

ALKYLSULFONATO(PORPHYRINATO)GALLIUM(III). DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA METHYLSULFONATO-(OCTAETHYL-2,3,7,8,12,13,17,18-PORPHYRINATO)-GALLIUM(III)

A. BOUKHRIS, C. LECOMTE

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie (UA No. 809), Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, B.P. No. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, (France)

A. COUTSOLELOS et R. GUILARD*

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au C.N.R.S. (UA 33), Faculté des Sciences "Gabriel", 6, Boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)

(Reçu le 26 juillet 1985)

Summary

The insertion of sulfur dioxide into the alkyl-gallium bond of gallium(III) porphyrins [Ga(Por)R] gives rise to sulfinato compounds which can easily be oxidized to the corresponding sulfonato complexes. The latter are also generated by acidic hydrolysis of the Ga-Cl bond of chlorogallium(III) porphyrins [Ga(Por)Cl] by the appropriate sulfonic acid. The obtained derivatives are characterized on the basis of mass spectrometry, ¹H NMR, and UV-visible data. The crystal structure of [Ga(OEP)(SO₃CH₃)] (OEP = 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato) has been determined by X-ray diffraction methods. The crystals are monoclinic, space group *P*2₁/*c*, with *a* 14.08(2), *b* 16.129(9), *c* 19.274(3) Å, β 126.05(1), and *Z* = 4. The structure has been solved by the heavy atom method and refined to an *R* index of *R*(*F*) = 0.0635 and *R*_w(*F*) = 0.0615 with the SHELX Program. The gallium atom is five-coordinated by the four nitrogen atoms of the porphyrin and one oxygen atom of the sulfonato group (Ga-O(1) 1.908(6) Å).

Résumé

L'insertion du dioxyde de soufre entre l'atome de gallium et le groupe alkyle de gallium(III) porphyrines [Ga(Por)R] conduit à des dérivés sulfinates qui sont aisément oxydés en les complexes sulfonates correspondants. Ces derniers sont aussi obtenus par hydrolyse acide de la liaison Ga-Cl des chlorogallium(III) porphyrines par l'acide sulfonique approprié. Les dérivés isolés sont caractérisés sur la base des données de spectrométrie de masse, de RMN protonique et de spectroscopie UV-visible. La structure cristalline du composé [Ga(OEP)(SO₃CH₃)] a été déterminée

par les méthodes de diffraction X. Les cristaux sont monocliniques, le groupe d'espace $P2_1/c$ avec a 14.081(2), b 16.129(9), c 19.274(3) Å, β 126.05(1) et $Z = 4$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée à un indice R de $R(F) = 0.0635$ et $R_w(F) = 0.0615$ à l'aide de la chaîne de programmes SHELX. L'atome de gallium est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote de la porphyrine et un atome d'oxygène du groupe sulfonato (Ga – O(1) 1.908(6) Å).

Introduction

L'étude des complexes métalloporphyriniques à liaison σ métal carbone a suscité un nombre considérable de travaux depuis qu'il a été montré que de tels complexes étaient formés lors du cycle catalytique de macromolécules biologiques [1–18]. En revanche, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la réactivité de ces systèmes modèles et seules quelques publications traitent des réactions d'insertion de molécules légères telles l'oxygène moléculaire [4,19], le monoxyde de carbone [20,21] et le dioxyde de carbone [22,23]. Nous avons par ailleurs montré que l'insertion de dioxyde de soufre au niveau de la liaison métal-carbone de systèmes indoporphyriniques conduisait à des complexes sulfinato et sulfonato de structure polymérique [24]. De tels matériaux présentent a priori des propriétés de conduction intéressantes mais les difficultés rencontrées dans cette série en cristallogénèse nous ont conduit à envisager la synthèse des dérivés galloporphyriniques correspondants.

Aussi, dans ce mémoire nous décrivons la synthèse des sulfonatogalloporphyrines $[\text{Ga}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{R})]^*$, leurs caractéristiques physicochimiques ainsi qu'une étude de diffraction aux rayons X du complexe $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$.

Partie expérimentale

Synthèse.

Préparation des précurseurs. Les précurseurs $[\text{Ga}(\text{Por})\text{Cl}]$ et $[\text{Ga}(\text{Por})(\text{CH}_3)]$ ont été préparés selon les méthodes déjà décrites dans la littérature [25,26].

Préparation des alkylsulfonato(porphyrinato)gallium(III)

Voie A. Une solution de 64.6 mmol de $[\text{Ga}(\text{Por})(\text{CH}_3)]$ dans 100 ml de dichlorométhane distillé sous atmosphère contrôlée est refroidie à -18°C . En maintenant le milieu réactionnel sous vive agitation on fait passer un faible courant d'anhydride sulfureux sec durant 1 h. On laisse ensuite revenir la solution à température ambiante, évapore la solution sous pression réduite et dissout le brut résiduel dans 100 ml de toluène. La solution toluénique sous agitation est portée à reflux puis on fait barboter un courant d'oxygène durant 1 h 30 min. Après évaporation du solvant, le solide est recristallisé.

Voie B. A 62.7 mmol de $[\text{Ga}(\text{Por})\text{Cl}]$ dans 150 ml de toluène anhydre on ajoute 65 mmol d'acide sulfonique dans 10 ml de toluène. La solution toluénique est ensuite portée à reflux durant 2 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le brut résiduel est recristallisé.

* Por = porphyrinato; OEP = octaéthyl-2,3,7,8,12,13,17,18-porphyrinato; TPP = tétraphényl-5,10,15,20-porphyrinato.

