

COMPLEXES CARBENIQUES DES FERROPORPHYRINES: PREPARATION DE COMPLEXES CARBENIQUES COMPORTANT DEUX SUBSTITUANTS ELECTRODONNEURS PAR ALCOOLYSE OU THIONOLYSE DES COMPLEXES HALOGENOCARBENIQUES CORRESPONDANTS

JEAN-PAUL BATTIONI, DANIEL DUPRE, PHILIPPE GUERIN et DANIEL MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au C.N.R.S., L.A. 32, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 18 novembre 1983)

Summary

α -Halocarbeneporphyriniron complexes, Fe(P)(C(Cl)R) react with alcohols or thiols with substitution of the chlorine atom by OR' or SR' groups. This reaction has been used to obtain new carbeneporphyriniron complexes in which the carbene ligand is substituted by two electrodonating groups. The complexes Fe(P)(C(XR')R) with $\text{XR}' = \text{OCH}_3$ or OC_2H_5 , $\text{R} = \text{CH}_3$ or $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ and $\text{P} = \text{TPP}$ (tetraphenylporphyrin) or TTP (tetratolylporphyrin) and with $\text{XR}' = \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$ and $\text{P} = \text{TPP}$ or TTP , have been isolated and fully characterized.

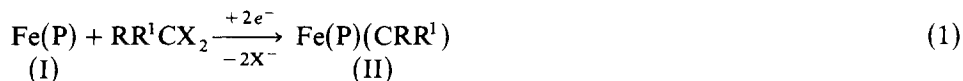
Résumé

Certains complexes α -halogénocarbéniques de ferroporphyrines, Fe(P)(C(Cl)R) , réagissent avec les alcools ou les thiols en conduisant à une substitution de l'atome de chlore par un groupe OR' ou SR' . Cette réaction a été mise à profit pour préparer de nouveaux complexes carbéniques comportant un ligand carbène substitué par deux groupes électrodonneurs. Les complexes Fe(P)(C(XR')R) avec $\text{XR}' = \text{OCH}_3$ ou OC_2H_5 , $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ et $\text{P} = \text{TPP}$ (tétraphénylporphyrine) ou TTP (tétratolylporphyrine) et avec $\text{XR}' = \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{P} = \text{TPP}$ ou TTP , ont été isolés et complètement caractérisés.

Introduction

La réduction des composés polyhalogénés par les ferroporphyrines, en présence d'un réducteur en excès, conduit, généralement, à la formation de complexes

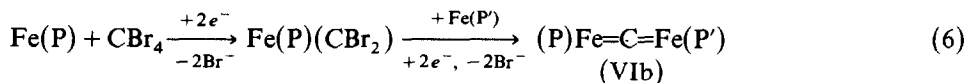
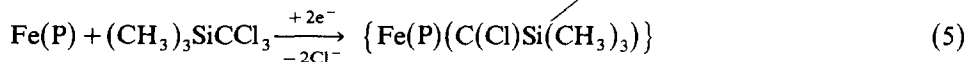
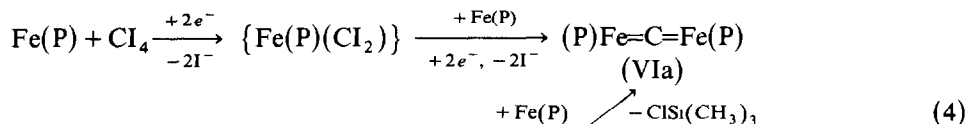
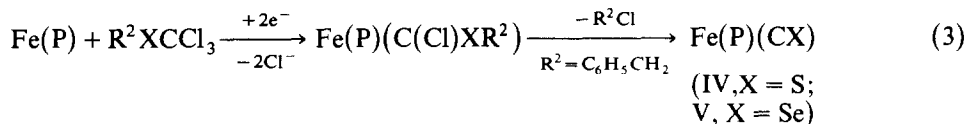
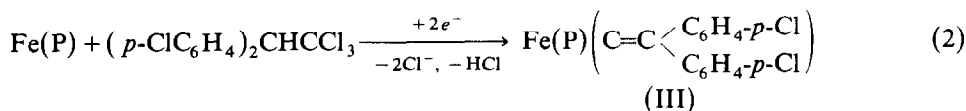
carbéniques de ces ferroporphyrines [1]. La stœchiométrie de cette réaction correspond à l'équation 1.



(P = Porphyrine, X = Halogène)

La généralité de cette réaction a été démontrée par l'obtention de différents complexes carbéniques dihalogénés de ferroporphyrines, types de complexes jusqu'alors inconnus dans la littérature (CCl_2 , CBr_2 , CFCl , CBrF) [1–3]. De plus, cette méthode a permis d'isoler des complexes du fer (II) ayant comme ligand axial des halogénocarbènes porteurs d'un groupement électroattracteur ($\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{CN}$ ou COOC_2H_5 [4] ou CF_3 [5]) ou électrodonneur ($\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{OH})\text{R}^3\text{R}^4$ [6] ou $\text{R}^1 = \text{SR}^2$ [7] ou $\text{R}^1 = \text{SeR}^2$ [8] et $\text{R} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$ [6]). La nature carbénique de ces complexes a été établie par examen de leurs caractéristiques physico-chimiques et analytiques et, dans le cas particulier du complexe dichlorocarbénique ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{Cl}$), confirmée par l'analyse cristallographique par rayons X [9].

