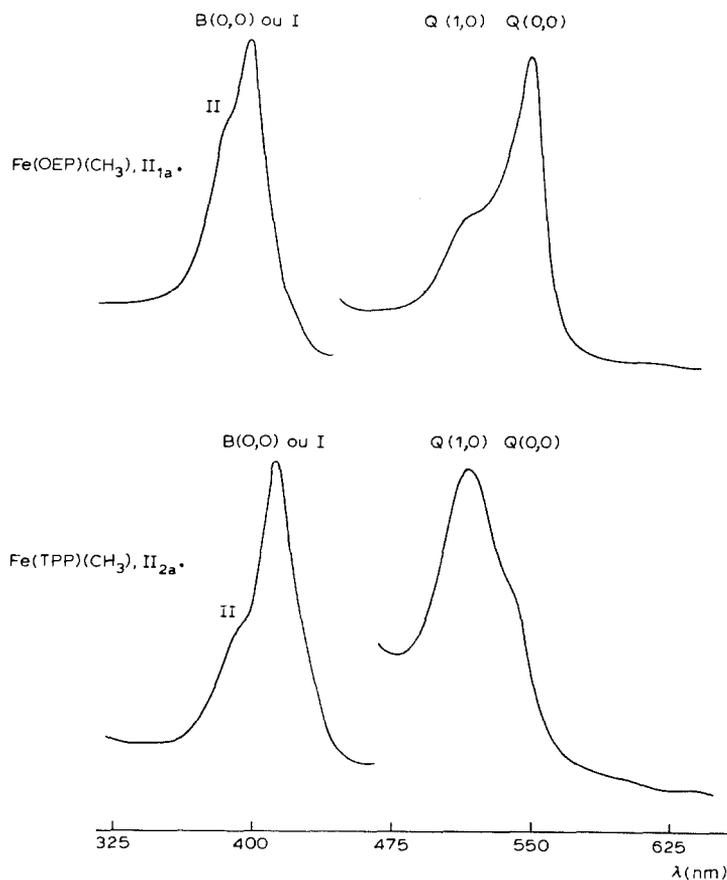


Fig. 3. Spectres électroniques des composés $\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)$ (II_{1a}) et $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CH}_3)$ (II_{2a}).

Spectroscopie IR

Pour les complexes arylés on observe les vibrations de déformation $\delta(\text{C-H})$ hors du plan dans le domaine $720\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ pour II_c et vers 785 cm^{-1} pour II_d ; la vibration de déformation du noyau benzénique apparaît dans la zone $450\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ et pour les composés II_c la vibration $\nu_{(\text{C-C})}$ donne naissance à une bande aigüe de forte intensité voisine de 1550 cm^{-1} . Pour les dérivés alkylferriporphyriniques (II_a et II_b) une ou deux bandes d'intensité moyenne entre 350 et 680 cm^{-1} sont probablement attribuables aux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-C})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{Fe-C})$ et une bande située vers $1040\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ pourrait résulter d'une déformation symétrique métal-méthyle [20].

Spectroscopie UV-visible

Les spectres électroniques des composés II (Tableau 3 et Fig. 3) présentent une bande de Soret relativement large entre 390 et 415 nm de coefficient d'extinction molaire voisin de 10^5 avec un premier épaulement important situé à $16\text{--}26\text{ nm}$ de celle-ci vers le bleu et un deuxième moins intense à $10\text{--}18\text{ nm}$ de la même bande vers le rouge. Cette morphologie spectrale confère aux composés σ fer-alkyle (aryle) un léger caractère hyperporphyrinique.

Les bandes α et β apparaissent curieusement entre 510 et 560 nm domaine de longueurs d'onde propre aux ferroporphyrines et caractéristique d'un transfert de charge du métal vers le ligand axial [21,22]; ce transfert de charge a déjà été envisagé plus haut pour expliquer le comportement en RMN ^1H des arylferriporphyrines et il traduit l'augmentation de la densité électronique du métal due à l'effet inductif du ligand axial carboné σ lié: la substitution de l'atome de chlore des complexes I par un reste alkyle ou aryle conférerait à l'atome métallique un caractère de fer(II) plus ou moins marqué et dépendant strictement de l'effet + I des restes r ou Ar.

Partie expérimentale

Synthèse d'alkyl(aryl)porphinatofer(III)

Toutes les opérations ont été conduites sous atmosphère strictement inerte en utilisant la technique des tubes de Schlenk. Les solvants ont été purifiés et désoxygénés juste avant utilisation par distillation sur le complexe benzophénone-sodium. Les dérivés porphyriniques de départ ont été longuement désoxygénés sous vide (0.1 mmHg) avant leur mise en solution.