TABLEAU 1
 CARACTÉRISTIQUES DES RÉACTIONS DONNANT NAISSANCE AUX COMPLEXES [Ga(Por)(SO₃R)] ET RÉSULTATS ANALYTIQUES RELATIFS AUX
 PRODUITS OBTENUS

Composés	Solvant de recristallisation ^a	Rendement (%) ^b	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé (calc.) (%))					
				C	H	N	S	F	Ga
[Ga(OEP)(SO ₃ CH ₃)](III _{1a})	A/C	72 (63)	C ₃₇ H ₄₇ N ₄ SO ₃ Ga	63.7 (63.71)	6.8 (6.79)	8.0 (8.03)	4.4 (4.60)		10.2 (9.99)
[Ga(OEP)(SO ₃ CF ₃)](III _{1b})	A	80	C ₃₇ H ₄₄ N ₄ SO ₃ F ₃ Ga	59.3 (59.13)	5.6 (5.91)	7.4 (7.46)	4.3 (4.27)	7.6 (7.58)	8.6 (9.27)
[Ga(TTP)(SO ₃ CH ₃)](III _{2b})	B/C	67 (76)	C ₄₅ H ₃₁ N ₄ SO ₃ Ga	69.5 (69.51)	3.9 (4.02)	6.9 (7.02)	4.1 (4.12)		9.0 (8.98)
[Ga(TPP)(SO ₃ CF ₃)](III _{2b})	A	86	C ₄₅ H ₂₈ N ₄ SO ₃ F ₃ Ga	65.0 (65.00)	3.3 (3.39)	6.3 (6.74)	3.7 (3.85)	6.6 (6.86)	8.3 (8.38)

^a A: toluène; B: benzène; C: heptane. ^b Les rendements donnés entre parenthèses sont relatifs à la méthode A.

Les caractéristiques des réactions et les résultats analytiques relatifs aux produits obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

Spectrométrie de masse

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

Spectroscopie RMN ¹H

Les spectres ont été relevés sur un appareil Bruker WM 400 du Cerema (Centre

TABLEAU 2
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Formule	C ₃₇ H ₄₇ GaN ₄ SO ₃
Masse molaire	697.59
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	P2 ₁ /c
Conditions d'extinction	h0l, l = 2n; 0k0, k = 2n
Dimensions du cristal	0.3 × 0.14 × 0.06 mm ³
Couleur du cristal	violet
Paramètres (T = 293 K)	
a (Å)	14.081(2)
b (Å)	16.129(9)
c (Å)	19.274(3)
β (°)	126.05(1)
V (Å ³)	3539(3.5)
Z	4
Densité calculée	1.31 g/cm ³
μ (cm ⁻¹) Cu-K _α	19.81
Instrument utilisé	Enraf Nonius CAD 4 F
Radiation	Cu-K _α monochromateur graphite
Type de scan	ω-2θ
θ _{min} - θ _{max} (°)	1-70
Vitesse de scan (°/min)	0.3 < v < 2.5
Largeur de scan	0.8 + 0.14 tg θ
Angle de sortie des RX	3°
Ouverture (mm)	3 + tg θ
Limite (hkl)	-17 ≤ h ≤ +17; 0 ≤ k ≤ 19; 0 ≤ l ≤ 23
Nombre de réflexions mesurées	7495
Nombre de réflexions uniques	5525
Accord entre réflexions équivalentes	$\frac{\Sigma(F^2 - \langle F^2 \rangle)}{\Sigma \langle F^2 \rangle}$
	R _i (F ²) = 0.031
Nombre de réflexions utilisées (I > 3 σ(I))	N = 3539
Nombre de paramètres affiné	N _p = 391
N/N _p	9.05
Programmes utilisés	SHELX, ORTEP
R(F)	0.0635
R _w (F)	0.0615
w	w = 1/[σ ² (F) + 0.001 F ²]
Ecart maximum Δ/σ	3.6+ pour z de C(20)

de Résonance Magnétique de l'Université de Dijon). Les mesures ont été effectuées sur des solutions de 4 mg de complexe dissous dans 0.3 cm³ de CDCl₃ contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

Spectroscopie dans le visible et l'ultra-violet

Les spectres ont été relevés sur un spectrophotomètre Perkin–Elmer 559 à partir de solutions benzéniques (concentrations: 5×10^{-3} mol l⁻¹). Seuls les spectres électroniques des chlorogalloporphyrines [Ga(Por)Cl] ont été relevés à partir de solutions méthanoliques.

Spectroscopie infra-rouge

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

Détermination de la structure cristalline et moléculaire

Les cristaux de [Ga(OEP)(SO₃CH₃)] ont été recristallisés dans une solution de toluène/heptane (2/1). Le groupe spatial, les paramètres et les conditions de mesure des intensités diffractées sont donnés dans le Tableau 2. Les intensités diffractées ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, l'absorption a été négligée ($(\mu R)_{\max} = 0.6$). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, chaque atome non hydrogène a été affecté d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène relevées sur les sections de la différence de la densité électronique ont été fixées durant l'affinement ($\langle U_H^2 \rangle 0.05 \text{ \AA}^2$). L'ensemble a été affiné à l'aide de la chaîne de programmes SHELX 79 [27]; il n'a pas été fait de corrections d'extinction secondaire, les réflexions fortes observées à petits $\sin \theta / \lambda$ étant en excellent accord avec celles calculées.

Les facteurs de diffusion utilisés pour l'ensemble des atomes légers proviennent de la référence 27 et ceux de l'atome de gallium (f , $\Delta f'$, $\Delta f''$) des tables internationales de cristallographie [28].

Les facteurs thermiques anisotropes des atomes non hydrogène, les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène et une liste des facteurs de structure sont donnés en matériel supplémentaire.

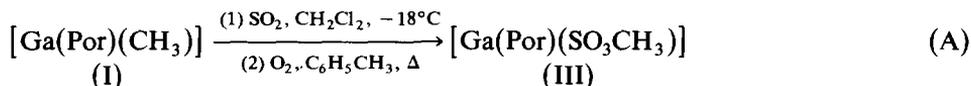
Résultats et discussion

Synthèse

L'insertion du dioxyde de soufre au niveau d'une liaison métal–carbone est généralement effectuée soit par passage d'un courant d'anhydride sulfureux dans la solution du complexe organométallique maintenue à basse température, soit en dissolvant le dérivé organométallique dans le dioxyde de soufre liquéfié qui joue à la fois le rôle de réactif et de solvant réactionnel.

