

## ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE RESONANCE DU SCHEMA DE COORDINATION DU FER DE DERIVES FERRIPORPHYRIQUES A LIAISON $\sigma$ METAL–CARBONE

A. TABARD, G. LAGRANGE, 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)*

M. JOUAN et N.Q. DAO\*

*Laboratoire de Chimie et Physico-chimie Minérales, UA 441 du C.N.R.S., Ecole Centrale des Arts et  
Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay Malabry (France)*

(Reçu le 25 novembre 1985)

### Summary

The coordination scheme of  $\sigma$ -alkyl- (or aryl-)iron(III) porphyrins is studied by Raman spectroscopy. The spectroscopic data obtained show that the iron atom is always pentacoordinated whatever the solvent, the temperature, and the nature of the axial or macrocyclic ligands. Also, these measurements prove the presence of complexes with different spin systems. There are high spin ( $S = 5/2$ ), low spin ( $S = 1/2$ ), and high–low spin systems. Moreover, at low temperature the spin system of the metal depends definitely on the solvent.

### Résumé

Le schéma de coordination d'alkyl(aryl)ferriporphyrines est étudié par spectroscopie Raman. Leurs données spectroscopiques montrent que l'atome de fer est toujours pentacoordiné quel que soit le solvant, la température et la nature des ligands axiaux ou équatoriaux. Ces mesures prouvent également que ces complexes peuvent exister dans différents états de spin. L'état haut spin ( $S = 5/2$ ), bas spin ( $S = 1/2$ ) ou le mélange haut spin–bas spin ont été observés. De plus à basse température l'état de spin du métal dépend manifestement du solvant.

---

### Introduction

Composés modèles des hémoprotéines, les alkyl(aryl)ferriporphyrines ont suscité de nombreux travaux [1–21] mais la caractérisation structurale de ces dérivés est très récente et leur comportement physicochimique est apparu tout à fait original.

En effet, nous avons montré que ces complexes à liaison  $\sigma$  métal-carbone sont soit dans un état bas spin, soit dans un état haut spin, voire présentent un mélange des deux états de spin [22]. A l'état solide ou en solution, l'état bas spin est généralement majoritaire à température ambiante pour les composés à reste axial hydrocarboné. Or, cette configuration électronique est tout à fait inhabituelle pour la série des complexes ferriporphyriniques pentacoordinés [23]. De plus, par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et RPE nous avons montré que le comportement magnétique du fer évolue de l'état bas spin vers l'état haut spin lorsque la température diminue et que cette évolution dépend à la fois de la nature du macrocycle porphyrinique et de la nature du ligand axial dans un solvant donné [22]. Par ailleurs, pour les dérivés à reste axial alkylé, les analyses centésimales de certains dérivés ne sont pas en contradiction avec la présence d'une molécule d'eau comme sixième ligand; cette hypothèse est d'autant plus plausible qu'en milieu pyridinique ces mêmes complexes sont hexacoordinés et dans un état bas spin [8].

Afin de lever toute ambiguïté structurale, nous avons étudié cette série de complexes par spectroscopie Raman de résonance. Le choix de cette technique s'imposait puisqu'elle permet en série ferriporphyrinique de déterminer l'état d'oxydation et l'état de spin du métal [24–26]; par ailleurs dans le cas des complexes tétraphénylporphyriniques, Chottard et al. ont mis en évidence qu'une excitation dans le domaine visible entraînait l'apparition d'une nouvelle bande sensible à la géométrie moléculaire [27,28].

Dans cette publication nous discutons les résultats obtenus à l'état solide et en solution dans plusieurs solvants; une étude à différentes températures est également décrite.

### Partie expérimentale

Toutes les opérations ont été conduites sous atmosphères strictement inerte en utilisant la technique du tube de Schlenk. Les solvants ont été purifiés et désoxygénés préalablement à toute utilisation par distillation sur le complexe benzophénone-sodium. Les alkyl(aryl)ferriporphyrines ont été préparées par action d'un organomagnésien sur la chloroferriporphyrine correspondante: les synthèses détaillées ont été décrites précédemment [9, 21].