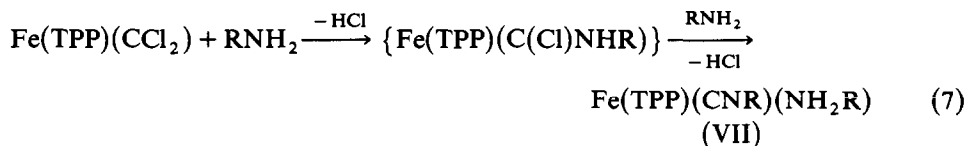
Cependant dans certains cas, des réactions d'élimination de l'halogène peuvent se produire. Ainsi, le complexe carbénique initial peut évoluer par élimination d'acide chlorhydrique pour conduire au complexe vinylidène-carbénique correspondant III [10], par élimination de chlorure de benzyle pour conduire au complexe thio- [7] ou séléno-carbonylé [8] (IV ou V) ou par réduction ultérieure des liaisons carbone-halogène avec formation de complexes bimétalliques VIa [11] ou VIb [12] (éq. 2–6).



Mais les complexes carbéniques de ferroporphyrines porteurs d'un halogénocarbène n'ont la plupart du temps pas présenté de réactivité de l'halogène en particulier vis à vis des réactions de substitution. Toutefois, l'addition d'une amine primaire au complexe $\text{Fe}(\text{TTP})(\text{CCl}_2)$ * conduit à la formation du complexe

* TPP est utilisé comme abréviation du dianion de la *méso*-tétraphénylporphyrine. TTP pour celui de la *méso*-tétratolylporphyrine.

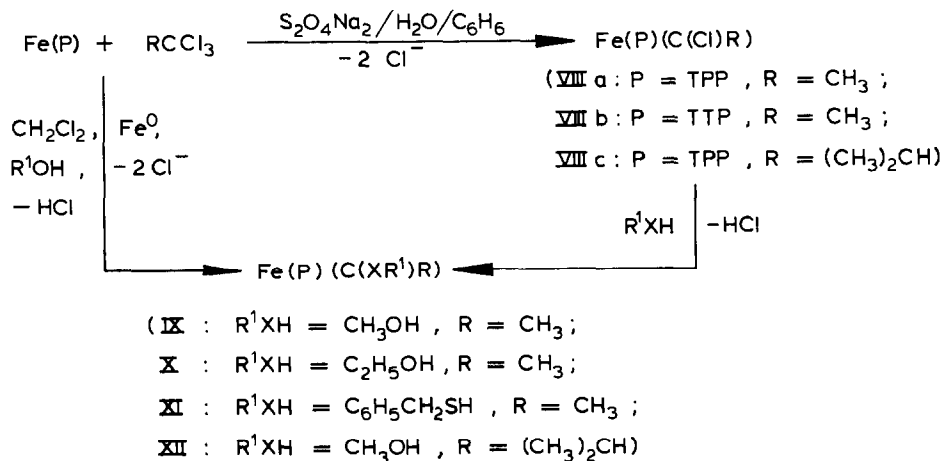
Fe(TPP)(CNR)(RNH₂) (VII) avec vraisemblablement la formation intermédiaire d'un complexe carbénique α -aminé [13] (éq. 7).



Les résultats qui suivent, montrent que des complexes ferroporphyriniques porteurs de certains halogénocarbènes réagissent avec les alcools ou les thiols avec substitution de l'atome de chlore par des groupes alkoxyles ou thioalkoxyles sans que la nature carbénique du carbone lié au fer soit modifiée comme dans le cas des exemples mentionnés ci-dessus (éq. 2-7). Ce type de réaction inconnu jusqu'alors en série porphyrinique a permis d'accéder à une nouvelle classe de complexes carbéniques de ferroporphyrines, porteurs de carbènes substitués par deux groupes électrodonneurs, qui ont été isolés et complètement caractérisés.