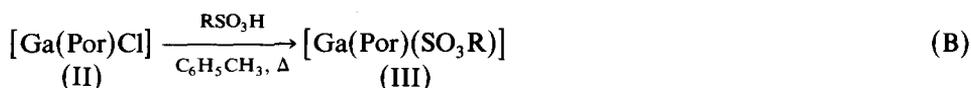
Les sulfonatogalloporphyrines [Ga(Por)(SO₃R)] ont été préparées selon deux méthodes différentes au départ des alkylgalloporphyrines (I) ou des chlorogalloporphyrines (II) (voie A ou voie B). Pour préparer les complexes sulfonato selon la voie A on fait passer à -18°C un courant d'anhydride sulfureux dans une solution d'alkylgalloporphyrine dans le chlorure de méthylène. Les sulfinatogalloporphyrines initialement formées se transforment très aisément en présence de traces d'oxygène en les complexes sulfonato correspondants. Aussi, le dérivé d'insertion isolé après

évaporation du milieu réactionnel a-t'il été soumis après dissolution dans le toluène à un courant d'oxygène moléculaire. En maintenant la solution toluénique à reflux durant une heure, la conversion sulfinato → sulfonato est totale. Le rendement global de ces deux réactions successives est de l'ordre de 65%.



(Por = OEP, TPP)

On observe également la formation des sulfonatogalloporphyrines en opposant les chlorogalloporphyrines à l'acide sulfonique approprié dans une solution toluénique. Le rendement de la transformation est alors de l'ordre de 85%.



(Por = OEP, TPP; R = CH₃, CF₃)

Etablissement des structures

Les résultats analytiques conduisent à attribuer aux complexes III la formule moléculaire [Ga(Por)(SO₃R)]. La structure des composés est proposée sur la base des données spectrales de masse et de RMN protonique; un représentant de cette nouvelle famille de composés a été étudié par diffraction aux rayons X. Enfin, nous décrivons les caractéristiques spectroscopiques UV-visible et infra-rouge des complexes synthétisés.

Spectrométrie de masse

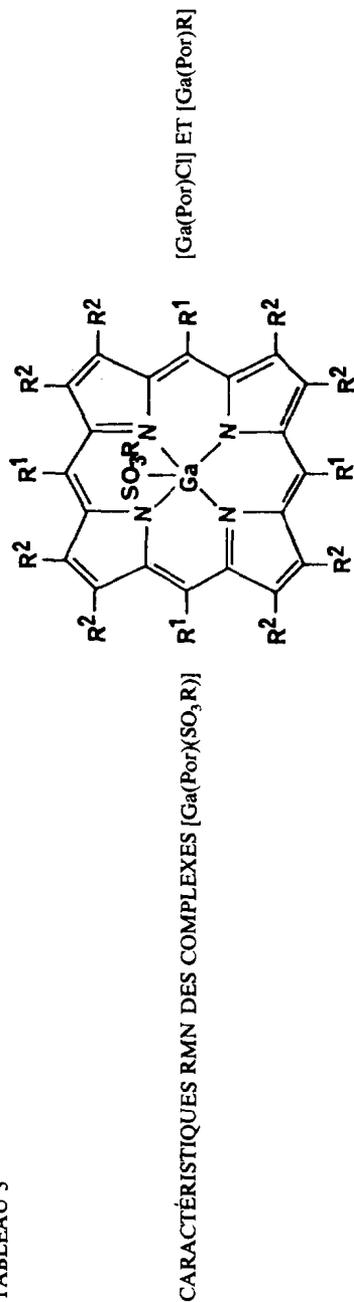
Les spectres des alkylsulfonatogalloporphyrines confirment totalement la formule moléculaire proposée à partir des résultats de l'analyse élémentaire. En effet, pour tous les composés, le pic moléculaire M⁺ apparaît avec une abondance relative variant entre 28 et 100%. Pour les complexes [Ga(Por)(SO₃CH₃)] le pic de base correspond au fragment (M - SO₃CH₃)⁺ ou à l'ion de recombinaison (M - SO₃CH₃ + 1)⁺ alors que pour les dérivés [Ga(Por)(SO₃CF₃)], l'entité (M - 1)⁺, M⁺ ou (M + 1)⁺ est le pic parent. Les autres fragments observés sur le spectre de masse et les pics de recombinaison n'apportent pas d'informations structurales dignes d'intérêt.

Spectroscopie RMN ¹H

Les caractéristiques RMN ¹H des sulfonatogalloporphyrines (III) ainsi que celles des dérivés précurseurs [Ga(Por)R] (I) ou [Ga(Por)Cl] (II) sont rassemblées dans le Tableau 3.

L'examen des données figurant sur ce tableau fait apparaître que la morphologie et les déplacements chimiques des signaux de résonance des protons des macrocycles porphyriniques des complexes sulfonato (III) sont très proches de ceux de leurs précurseurs I et II. En série octaéthylporphyrinique on peut seulement souligner un léger déblindage des protons méso qui apparaissent vers 10.40 ppm. En revanche, on note un net déblindage des protons du groupe méthyle indirectement lié au coeur métallique si on prend la position due signal de résonance des protons méthyliques