(a) *Voie magnésienne.* A une solution toluénique on benzénique de $\text{Fe}(\text{Por})(\text{Cl})$ (0.7 mmol), maintenue à $5\text{--}6^\circ\text{C}$, on ajoute goutte à goutte et sous vive agitation un équivalent de dérivé organomagnésien, RMgX , (solution 0.1 mol l^{-1} dans le solvant réactionnel). Après quelques minutes de réaction on hydrolyse doucement par 20 ml d'eau distillée saturée d'argon, élimine la phase aqueuse et lave jusqu'à neutralité. La solution est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite en vérifiant que la température ne dépasse pas 40°C . Le brut résiduel est chromatographié sur colonne d'alumine basique conditionnée sous argon à l'abri de la lumière (éluant: benzène), puis recristallisé.

(b) *Addition oxydante.* On ajoute une solution toluénique (ou benzénique) de $[\text{Fe}(\text{Por})]_2\text{O}$ (0.35 mmol) dans une suspension d'amalgame de sodium (préparé in situ par léger chauffage, au départ de 0.32 g de sodium et 4 g de mercure dans 10 ml de toluène) puis porte le milieu réactionnel à reflux du solvant. Le dérivé $[\text{Fe}^1(\text{Por})]^- \text{Na}^+$ formé précipite et le solvant devient limpide. Ce dernier est éliminé sur fritté et

TABLEAU 4

MODALITÉS DE SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS $\text{Fe}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})]$ (II) ET RÉSULTATS ANALYTIQUES RELATIFS AUX PRODUITS OBTENUS

Composés	Solvant ^a réactionnel quantité (ml)	Réactif organomagnésien	Solvant de recristalli- sation	Rdt. (%)	Formule moléculaire	Analyse (trouvé (calc.) (%))			
						C	H	N	Fe
II _{1a} $\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	A 150	CH_3MgI	A/C	1/2 53	$\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{OFe}$	71.6 (71.48)	7.7 (7.96)	9.3 (9.01)	8.8 (8.98)
II _{1b} $\text{Fe}(\text{OEP})(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{H}_2\text{O})$	A 150	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	A/C	1/2 45	$\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{OFe}$	71.4 (72.37)	8.1 (8.37)	8.3 (8.44)	8.5 (8.41)
II _{1c} $\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)$	A 150	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	A/D	2/1 47	$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{Fe}$	75.8 (75.76)	7.5 (7.43)	8.5 (8.41)	8.4 (8.39)
II _{1d} $\text{Fe}(\text{OEP})(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$	A 150	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgCl}$	A/E	1/2 43	$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{Fe}$	76.2 (75.97)	7.7 (7.58)	8.1 (8.24)	7.8 (8.22)
II _{2a} $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CH}_3)$	A 100	CH_3MgI	A/C	2/1 39	$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{OFe}$ $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{Fe}$	76.8 (77.03)	4.4 (4.75)	8.1 (7.98)	7.9 (7.96)
						79.0 (79.06)	4.6 (4.58)	8.1 (8.19)	8.1 (8.17)