Résultats et discussion

En présence d'une solution aqueuse de dithionite de sodium comme agent réducteur, le trichloro-1,1,1 éthane réagit, en solution dans le benzène et sous argon, avec la ferrotétraphénylporphyrine selon l'équation 1 pour conduire au complexe carbénique correspondant VIIIa: Fe(TPP)(C(Cl)CH₃) [6]. Toutefois, nous avons constaté qu'il est impératif que la recristallisation de ce complexe soit effectuée dans un mélange benzène/pentane. En effet si on utilise un mélange chlorure de méthylène/méthanol, le complexe isolé n'est pas le complexe attendu mais un nouveau complexe carbénique IXa résultant de la substitution de l'atome de chlore par un radical méthoxyle: Fe(TPP)(C(OCH₃)(CH₃)). Un phénomène analogue est observé lors de la réduction par les ferroporphyrines du trichloro-1,1,1 méthyl-2 propane, qui peut, selon la nature du solvant et du réducteur utilisés, conduire à la formation du complexe carbénique α -chloré, Fe(TPP)(C(Cl)CH(CH₃)₂) (VIIIc) ou à son analogue α -méthoxylé, Fe(TPP)(C(OCH₃)CH(CH₃)₂) (XIIc) (Schéma 1).



SCHEMA 1

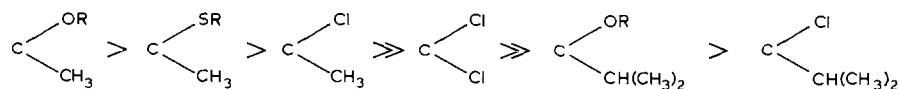
Ce type de substitution d'un halogène, porté par un carbone carbénique, par un groupe alkoxy, avait été précédemment observé avec des complexes halogénocarbéniques du molybdène [14], du ruthénium [15], de l'osmium [16] et de l'iridium [17], mais elle était jusqu'alors inconnue en série porphyrinique. Nous avons, en effet, observé qu'elle ne se produisait pas avec les complexes carbéniques des ferroporphyrines tels que $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}(\text{Cl})\text{R})$ avec $\text{R} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{COOEt}, \text{CHOHCH}_3$, puisque ceux-ci avaient pu être préparés en utilisant comme agent réducteur la poudre de fer en suspension dans un mélange chlorure de méthylène-méthanol [1-8].

Nous avons utilisé la mobilité particulière de l'atome de chlore dans les complexes du type VIII pour préparer de nouveaux complexes carbéniques de ferroporphyrines ne comportant plus d'atome d'halogène directement lié au carbone carbénique. Il faut noter que, jusqu'à maintenant, seuls deux complexes carbéniques de ferroporphyrines de ce type avaient pu être préparés, par une méthode différente: $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}(\text{H})\text{SC}_6\text{H}_5)$ [7] et $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{COC}_6\text{H}_4\text{O})$ [18].

Les complexes carbéniques α -alkoxylés (IX, X et XII) peuvent être préparés soit par réaction directe du trichloro-1,1,1 alkane correspondant par les ferroporphyrines en utilisant la poudre de fer comme agent réducteur en suspension dans un mélange alcool/chlorure de méthylène, soit par alcoolyse des complexes VIII préalablement isolés (Schéma 1). Dans les deux cas, l'avancement des réactions, effectuées en absence stricte d'oxygène, est suivie par spectroscopie visible par prélèvement d'un échantillon qui est dilué dans du benzène déoxygéné. Au cours de ces réactions, il se forme aussi une faible quantité de PH_4^{2+} (5 à 10%). Cette démétallation est vraisemblablement due à la présence d'acide chlorhydrique résultant de l'alcoolyse du complexe carbénique α -chloré. Après les traitements habituels de purification (voir partie expérimentale), les complexes carbéniques α -alkoxylés sont recristallisés dans un mélange chlorure de méthylène/alcool. Les rendements, par rapport aux chloro-ferroporphyrines de départ, sont de l'ordre de 80%.

Pour préparer les complexes carbéniques α -soufrés (XI), il est préférable d'isoler préalablement les complexes α -chlorés (VIII). Dans ce cas aussi, il est possible de suivre l'avancement de la réaction par spectroscopie visible et il se forme une quantité plus importante de PH_4^{2+} (20%). Les complexes carbéniques α -soufrés sont obtenus par recristallisation dans un mélange chlorure de méthylène/méthanol (rendement 65-70%).

Tous les complexes carbéniques de ferroporphyrines étudiés se décomposent en présence d'oxygène; de ce fait, ils doivent être préparés et traités sous atmosphère de gaz inerte. En solution aérée, les complexes carbéniques α -chlorés (VIII) se décomposent en chloro-ferroporphyrine, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P})\text{Cl}$, alors que les complexes IX, X, XI et XII sont oxydés de façon irréversible en dimère μ -oxo du fer: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P})]_2\text{O}$. Les temps de demi-réaction de ces complexes avec l'oxygène sont rassemblés dans le Tableau 1. La réactivité des complexes carbéniques décroît dans l'ordre suivant:



La présence d'un atome de chlore directement lié au carbone carbénique accroît leur stabilité vis à vis de l'oxygène. Ceci est encore plus net si l'on compare le complexe $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3)$ (VIIIa) ($t_{1/2} \text{ O}_2 = 10 \text{ min}$) au complexe dichloro-

carbénique, $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ($t_{1/2} \text{ O}_2 = 4 \text{ h}$) [3]. Mais beaucoup plus important est l'effet de la substitution du radical méthyle par le radical isopropyle. Ainsi les complexes VIIIc et XIIc ont des temps de demi-réaction avec l'oxygène de 54 et 48 h. Il a été montré à l'aide d'une étude cinétique que l'oxygène réagissait avec les complexes carbéniques de ferroporphyrines en les attaquant du côté du ligand carbénique [19]. L'encombrement stérique du au groupement isopropyle lié au carbone carbénique dans les complexes VIIIc et XIIc, gêne vraisemblablement l'attaque de l'oxygène et permet d'expliquer leur plus faible réactivité.