TABLEAU 3



Composes	R ¹	R ²	R	Protons de R ¹		Protons de R ²		Protons de R	
				m/i	δ(ppm)	m/i	δ(ppm)	m/i	δ(ppm)
[Ga(OEP)Cl]	(II ₁)	H	C ₂ H ₅	s/4	10.32	t/24	1.96		
[Ga(OEP)X(CH ₃)]	(I ₁)	H	C ₂ H ₅	s/4	10.17	4.15	1.93	s/3	-6.71
[Ga(OEP)X(SO ₃ CH ₃)]	(III _{1a})	H	C ₂ H ₅	s/4	m/16	4.14	1.96	s/3	-0.85
[Ga(OEP)X(SO ₃ CF ₃)]	(III _{1b})	H	C ₂ H ₅	s/4	10.38	t/24	1.96		
[Ga(TPP)Cl]	(II ₂)	C ₆ H ₅	H	s/4	m/16	4.19	9.07		
[Ga(TPP)X(CH ₃)]	(I ₂)	C ₆ H ₅	m,p-H	m/8	8.20	4.20	8.97	s/3	-6.22
[Ga(TPP)X(SO ₃ CH ₃)]	(III _{2a})	C ₆ H ₅	CH ₃	7.76	8.18	s/8	9.14	s/3	-0.39
[Ga(TPP)X(SO ₃ CF ₃)]	(III _{2b})	C ₆ H ₅	H	m/8	8.22	s/8	9.15		
			m,p-H	7.73	8.21	s/8			
			o-H	m/12	7.79				
			o-H	m/12					
			o-H	m/12					
			o-H	m/12					
			m,p-H	m/8					
			m,p-H	m/8					

des méthylgalloporphyrines (II) comme signal de référence. La différence des glissements chimiques des protons du ligand axial des dérivés $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$ et $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$ est de l'ordre de 6 ppm ($\delta(\text{CH}_3) - 0.85$ et -6.71 ppm respectivement). Ce phénomène déjà observé dans d'autres séries métalloporphyriniques [4,5,8,19,22,24,26,29-35] est directement lié à l'effet de la distance du ligand R au métal et au macrocycle. Par ailleurs, les protons méthyliques du ligand axial apparaissent à -0.85 ppm pour $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$ et à -0.39 ppm pour $[\text{Ga}(\text{TPP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$. Cette différence de déplacement chimique est attribuable essentiellement à l'effet du courant de cycle des deux macrocycles porphyriniques et on trouve logiquement que les octaéthylporphyrines possèdent un courant de cycle supérieur à celui des tétraphénylporphyrines [36,37].

Il est établi que l'étude de RMN protonique à haute résolution des protons macrocycliques permet de préciser le schéma de coordination du coeur métallique [37]. En particulier, pour la série octaéthylporphyrinique l'anisochronie des protons méthyléniques des restes éthyle dépend de l'asymétrie de la coordination au niveau du métal et de l'écart de l'élément métallique par rapport au plan macrocyclique. Comme en série indoporphyrinique [24] cette étude devait permettre de vérifier la nature monomérique ou polymérique des sulfonatogalloporphyrines. Nous avons ainsi étudié l'évolution de la morphologie spectrale du complexe $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$ en fonction de la concentration et du solvant. Sur la Fig. 1 nous avons représenté le signal de résonance des protons méthyléniques dans le deutérochloroforme et l'hexadeutérobenzène pour une concentration de $2.86 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Dans les deux cas le couplage entre les protons méthyléniques et méthyliques est du type ABR_3 et l'anisochronie des protons H^{A} et H^{B} du groupe méthylénique est plus marquée dans le benzène. Dans ce dernier solvant on observe un abaissement de symétrie de la molécule qui pourrait résulter d'une interaction entre le métallomacrocycle et le solvant accroissant l'inéquivalence magnétique des deux faces du macrocycle. En revanche, quelle que soit la dilution, on observe un spectre de type ABR_3 pour les protons méthyléniques qui ne peut correspondre qu'à un schéma de pentacoordination de l'atome de gallium et par là-même à un arrangement monomérique.

Pour les complexes tétraphénylporphyriniques ($\text{III}_{2\text{a}}$) et ($\text{III}_{2\text{b}}$) on note la coalescence des signaux des deux protons situés en *ortho* de la liaison $\text{C}_{\text{mésa}}-\text{C}_{\text{phényle}}$. Ce résultat est en contradiction apparente avec les données de RMN protonique de la

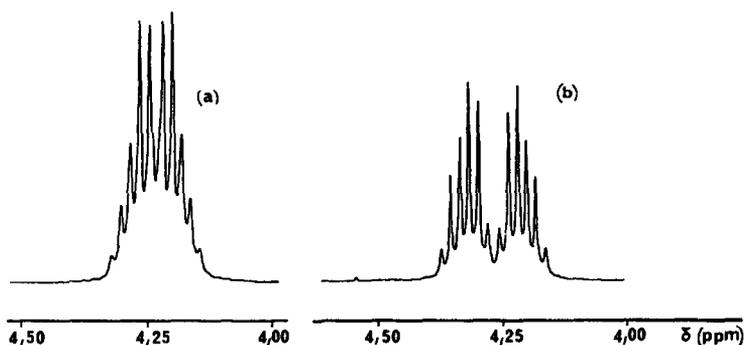


Fig. 1. Signaux de résonance des protons méthyléniques du complexe $[\text{Ga}(\text{OEP})(\text{SO}_3\text{CH}_3)]$ ($\text{III}_{1\text{a}}$): (a) dans CDCl_3 ; (b) dans C_6D_6 .