II _{2b}	Fe(TPP)(n-C ₄ H ₉)	A	100	n-C ₄ H ₉ MgBr	A/C	1/2	46	C ₄₈ H ₃₇ N ₄ Fe	80.1 (79.44)	5.1 (5.15)	7.4 (7.72)	7.5 (7.70)
II _{2c}	Fe(TPP)(C ₆ H ₅)(H ₂ O) Fe(TPP)(C ₆ H ₅)	A	100	C ₆ H ₅ MgBr	A/C	1/3	43	C ₅₀ H ₃₅ N ₄ OFe C ₅₀ H ₃₃ N ₄ Fe	78.0 (78.63) 80.0 (80.53)	4.9 (4.63) 4.4 (4.47)	6.8 (7.33) 7.4 (7.51)	7.2 (7.31) 7.3 (7.49)
II _{2d}	Fe(TPP)(p-CH ₃ C ₆ H ₄)	A	100	p-CH ₃ C ₆ H ₄ MgCl	A/D	1/1	27	C ₅₁ H ₃₅ N ₄ Fe	81.0 (80.62)	4.7 (4.65)	7.3 (7.37)	7.3 (7.35)
II _{3a}	Fe(TmMePP)(CH ₃)(CH ₃)(H ₂ O) Fe(TmMePP)(CH ₃)	B	50	CH ₃ MgI	B/C	1/2	43	C ₄₉ H ₄₁ N ₄ OFe C ₄₉ H ₃₉ N ₄ Fe	76.4 (77.66) 79.4 (79.65)	4.8 (5.46) 5.4 (5.32)	7.4 (7.39) 7.4 (7.57)	7.6 (7.37) 7.7 (7.55)
II _{3c}	Fe(TmMePP)(C ₆ H ₅)(H ₂ O)	B	50	C ₆ H ₅ MgBr	A/C	1/4	68	C ₅₄ H ₄₃ N ₄ OFe	79.1 (79.11)	5.3 (5.30)	6.7 (6.83)	6.6 (6.81)
II _{4a}	Fe(TpMePP)(CH ₃)(H ₂ O) Fe(TpMePP)(CH ₃)	B	75	CH ₃ MgI	B/C	2/1	60	C ₄₉ H ₄₁ N ₄ OFe C ₄₉ H ₃₉ N ₄ Fe	77.6 (77.66) 79.5 (79.55)	5.5 (5.46) 5.4 (5.32)	7.39 (7.39) 7.4 (7.57)	7.3 (7.37) 7.5 (7.55)
II _{4c}	Fe(TpMePP)(C ₆ H ₅)(H ₂ O)	B	50	C ₆ H ₅ MgBr	A/C	1/3	30	C ₅₄ H ₄₃ N ₄ OFe	78.1 (79.11)	5.2 (5.30)	7.0 (6.83)	6.5 (6.81)

(a) A = benzène, B = toluène, C = n-heptane, D = éthanol, E = n-pentane.

le produit est séparé de l'excès d'amalgame en le redissolvant par le mélange éther diéthylique/benzène 5/1.

Sous vive agitation on ajoute goutte à goutte à la température ambiante un excès de CH_3I (0.5 ml) dans la solution précédente. La réaction, suivie par spectroscopie UV-visible est complète au bout de quelques minutes. Le produit recherché est isolé par évaporation du solvant réactionnel et le brut résiduel est recristallisé.

Les caractéristiques des réactions et les résultats analytiques relatifs aux produits obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus par bombardement électronique sur un appareil Finnigan 3300. Les modalités opératoires étaient les suivantes: tension d'accélération, 70 à 30 eV; courant d'ionisation, 0,4 mA; température de source, 250 à 400°C.

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été relevés sur appareil JEOL FX 100. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 6 mg dans 0.5 ml de C_6D_6 contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

Spectroscopie dans l'infra-rouge

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 580B sur des dispersions à 1% dans l'iode de césium ou en suspension dans le Nujol.

Spectroscopie dans le visible et l'ultra-violet

Les spectres ont été relevés en solution dans le benzène (concentration: 5×10^{-3} mol l^{-1}) sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 559.

Bibliographie

- 1 P. Cocolios, E. Laviron et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C39.
- 2 H. Uehleke, K.H. Hellmer et S. Tabarelli-Poplawski, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 279 (1973) 39.
- 3 D. Mansuy, W. Nastainczyk et V. Ullrich, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 285 (1974) 315.
- 4 C.R. Wolf, D. Mansuy, W. Nastainczyk, G. Deutschmann et V. Ullrich, *Mol. Pharmacol.*, 13 (1977) 698.
- 5 D.A. Clarke, R. Grigg et A.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 208.
- 6 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.
- 7 C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartialian et G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2948.
- 8 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.I. Yoshida, H. Kobayashi, H. Sakai et Y. Maeda, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 185.
- 9 P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze et O. Augusto, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3545.
- 10 D. Brault, C. Bizet, P. Morlière, M. Rougée, E.J. Land, R. Santus et A.J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1015.
- 11 D. Brault et P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2705.
- 12 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6806.
- 13 D. Lexa et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3503.
- 14 D. Mansuy et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638.
- 15 D. Mansuy, M. Fontecave et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 317.
- 16 G.N. La Mar et F.A. Walker (Jensen), dans D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Vol. IV, Academic Press, New York, 1979, p. 61-157.

- 17 G.N. La Mar, G.R. Eaton, R.H. Holm et F.A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 63.
- 18 C.A. Busby et D. Dolphin, *J. Magn. Res.*, 23 (1976) 211.
- 19 P. Cocolios, R. Guillard et P. Fournari, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 311.
- 20 T.S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 21 Y.P. Myer et A. Pande, dans D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Vol. III, Academic Press, New York, 1978 p. 276
- 22 D. Lexa, M. Mometeau et J. Mispelter, *Biochim. Biophys. Acta*, 338 (1974) 151.