Les caractéristiques spectroscopiques des nouveaux complexes carbéniques de ferroporphyrines obtenus au cours de cette étude sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 3; elles permettent d'établir la structure de ces produits. De plus, les analyses élémentaires de ces complexes sont en accord avec leur formule brute: $\text{Fe}(\text{P})-\text{C}(\text{XR}^1)\text{R}$ (voir partie expérimentale, Tableau 4).

Les complexes IX, X, XI et XII ont des spectres d'absorption électronique similaires à ceux des complexes carbéniques de ferroporphyrines déjà décrits [1-13]. Toutefois les maxima d'absorption dans le visible (λ_{max} de 513 à 517 nm) sont suffisamment déplacés vers le bleu par rapport à ceux des complexes VIII (λ_{max} 520 à 522 nm) pour permettre de suivre l'avancement des réactions par spectroscopie d'absorption électronique.

Tous ces composés sont des complexes diamagnétiques du fer à spin faible ($S = 0$) et possèdent une symétrie axiale comme l'indique l'allure et les déplacements chimiques des signaux des protons et des carbones de la porphyrine en RMN ^1H et ^{13}C (voir Tableau 3); les déplacements chimiques sont très proches de ceux des complexes carbéniques de ferroporphyrines décrits [1-8]. Les données de RMN caractéristiques des ligands carbéniques sont rassemblées dans le Tableau 1. Le fort blindage, observé pour les protons des ligands $\text{C}(\text{XR}^1)\text{R}$, s'explique par le fait que ces protons sont à proximité du plan de la porphyrine qui présente un fort courant de cycle, ainsi le signal correspondant au méthyle porté par le carbone carbénique dans les complexes IX est situé autour de -2.1 ppm et les protons aromatiques du phényle en β de l'atome de soufre dans les complexes XI résonnent autour de 6.8 et de 5.7 ppm, valeurs voisines de celles observées avec le complexe $\text{Fe}(\text{TPP})-\text{C}(\text{Cl})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ précédemment décrit [7].

Les spectres de RMN ^{13}C confirment la nature carbénique du ligand axial du fer. Les valeurs des déplacements chimiques du carbone carbénique des complexes IXa, Xa, XIIc et de façon moindre XIa sont particulièrement élevées (de 303.7 à 337.7 ppm/TMS). A titre de comparaison, le Tableau 2 présente les valeurs de déplacements chimiques des carbones carbéniques de différents complexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{carbène})$.

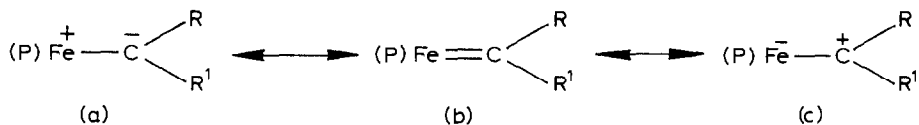
Les complexes carbéniques présentés dans le Tableau 2 ne diffèrent que par la nature des substituants portés par le carbone carbénique. On peut s'étonner que la gamme des déplacements chimiques du carbone carbénique s'étale sur 128 ppm reflétant une importante variation de la charge effective portée par ce carbone bien que cela ne soit pas le seul facteur déterminant le déplacement chimique du ^{13}C . L'importance relative des formes mésomères (a), (b), (c), pourrait en partie expliquer ces variations: la liaison en retour du fer vers le ligand carbénique serait plus forte dans le cas des carbènes portant des substituants électroattracteurs (cas où $\text{R} = \text{Cl}$, CN , COOEt) que dans le cas des carbènes portant des substituants électrodonneurs ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3O) capable de stabiliser un cation en α et de favoriser la forme mésomère (c).

TABLEAU 1
 CARACTÉRISTIQUES SPECTROSCOPIQUES ET TEMPS DE DEMI-RÉACTION AVEC L'OXYGÈNE DES COMPLEXES CARBÉNIQUES DE FERRO-
 PORPHYRINES: $\text{Fe}(\text{PXC}(\text{XR}')\text{R})$