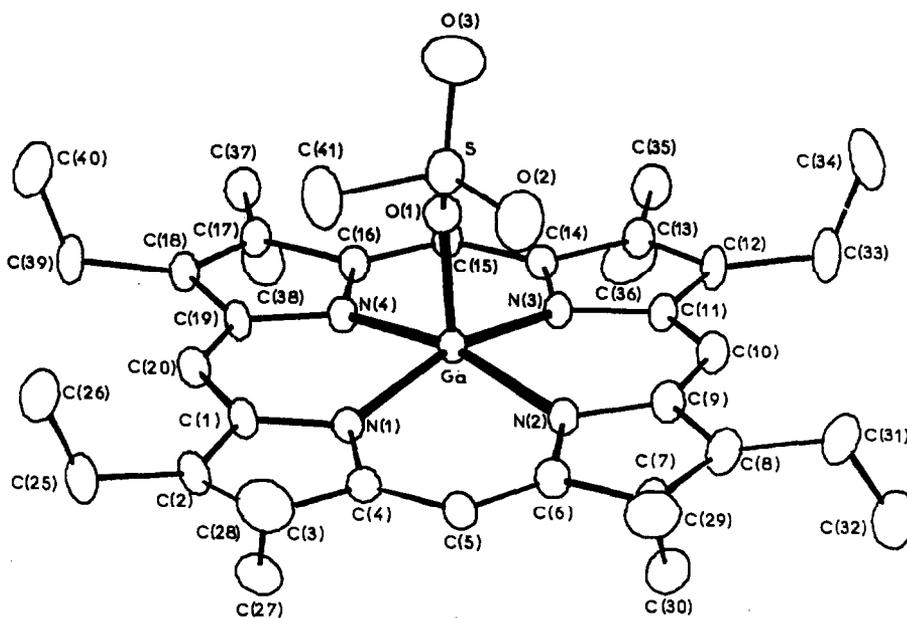


Fig. 2. Vue ORTEP du complexe $[Ga(OEP)(SO_3CH_3)]$ (III_{1a}).

série des octaéthylporphyrines puisqu'elles conduisent à prévoir que les deux faces du macrocycle sont équivalentes. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné en série alkyl(aryl)galloporphyrinique [26] en se référant aux travaux d'Eaton [38], la coalescence des signaux des protons *ortho*-phényliques peut avoir pour origine une situation quasi coplanaire de l'atome de gallium et du macrocycle puisque le rayon ionique de cet élément métallique est faible. La distorsion du macrocycle porphyrinique est par là-même importante et la rotation des groupes phényle est ainsi favorisée.

Sur la base des données de RMN il apparaît peu vraisemblable qu'un arrangement polymérique puisse intervenir dans le cas de la série des sulfonatogalloporphyrines. Cependant, une telle structure pouvait être envisagée à l'état solide et le complexe $[Ga(OEP)(SO_3CH_3)]$ a été étudié par les méthodes de diffraction X.

Méthode de diffraction X

La vue ORTEP de $[Ga(OEP)(SO_3CH_3)]$ est représentée sur la Fig. 2 avec la numérotation utilisée; les Tableaux 4, 5 et 6 donnent respectivement les coordonnées fractionnaires, les distances et angles valentiels de la molécule. Les équations des différents plans moyens ainsi que les écarts des atomes à ces plans sont donnés en matériel supplémentaire.

L'atome de gallium est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote du reste porphyrinique et l'atome d'oxygène O(1) du groupe méthylsulfonate ($\langle Ga-N \rangle$ 2.013(5) Å, $Ga-O(1)$ 1.908(6) Å). L'atome d'oxygène O(1) s'écarte de l'axe de pseudosymétrie 4 de la porphyrine comme l'indiquent les angles $N-Ga-O(1)$ (Tableau 6) entraînant des distances $N(4)-O(1)$ et $N(3)-O(1)$ courtes (respectivement 2.931(7) et 2.847(8) Å).

TABLEAU 4

COORDONNÉES FRACTIONNAIRES, ÉCART TYPE ($\times 10^4$) ET FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENT (Å^2)

Atomes	x/a	y/b	z/c	B
Ga	5176(1)	5627(0)	3784(0)	3.35(3)
S	7028(2)	5195(1)	3406(1)	5.41(9)
C(1)	3631(6)	4215(4)	2607(4)	4.49(30)
C(2)	3537(6)	3326(4)	2561(5)	5.70(36)
C(3)	4338(6)	3035(4)	3368(5)	5.05(34)
C(4)	4956(6)	3744(4)	3900(4)	4.24(30)
C(5)	5892(6)	3727(4)	4757(4)	4.25(30)
C(6)	6533(5)	4392(4)	5272(4)	3.87(27)
C(7)	7546(5)	4330(4)	6146(4)	4.27(27)
C(8)	7928(6)	5116(4)	6413(4)	4.51(30)
C(9)	7159(5)	5658(4)	5703(4)	4.03(26)
C(10)	7236(5)	6515(4)	5706(4)	4.32(27)
C(11)	6491(5)	7042(4)	5056(4)	3.68(26)
C(12)	6570(5)	7938(4)	5097(4)	3.76(28)
C(13)	5627(5)	8233(3)	4323(4)	3.53(27)
C(14)	4997(5)	7516(3)	3811(4)	3.34(25)
C(15)	4019(5)	7550(3)	2973(4)	3.48(26)
C(16)	3398(5)	6880(3)	2453(4)	3.42(26)
C(17)	2359(5)	6927(4)	1589(4)	3.84(26)
C(18)	2055(5)	6140(4)	1293(4)	4.52(27)
C(19)	2894(5)	5599(4)	1980(4)	4.08(25)
C(20)	2901(6)	4746(4)	1943(4)	4.82(30)
C(25)	2775(7)	2821(4)	1735(5)	6.52(43)
C(26)	1654(9)	2721(6)	1585(6)	8.61(57)
C(27)	4559(7)	2163(4)	3692(5)	5.58(39)
C(28)	5542(7)	1767(5)	3749(6)	7.70(53)
C(29)	8069(6)	3535(4)	6627(4)	5.28(35)
C(30)	8818(8)	3122(6)	6457(6)	9.54(68)
C(31)	8983(6)	5388(4)	5276(4)	5.55(32)
C(32)	10061(8)	5481(6)	7309(5)	8.54(46)
C(33)	7521(6)	8427(4)	5845(4)	5.26(32)
C(34)	8562(7)	8526(6)	5861(6)	8.24(48)
C(35)	5226(6)	9103(4)	4045(4)	4.96(33)
C(36)	4217(7)	9341(5)	4029(5)	7.03(42)
C(37)	1750(6)	7709(4)	1105(4)	5.09(0)
C(38)	1079(7)	8120(5)	1353(6)	8.32(0)
C(39)	1057(6)	5869(4)	406(5)	6.74(0)
C(40)	1416(9)	5866(6)	203(5)	10.18(0)
N(1)	4518(4)	4470(3)	3434(3)	3.91(22)
N(2)	6301(4)	5205(3)	4998(3)	3.69(23)
N(3)	5520(4)	6793(3)	4252(3)	3.29(21)
N(4)	3709(4)	6057(3)	2710(3)	3.41(21)
O(1)	6171(3)	5727(2)	3419(3)	4.25(20)
O(2)	6635(5)	4377(3)	3189(4)	8.34(33)
O(3)	7340(5)	5578(4)	2882(4)	9.12(42)
C(41)	8252(6)	5187(7)	4452(5)	9.56(45)