Complexes	P	R	R'X	UV visible ^a λ (ϵ)	RMN du ligand carbénique		$t_{1/2}(\text{O}_2)$ ^d
					δ (1H) ^b	δ (¹³ C) ^c	
VIIIa [6]	TPP	CH ₃	Cl	411(170) 522 (13) 543 (ep)	-2.03(s,3H)	^e	10
IXa	TPP	CH ₃	OCH ₃	412(230) 515 (16) 541 (ep)	0.48(s,3H) -2.12(s,3H)	332 38.6 58.4	2, 5
Xa	TPP	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	413(215) 515 (16) 541 (ep)	0.73(q,2H,J 7) -0.28(t,3H,J 7) -2.08(s,3H)	330.7 37.4 14.4; 67.6	1
XIa	TPP	CH ₃	SCH ₂ C ₆ H ₅	413(180) 516 (16) 543 (ep)	6.87(m,3H) 5.71(m,2H) 2.56(s,2H)	303.7 ^{x,f} 39.4 40.8	6
VIIIb	TTP	CH ₃	Cl	411(180) 521 (16) 545 (ep)	-2.10(s,3H) -2.12(s,3H)	127.4; 126.5 ^e	8

IXb	TTP	CH ₃	OCH ₃	411(200)	0.47(s,3H) -2.08(s,3H)	e	1,5
				513 (16)			
				541 (ep)			
Xb	TTP	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	411(210)	0.78(q,2H,J 7) -0.30(t,3H,J 7) -2.10(s,3H)	e	1
				514 (17)			
				541 (ep)			
XIb	TTP	CH ₃	SCH ₂ C ₆ H ₅	413(165)	6.85(m,1H) 6.75(m,2H) 5.65(m,2H) 2.53(s,2H)	e	6
				517 (16)			
				544 (ep)			
VIIIc	TTP	(CH ₃) ₂ CH	Cl	412(160)	-2.13(s,3H) -1.75(d,6H,J 7) -1.61(spt,1H,J 7)	324 59.8	3200
				520 (20)			
				547 (ep)			
XIIIc	TTP	(CH ₃) ₂ CH	OCH ₃	414(200)	-2.41(spt,1H,J 7) -1.41(d,6H,J 7) 0.23(s,3H)	337.7 15.4 51.6; 58.3	2900
				515 (18)			
				543 (ep)			

^a En solution benzénique, λ en nm, ϵ en $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$. ^b En solution dans DCCl_3 à 31°C, δ (ppm/TMS), J (Hz). ^c En solution dans C_6D_6 à 20°C, δ (ppm/TMS). ^d En solution benzénique aérée, temps de demi-réaction exprimé en minutes. ^e Produit trop insoluble pour effectuer la mesure. ^f Deux des signaux correspondant aux carbones du phényle du ligand sont dissimulés par ceux des phényles du cycle porphyrinique. ^g En solution dans CDCl_3 .



Parmi tous les complexes carbéniques de ferrotétraphénylporphyrines $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}(\text{Cl})\text{R})$, seuls les complexes VIIIa et VIIIc, respectivement $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, présentent une réactivité particulière vis à vis des alcools et des thiols. Il est remarquable de constater que, parmi tous ces complexes halogénocarbéniques, c'est pour le complexe VIIIc que la valeur du déplacement chimique du carbone carbénique est la plus élevée (δ 324 ppm/TMS). Les carbones carbéniques des complexes VIIIa et VIIIb possèdent vraisemblablement des déplacements chimiques voisins de 312 ppm/TMS (voir note f, Tableau 2), ce qui indique, là aussi, une importante contribution de la forme mésomère (c) susceptible d'une attaque nucléophile par les alcools et les thiols.

Toutefois une corrélation entre la réactivité des complexes VIII et le déplacement chimique de leur carbone carbénique en RMN ^{13}C n'est pas directement possible. En effet, il est vraisemblable que si une forte valeur du déplacement chimique du carbone carbénique est une condition nécessaire pour que ce carbone devienne réactif vis à vis des nucléophiles, ce n'est pas une condition suffisante, d'autres facteurs tel que la présence d'un radical hydroxyle en β , peuvent intervenir. Ainsi, le complexe $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}(\text{Cl})\text{CHOHCH}_3)$ conduit aussi à une valeur de 312 ppm/TMS pour le déplacement chimique du carbone carbénique. Cependant il ne subit pas de réaction de méthanolyse puisqu'on peut le préparer par réduction du composé polyhalogéné correspondant ($\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_3$) par la ferrotétraphénylporphyrine en présence de poudre de fer en suspension dans un mélange chlorure de méthylène-méthanol [6].