Par ailleurs, l'atome de gallium se trouve à une distance Δ de 0.320(1) Å du plan moyen des quatre atomes d'azote; à titre de comparaison, cette distance est de Δ 0.362(1) Å pour [Ga(OEP)N₃] [39], Δ 0.381(1) pour [Ga(TPP)Cl] [40], Δ 0.45(1) pour

TABLEAU 5
DISTANCES DES LIAISONS (Å)

<i>Polyèdre de coordination</i>			
Ga–N(1)	2.015(5)	Ga–O(1)	1.908(6)
Ga–N(2)	2.021(4)	Ga–O(2)	3.517(8)
Ga–N(3)	2.017(4)	Ga–O(3)	4.306(10)
Ga–N(4)	2.000(4)	Ga–S	3.171(3)
N(4)–O(1)	2.931(7)	N(3)–O(1)	2.847(8)
<i>Ligand</i>			
S–O(1)	1.494(6)	S–O(3)	1.454(10)
S–O(2)	1.396(6)	S–C(41)	1.715(7)
<i>Macrocycyle</i>			
N(1)–C(1)	1.387(7)	N(2)–C(6)	1.380(8)
N(1)–C(4)	1.381(7)	N(2)–C(9)	1.380(7)
C(1)–C(2)	1.438(9)	C(6)–C(7)	1.432(7)
C(2)–C(3)	1.359(9)	C(7)–C(8)	1.355(10)
C(3)–C(4)	1.438(9)	C(8)–C(9)	1.435(8)
C(4)–C(5)	1.380(8)	C(9)–C(10)	1.386(9)
C(5)–C(6)	1.377(8)	C(10)–C(11)	1.360(8)
C(2)–C(25)	1.529(10)	C(7)–C(29)	1.497(9)
C(3)–C(27)	1.495(10)	C(8)–C(31)	1.503(8)
C(25)–C(26)	1.44(2)	C(29)–C(30)	1.44(2)
C(27)–C(28)	1.47(2)	C(31)–C(32)	1.49(2)
N(3)–C(11)	1.391(6)	N(4)–C(16)	1.393(7)
N(3)–C(14)	1.374(7)	N(4)–C(19)	1.393(7)
C(11)–C(12)	1.447(8)	C(16)–C(17)	1.432(7)
C(12)–C(13)	1.373(7)	C(17)–C(18)	1.354(8)
C(13)–C(14)	1.439(7)	C(18)–C(19)	1.438(7)
C(14)–C(15)	1.374(7)	C(19)–C(20)	1.378(9)
C(15)–C(16)	1.381(7)	C(20)–C(1)	1.371(8)
C(12)–C(33)	1.490(8)	C(17)–C(37)	1.502(8)
C(13)–C(35)	1.490(8)	C(18)–C(39)	1.504(8)
C(33)–C(34)	1.46(2)	C(37)–C(38)	1.45(2)
C(35)–C(36)	1.49(2)	C(39)–C(40)	1.53(2)

[Fe(TTP)(SO₂C₆H₅)] [41], Δ 0.69(1) pour [Tl(OEP)Cl] [42] et Δ 0.78(2) Å pour [In(TPP)Cl] [43].

Comme nous l'avons déjà observé pour [In(TPP)(SO₃CH₃)] [24] et [Fe(TPP)(SO₂C₆H₅)] [41], la distance S–O(1) correspondant à l'atome d'oxygène coordonné au métal est plus longue par suite de l'interaction métal–oxygène (Tableau 5). Enfin, les distances et angles dans le macrocycyle n'appellent aucune remarque particulière et sont en accord statistique avec l'ensemble des données publiées (Tableaux 5 et 6).

Spectroscopie UV-visible.

Le tableau 7 rassemble les caractéristiques observées en spectroscopie électronique pour les complexes sulfonato [Ga(Por)(SO₃R)] et celles de leurs précurseurs [Ga(Por)Cl] et [Ga(Por)(CH₃)] y figurent également à titre de comparaison. Pour les complexes sulfonato on observe les bandes B(1, 0), B(0, 0) (ou bande II), Q(2, 0), Q(1, 0), Q(0, 0) et une bande supplémentaire située entre 320 et 340 nm. Cette bande

TABLEAU 6
 ANGLES VALENTIELS (°)