Conclusion

La méthode de réduction des dérivés polyhalogénés par les ferroporphyrines, en présence d'un excès de réducteur, est donc une voie d'accès générale à toute une

TABLEAU 2

VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES CARBONES CARBÉNIQUES DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{TPP})$ (carbène) (δ ppm par rapport au TMS)

Carbène	$\delta(^{13}\text{C})$	Carbène	$\delta(^{13}\text{C})$	Carbène	$\delta(^{13}\text{C})$
$\text{C}(\text{Cl})\text{CN}$	210 [4]	$\text{C}(\text{Cl})\text{SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	265.4 [8]	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	303.7
CCl_2	224 [3]	$\text{C}(\text{Cl})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	266.4 [7]	$\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3^a$	312.0
$\text{C}(\text{Cl})\text{COOC}_2\text{H}_5$	234 [4]	$\text{C}(\text{Cl})\text{SC}_6\text{H}_5$	288.5 [7]	$\text{C}(\text{Cl})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	324.0
		$\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$	302.7 [6]	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$	330.7
		$\text{C}(\text{Cl})\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	303.0 [6]	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	332.0
		$\text{C}(\text{Cl})\text{CHOHCH}_3$	312.0 [6]	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	337.7

^a Les complexes VIIIa et VIIIb sont trop insolubles pour permettre d'effectuer la mesure. Nous avons utilisé dans ce cas une porphyrine à "anse de panier": les positions *ortho* des phényles en position *méso* sont reliées deux à deux par deux chaînes di-ether $\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}$ *trans* l'une par rapport à l'autre [20]. Outre l'avantage de rendre ce complexe carbénique soluble dans le C_6D_6 , la présence des "anses de panier" le rend beaucoup moins sensible à l'oxydation ($t_{1/2} \text{O}_2 = 3 \text{ h}$) [19].

variété de complexes carbéniques des ferroporphyrines [1–13]. La nature exacte des substituants du carbone carbénique dans ces complexes dépend non seulement du dérivé halogéné mais aussi du réducteur et du solvant utilisés.

Cette méthode peut être complétée, dans certains cas, par des réactions d'alkoolyse ou de thionolyse. Ceci permet d'accéder facilement à des complexes carbéniques de ferroporphyrines qui ne sont plus stabilisés par des atomes d'halogène directement liés au carbone carbénique.

La possibilité d'obtenir des complexes carbéniques α -aminés, par aminolyse des complexes carbéniques α -chlorés, est en cours d'étude.

Partie expérimentale

Les spectres d'absorption électronique ont été effectués en solution benzénique à l'aide d'un spectromètre Super-Scan 3 ou Aminco DW2. Les longueurs d'onde sont exprimées en nanomètre et les coefficients d'extinction molaire ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sont déterminés par réaction des complexes carbéniques des ferroporphyrines avec un excès de pyridine ou d'acide chlorhydrique et comparaison des valeurs obtenues avec celles de l'hémochrome Fe(P)(Py)_2 ou des chloroferroporphyrines [21]. Les spectres de RMN ^1H des complexes carbéniques sont enregistrés, à 31°C , en solution dans le CDCl_3 (2 à $4 \cdot 10^{-2} M$) à l'aide d'un spectromètre Varian EM 390, les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne, les constantes de couplage sont exprimées en hertz. Les spectres de ^{13}C sont enregistrés, à 20°C , en solution dans le CDCl_3 ou le C_6D_6 (4 à $8 \cdot 10^{-2} M$), sur un appareil Bruker WM90 (largeur spectrale 6000 Hz, nombre d'accumulations de 50 000 à 100 000, pulse 45° , mémoire 8 K points, temps d'accumulation 2 s). Les tubes RMN sont préparés sous argon et scellés sous vide. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS; la raie centrale du CDCl_3 (76.99 ppm) ou du C_6D_6 (128.5) est utilisée comme référence interne. Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de Gif sur Yvette.

Produits de départ

Le benzaldéhyde, le *para*-méthylbenzaldéhyde, le pyrrole et l'acide propionique (Aldrich et Prolabo) sont distillés avant utilisation. Le trichloro-1,1,1 éthane et le benzylthiol (Aldrich) sont utilisés tels quels. Le trichloro-1,1,1 méthyl-2 propane (Eb $60^\circ\text{C}/110 \text{ mmHg}$) est obtenu par hydrogénation du trichloro-1,1,1 méthyl-2 propène-2 [22] (PtO_2 comme catalyseur, pression d'hydrogène 140 bars, à température ambiante). La tétraphénylporphyrine et la tétratolylporphyrine sont préparées selon la méthode de Adler [23] et purifiées selon Smith [24]. Les chloro-ferroporphyrines correspondantes, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TTP})(\text{Cl})$, sont obtenues par insertion d'un atome de fer à partir des bases libres et de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en utilisant le diméthylformamide comme solvant [25] et caractérisées par leurs spectres d'absorption électronique dans le benzène.

Complexes carbéniques de ferroporphyrines

Tous les complexes carbéniques des ferroporphyrines sont très instables vis à vis de l'oxygène. De ce fait, tous les solvants sont longuement dégazés sous argon avant leur utilisation. Les réactions sont suivies par spectroscopie visible (prélèvement d'un échantillon dilué dans du benzène dégazé) ce qui permet de déterminer leur durée.

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes obtenus sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 3. Le Tableau 4 contient les résultats des analyses élémentaires des nouveaux complexes carbéniques obtenus.

Complexes carbéniques α -chlorés: Fe(P)(C(Cl)R)

VIIIa: P = TPP, R = CH₃ préparé selon la référence 6.

VIIIb: P = TTP, R = CH₃ préparé selon un mode opératoire identique à partir de 240 mg (3.15×10^{-4} mole) de Fe^{III}(TTP)(Cl) dissous dans 60 ml de benzène dégazé. On ajoute 30 ml d'une solution aqueuse de dithionite de sodium et après 15 minutes d'agitation, sous argon, 100 μ l de trichloro-1,1,1 éthane. Après deux heures de réaction, le prélèvement d'un échantillon permet, après dilution dans du benzène dégazé, de vérifier que la réaction est totale. La phase organique est lavée à l'eau et le solvant partiellement évaporé. Le complexe VIIIb est précipité par addition de pentane. La poudre ainsi obtenue est recristallisée dans un mélange benzène/pentane (rendement 90% par rapport à la porphyrine de départ).

VIIIc: P = TPP, R = (CH₃)₂CH préparé selon un mode opératoire identique à partir de 350 mg (5×10^{-4} mole) de Fe(TPP)(Cl) et de 200 μ l de trichloro-1,1,1 méthyl-2 propane (rendement 95%).

VIIId: P = BH(C₁₀)₂, R = CH₃ (porphyrine à "anse de panier": les positions *ortho* des phényles sont reliées par deux chaînes di-ether O(CH₂)₁₀O, *trans* l'une par rapport à l'autre [20]) préparé selon la méthode précédente à partir de 70 mg (6.7×10^{-5} mole) et 30 μ l de trichloro-1,1,1 éthane. Toutefois le temps de réaction est porté à 24 h et le complexe n'est pas recristallisé mais isolé par lyophilisation de la solution benzénique. Il est identifié par comparaison de ces données spectroscopiques à celles déjà décrites [19].

Complexes carbéniques α -alkoxylés: Fe(P)(C(OR')R)

(A) sans isoler les complexes carbéniques α -chlorés (VIII). Après avoir placé 2 g de poudre de fer dans un flacon de 100 ml, on ajoute environ 300 mg de Fe^{III}(P)(Cl) dissous dans 60 ml de CH₂Cl₂ et 3 ml de méthanol (complexes IX et XII) ou d'éthanol (complexes X). La solution est déoxygénée pendant 20 minutes en maintenant un courant d'argon. Le mélange réactionnel est ensuite vigoureusement agité. Après réduction totale en Fe^{II}(P), on ajoute 100 à 200 μ l de trichloro-1,1,1 éthane (complexes IX et X) ou de trichloro-1,1,1 méthyl-2 propane (complexe XIIc) et on maintient l'agitation jusqu'à formation totale des complexes α -alkoxylés (de 3 à 24 h) ce qui est vérifié par spectroscopie UV-visible). On filtre la solution organique et on la concentre. On constate alors la formation de PH₄²⁺, de couleur verte, vraisemblablement due à l'action de l'acide chlorhydrique formé in situ sur les complexes des porphyrines du fer (démétallation). Le dichlorométhane étant presque totalement évaporé, on ajoute, selon le complexe désiré 50 ml de méthanol ou d'éthanol, ce qui a pour conséquence de faire précipiter les complexes carbéniques alors que PH₄²⁺ reste en solution. Après filtration, on lave 2 à 3 fois le précipité par de l'alcool. Les complexes carbéniques α -alkoxylés sont recristallisés dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH ou C₂H₅OH (rendements 80% par rapport à Fe(P)(Cl)).

(B) après avoir isolé les complexes carbéniques α -chlorés (VIII). Les complexes α -chlorés (environ 250 mg) sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ déoxygéné. On ajoute 5 ml de méthanol ou d'éthanol et le mélange réactionnel est vigoureusement agité jusqu'à ce que le spectre visible d'un échantillon (dilué dans du benzène)

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES COMMUNES DES CYCLES PORPHYRINIQUES DES COMPLEXES CARBÉNIQUES DES FERROPORPHYRINES: $\text{Fe}(\text{P})(\text{C}(\text{XR}^1)\text{R})$

P	RMN ^1H ^{a,b}	RMN ^{13}C ^a
TPP	8.59 (s, 8H)	C_6D_6 : 147.9; 143.3; 134.4; 133.8; 122.2 ^c CDCl_3 : 145.9; 141.6; 132.2; 133.0; 126.9 126.1; 120.8
	8.04 (m, 8H)	
	7.67 (m, 12H)	
TTP	8.59 (s, 8H)	^d
	7.89 (d, <i>J</i> 7, 8H)	
	7.43 (d, <i>J</i> 7, 8H)	
	2.62 (s, 12H)	

^a δ en ppm par rapport au TMS, *J* en hertz. ^b En solution dans le CDCl_3 , à 31°C ($\delta \pm 0.05$ ppm). ^c Deux des signaux correspondants aux carbones des phényles du cycle sont dissimulés par les signaux du solvant ($\delta \pm 0.2$ ppm). ^d Les complexes carbéniques de la ferrotétratolylporphyrine sont trop insolubles pour permettre d'effectuer la mesure.

indique que la réaction est totale. Après concentration de la solution jusqu'à un volume de 3 à 5 ml, on précipite le complexe désiré en ajoutant du méthanol ou de l'éthanol, on lave le précipité 2 à 3 fois avec de l'alcool et on recristallise dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (rendements 90%).