<i>Polyèdre de coordination</i>			
N(1)–Ga–O(1)	104.3(2)	N(2)–Ga–O(1)	102.1(2)
N(3)–Ga–O(1)	92.9(2)	N(4)–Ga–O(1)	97.2(2)
N(1)–Ga–S	89.9(2)	N(2)–Ga–S	90.1(2)
N(3)–Ga–S	107.1(2)	N(4)–Ga–S	109.1(2)
Ga–O(1)–S	137.2(3)		
<i>Ligand</i>			
O(1)–S–O(2)	111.5(4)	O(1)–S–O(3)	110.2(4)
O(1)–S–C(41)	104.4(4)	O(2)–S–O(3)	115.0(5)
O(2)–S–C(41)	107.0(4)	O(3)–S–C(41)	108.3(5)
<i>Macrocycle</i>			
C(1)–N(1)–C(4)	104.5(4)	C(6)–N(2)–C(9)	104.7(4)
N(1)–C(4)–C(5)	122.9(5)	N(2)–C(9)–C(10)	123.6(5)
N(1)–C(4)–C(3)	111.1(5)	N(2)–C(9)–C(8)	110.3(5)
C(3)–C(4)–C(5)	126.0(6)	C(8)–C(9)–C(10)	126.1(5)
C(4)–C(3)–C(2)	106.7(5)	C(9)–C(8)–C(7)	107.4(5)
C(4)–C(3)–C(27)	124.1(6)	C(9)–C(8)–C(31)	125.2(6)
C(2)–C(3)–C(27)	129.1(6)	C(7)–C(8)–C(31)	127.4(6)
C(3)–C(2)–C(1)	106.8(5)	C(8)–C(7)–C(6)	106.2(5)
C(3)–C(2)–C(25)	127.5(6)	C(8)–C(7)–C(29)	128.7(5)
C(1)–C(2)–C(25)	125.4(6)	C(6)–C(7)–C(29)	125.1(6)
C(2)–C(1)–N(1)	110.8(5)	C(7)–C(6)–N(2)	111.3(5)
C(2)–C(1)–C(20)	125.0(5)	C(7)–C(6)–C(5)	124.7(6)
N(1)–C(1)–C(20)	124.1(5)	N(2)–C(6)–C(5)	123.9(5)
C(4)–C(5)–C(6)	127.3(6)	C(9)–C(10)–C(11)	127.1(5)
C(3)–C(27)–C(28)	113.3(9)	C(7)–C(29)–C(30)	114.4(8)
C(2)–C(25)–C(26)	106.5(9)	C(8)–C(31)–C(32)	113.3(8)
C(11)–N(3)–C(14)	105.1(4)	C(16)–N(4)–C(19)	104.3(4)
N(3)–C(14)–C(15)	124.2(5)	N(4)–C(19)–C(20)	123.8(5)
N(3)–C(14)–C(13)	111.6(4)	N(4)–C(19)–C(18)	110.4(5)
C(13)–C(14)–C(15)	124.1(5)	C(18)–C(19)–C(20)	125.8(5)
C(14)–C(13)–C(12)	106.1(5)	C(19)–C(18)–C(17)	107.3(4)
C(14)–C(13)–C(35)	124.1(4)	C(19)–C(18)–C(39)	125.5(5)
C(12)–C(13)–C(35)	129.6(5)	C(17)–C(18)–C(39)	127.2(5)
C(13)–C(12)–C(11)	107.0(4)	C(18)–C(17)–C(16)	107.0(5)
C(13)–C(12)–C(33)	127.6(5)	C(18)–C(17)–C(37)	127.1(5)
C(11)–C(12)–C(33)	125.3(5)	C(16)–C(17)–C(37)	125.9(5)
C(12)–C(11)–N(3)	110.1(4)	C(17)–C(16)–N(4)	110.9(4)
C(12)–C(11)–C(10)	125.5(5)	C(17)–C(16)–C(15)	125.4(5)
N(3)–C(11)–C(10)	124.3(5)	N(4)–C(16)–C(15)	123.7(4)
C(14)–C(15)–C(16)	126.2(5)	C(19)–C(20)–C(1)	126.8(5)
C(13)–C(35)–C(36)	114.5(7)	C(18)–C(39)–C(40)	111.4(7)
C(12)–C(33)–C(34)	113.5(8)	C(17)–C(37)–C(38)	115.1(8)

supplémentaire a une intensité relativement importante, aussi doit-elle correspondre à une bande I plutôt qu'à une bande de type N associée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Cette morphologie spectrale est comparable à celle des alkyl(aryl)galloporphyrines et conduit à classer les complexes sulfonato dans le groupe des hyperporphyrines. Le caractère hyperporphyrinique des complexes évalué à partir du rapport $\epsilon(\text{II})/\epsilon(\text{I})$ (II correspondant à la bande de Soret et I à la bande supplémentaire) est peu marqué.

TABLEAU 7
 CARACTÉRISTIQUES UV-VISIBLE DES COMPLEXES [Ga(Por)(SO₃R)], [Ga(Por)Cl] ET [Ga(Por)R]

Composés	λ (nm) ϵ (mol ⁻¹ l cm ⁻¹)	Bande I	Bande (1, 0)	Bande (0, 0) ou II	ϵ (II)/ ϵ (I)	Q(2, 0)	Q(1, 0)	Q(0, 0)
[Ga(OEP)Cl](II ₁)	λ		377	327		491	528	567
	$\epsilon \times 10^{-3}$		15.9	139.4		0.7	4.4	5.9
[Ga(OEP)(CH ₃)](I ₁)	λ	349	405 e	426		509	549	586
	$\epsilon \times 10^{-3}$	41.7	60.4	185.7	4.45	2.9	15.3	9.4
[Ga(OEP)(SO ₃ CH ₃)](III _{1a})	λ	334	385	406		493	532	571
	$\epsilon \times 10^{-3}$	42.7	60.2	462.1	10.8	5.2	19.2	28.8
[Ga(OEP)(SO ₃ CF ₃)](III _{1b})	λ	334	385	405		492	533	572
	$\epsilon \times 10^{-3}$	30.0	42.2	319.7	10.6	4.0	13.9	20.8
[Ga(TPP)Cl](II ₂)	λ		395	414		548	587	621
	$\epsilon \times 10^{-3}$		4.5	63.3		2.3	0.8	0.3
[Ga(TPP)(CH ₃)](I ₂)	λ	337	419 e	436		531	570	612
	$\epsilon \times 10^{-3}$	35.7	56.7	326.9	9.16	4.4	4.9	7.3
[Ga(TPP)(SO ₃ CH ₃)](III _{2a})	λ	322	402	423		510	548	588
	$\epsilon \times 10^{-3}$	27.7	26.9	360.6	13.0	4.2	14.9	3.6
[Ga(TPP)(SO ₃ CF ₃)](III _{2b})	λ	322	402	422		511	549	588
	$\epsilon \times 10^{-3}$	33.3	42.5	398.0	11.7	6.5	14.8	3.7