TABLEAU 4

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES COMPLEXES CARBÉNIQUES DE FERROPORPHYRINE DÉCRITS

Complexes ^a	(Trouvée (calc.)(%))				
	C	H	N	Cl	S
IXa, CH_3OH	76.00	5.39	6.91	^b	
	(75.99)	(5.05)	(7.38)		
Xa, 0.1 CH_2Cl_2	76.85	4.97	7.48	0.90	
	(77.11)	(4.83)	(7.48)	(0.93)	
XIa, 0.1 CH_2Cl_2	77.09	4.72	6.92	1.01	4.06
	(77.10)	(4.62)	(6.77)	(0.86)	(3.87)
VIIIb	75.87	5.21	6.94	4.82	
	(76.29)	(4.99)	(7.12)	(4.50)	
IXb	77.74	5.42	7.23		
	(78.26)	(5.41)	(7.16)		
Xb, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	76.88	5.89	6.82	^b	
	(76.96)	(5.94)	(6.65)		
XIb	77.51	5.39	6.46	^b	3.55
	(78.25)	(5.30)	(6.40)		
VIIIc	75.73	4.67	7.30	4.58	
	(75.95)	(4.65)	(7.38)	(4.47)	
XIIc, 0.15 CH_2Cl_2	76.84	4.92	7.31	1.33	
	(76.92)	(5.03)	(7.30)	(1.38)	

^a Dans certains cas, le solvant de recristallisation n'a pas pu être éliminé totalement même après 24 h sous 10^{-2} mmHg (l'évaluation de la quantité de solvant présente dans l'échantillon est confirmée par examen des spectres de RMN ^1H). ^b Absence de chlore lors des mesures effectuées.

Complexes carbéniques α -soufrés: Fe(P)(C(SCH₂C₆H₅)CH₃)

Les complexes XI sont préparés selon la méthode précédente (méthode B) à partir de 250 mg de complexe carbénique α -chloré VIII dissous dans 60 ml de CH₂Cl₂ et de 100 μ l de benzylthiol. Ils sont recristallisés dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH (rendement 65–70%).

Remerciements

Nous remercions le Docteur M. Momenteau (Université Paris XI, Institut Curie) pour un don de porphyrine à "anse de panier".

References

- 1 D. Mansuy, *Pure et Appl. Chem.*, 52 (1980) 681.
- 2 M. Lange, Thèse de doctorat, Paris, 1981.
- 3 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, P. Guérin, P. Morlière, D. Brault et M. Rougée, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 648.
- 4 D. Mansuy, P. Guérin et J.C. Chottard, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 195.
- 5 D. Mansuy et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638.
- 6 P. Guérin, J.P. Battioni, J.C. Chottard et D. Mansuy, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 201.
- 7 J.P. Battioni, J.C. Chottard et D. Mansuy, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2056.
- 8 J.P. Battioni, J.C. Chottard et D. Mansuy, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 791.
- 9 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, J.F. Bartoli, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 781.
- 10 D. Mansuy, M. Lange et J.C. Chottard, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6437.
- 11 (a) D. Mansuy, J.P. Lecomte, J.C. Chottard et J.F. Bartoli, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3119; (b) J.P. Battioni, D. Dupré et D. Mansuy, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 303.
- 12 P. Guérin et D. Mansuy, travaux non publiés.
- 13 (a) D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard et J.F. Bartoli, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3027; (b) T.C. Bruice, P.G. Furter et S.S. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4578.
- 14 D.L. Reger et M.D. Dukes, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 67.
- 15 (a) G.R. Clark, S.V. Hoskins et W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C9; (b) W.R. Roper et L.J. Wright, *ibid.*, 233 (1982) C59.
- 16 (a) G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper et L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6571; (b) G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper et L.J. Wright, *ibid.*, 102 (1980) 1206.
- 17 G.R. Clark, W.R. Roper et L.J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C7.
- 18 D. Mansuy, J.P. Battioni, J.C. Chottard et V. Ullrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3971.
- 19 M. Fontecave, Thèse de 3^e cycle, Paris, 1981.
- 20 (a) M. Momenteau, B. Loock, J. Mispelter et E. Bisagni, *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 77; (b) M. Momenteau et B. Loock, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 315; (c) M. Momenteau, J. Mispelter, B. Loock et E. Bisagni, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* (1983) 189.
- 21 D. Brault, Thèse de doctorat, Paris, 1976.
- 22 M. Julia et C. Binet du Jassonneix, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 743.
- 23 D.A. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476.
- 24 (a) G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2887; (b) G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* (1975) 1401.
- 25 E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava et A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3162.