En effet, ce rapport est voisin de 10 pour la série octaéthylporphyrinique et de 12 pour la série tétraphénylporphyrinique alors qu'en série alkyl(aryl)galloporphyrinique ces mêmes rapports étaient proches respectivement de 5 et 10. On note de plus logiquement que les gallooctaéthylporphyrines ont des caractéristiques hyperporphyriniques plus marquées que leurs analogues gallo-tétraphénylporphyriniques. Ce résultat peut s'interpréter en considérant l'effet inductif du macrocycle puisque le courant de cycle de l'octaéthylporphyrine est plus important que celui de la tétraphénylporphyrine. Enfin, on note que la substitution d'un groupe alkyle par un reste sulfonate entraîne plusieurs modifications du spectre électronique. On observe en particulier un déplacement hypsochrome de la bande de Soret B(0, 0) ($7 < \Delta\lambda < 20$ nm) et des bandes Q(2, 0) ($16 < \Delta\lambda < 21$ nm), Q(1, 0) ($17 < \Delta\lambda < 22$ nm) et Q(0, 0) ($15 < \Delta\lambda < 24$ nm); on note également le même effet hypsochrome pour la bande I ($\Delta\lambda \approx 15$ nm).

Spectroscopie infra-rouge

A la différence des complexes sulfinates, les spectres infrarouge des sulfonates métalliques sont souvent difficiles à interpréter. En effet, le nombre de bandes apparaissant dans la région $500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ est élevé et leur attribution délicate [44]. Par ailleurs, pour les complexes $[\text{Ga}(\text{Por})(\text{SO}_3\text{CF}_3)]$ on doit observer les absorptions caractéristiques du vibreur CF_3 [45] dans la région $1050\text{--}1250$ et $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, aussi nous donnons ci-après les bandes correspondant à ces deux vibreurs: III_{1a}: 1063, 1007, 569, 539, 522; III_{1b}: 1238, 1063, 1000, 990, 634, 522, 512; III_{2a}: 1113, 1027, 620, 537 et III_{2b}: 1227, 1090, 1031, 1008, 635, 514 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.
- 2 D.A. Clarke, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 309.
- 3 H. Masuda, T. Taga, H. Sugimoto et M. Mori, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 385.
- 4 M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 439.
- 5 H.J. Callot et E. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 111.
- 6 H.J. Callot, F. Metz et R. Cromer, *Nouv. J. Chim.*, 8 (1984) 759.
- 7 H.J. Callot et E. Schaeffer, *Nouv. J. Chim.*, 4 (1980) 311.
- 8 H. Ogoshi, J. Setsune et Z. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 95.
- 9 Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai et H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 478.
- 10 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, H. Kobayashi, H. Sakai et Y. Maeda, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 185.
- 11 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6806.
- 12 P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze et O. Augusto, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3545.
- 13 D. Mansuy, J.P. Battioni, D. Dupré, E. Sartori et G. Chottard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6159.
- 14 D. Mansuy et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638.
- 15 P. Battioni, J.P. Mahy, G. Gillet et D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1399.
- 16 K.L. Kunze et P.R. Ortiz de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1380.
- 17 P. Cocolios, G. Lagrange et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 65.
- 18 D. Mansuy, M. Fontecave et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 317.
- 19 C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 157.
- 20 B.B. Wayland et B.A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 700.
- 21 B.B. Wayland, A. Duttaahmed et B.A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 142.
- 22 M. Nukui, S. Inoue et Y. Ohkatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2055.
- 23 P. Cocolios, R. Guillard, D. Bayeul et C. Lecomte, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2058.
- 24 P. Cocolios, P. Fournari, R. Guillard, C. Lecomte, J. Protas et J.C. Boubel, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1980) 2081.

- 25 J. Goulon, P. Friant, C. Goulon-Ginet, A. Coutsolelos et R. Guillard, *Chem. Phys.*, 83 (1984) 367
- 26 A. Coutsolelos et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 273.
- 27 G.M. Sheldrick, SHELX Crystallographic Calculation Programm, 1976, University of Göttingen, West Germany.
- 28 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1952, vol. 3; 1974, vol. 4.
- 29 R. Guillard, P. Cocolios et P. Fournari, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) C11.
- 30 P. Cocolios, R. Guillard et P. Fournari, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 311.
- 31 H. Ogoshi, J. Setsune, Y. Nanbo et Z. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 329.
- 32 H.J. Callot et E. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 91.
- 33 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2060.
- 34 A.M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw et V. Viswanatha, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1977) 1395.
- 35 H. Ogoshi, J. Setsune et Z. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 317.
- 36 G.N. La Mar et F.A. Walker, dans D. Dolphin (Réd.), *The Porphyrins*, Vol. IV, 1979, p. 61.
- 37 H. Scheer et J.J. Katz, dans K.M. Smith (Réd.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 1975, p. 399.
- 38 S.S. Eaton, D.M. Fishwild et G.R. Eaton, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1542.
- 39 A. Coutsolelos, R. Guillard, A. Boukhris et C. Lecomte, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, sous presse.
- 40 A. Coutsolelos, R. Guillard, D. Bayeul et C. Lecomte, *Polyhedron*, sous presse.
- 41 P. Cocolios, G. Lagrange, R. Guillard, H. Oumous et C. Lecomte, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 567.
- 42 R.W. Scheidt, dans D. Dolphin (Réd.), *The Porphyrins*, vol. III, 1979, p. 463.
- 43 R.G. Ball, K.H. Lee, A.G. Marshall et J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1463.
- 44 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York, 1978, p. 248.
- 45 E. Maslowsky, Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, J. Wiley, New York, 1977, p. 186.