A l'état solide, les enregistrements Raman ont été effectués sur les produits en dispersion dans le bromure de potassium. Pour obtenir les spectres des échantillons en solution, des capillaires scellés sous atmosphère d'argon ont été utilisés; la concentration de la porphyrine est de l'ordre de  $10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ . La longueur d'onde excitatrice de 514.5 nm est produite par un laser à argon dont la puissance est d'environ 40 mW. Pour éviter toute dégradation thermique de l'échantillon, les capillaires ont été thermostatés à l'aide d'un cryostat à azote liquide. Le montage classique a été utilisé. Pour tous les dérivés, le domaine de fréquence 1000–1700  $\text{cm}^{-1}$  a été enregistré et des accumulations ont souvent été nécessaires pour améliorer la qualité spectrale.

### Résultats et discussion

#### *Etude à l'état solide*

Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans le Tableau 1 ainsi que quelques données de la littérature utilisées comme référence [27–29]. Pour l'ensem-

TABLEAU 1

## BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS FERRIPORPHYRIQUES À L'ÉTAT SOLIDE

Composés <sup>a</sup>	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>			
	A(p)	B(dp)	C(dp)	D(p)
[Fe(TPP)Cl]	1363	1369	1516	1552
[Fe(TPP)(Im) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1370		1540	1568
[Fe(TPP)(Me <sub>2</sub> SO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1360		1507	1545
[Fe(TPP)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H)]	1363	1370	1517	1555
	$\nu_4$ (p)	$\nu_3$ (p)	$\nu_{19}$ (ap)	$\nu_{10}$ (dp)
[Fe(OEP)Cl]	1378	1486	1568	1630
[Fe(OEP)(Im) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1380	1509	1592	1643
[Fe(OEP)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]	1369	<sup>c</sup>	1579	1620

<sup>a</sup> Im = Imidazole; Me<sub>2</sub>SO = diméthylsulfoxyde. <sup>b</sup> p = polarisée; ap = anormalement polarisée; dp = dépolarisée. <sup>c</sup> Non observée.

ble des complexes étudiés, seules sont reproduites selon la nomenclature usuelle [27,28,30,31] les fréquences des bandes qui ont une signification structurale.

Pour [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)]<sup>\*</sup>, la bande B caractéristique d'un schéma de pentacoordination en série tétraphénylporphyrinique apparaît [27,28] et cette donnée spectroscopique conduit à affirmer que l'atome de fer(III) de ce complexe à liaison  $\sigma$  métal-carbone est pentacoordiné. La bande A est observée dans la région des complexes de fer(III) haut spin, résultat qui est d'ailleurs confirmé par la position des bandes C et D. En ce qui concerne l'état de spin, le composé présente une morphologie spectrale plus proche de la chloroferriporphyrine que d'un complexe à liaison  $\sigma$  fer-alkyle. Ces observations ne sont pas surprenantes dans la mesure où le groupement C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H est, comme le chlore, un ligand électroattracteur favorisant l'état haut spin du complexe et les études RPE ont par ailleurs confirmé cette configuration électronique pour tous les dérivés à reste axial perfluoré [9].

Dans le cas du ligand porphyrinique OEP, nous notons que la bande  $\nu_{19}$  de [Fe(OEP)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] se situe entre les valeurs observées pour les complexes [Fe(OEP)Cl] et [Fe(OEP)(Im)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; d'après la corrélation de Felton [29], pour le composé [Fe(OEP)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] à l'état solide, l'atome de fer serait très légèrement sorti du plan macrocyclique. Cette proposition a été récemment vérifiée puisque l'examen cristallographique du complexe [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] a montré que la distance métal-coeur porphyrinique est égale à 0.17 Å et la distance fer-azote porphyrinique à 1.962(2) Å [32].

*Etude en solution benzénique*

Dans le Tableau 2 sont rassemblées les fréquences Raman caractéristiques des complexes alkyl(aryl)ferriporphyriniques en solution benzénique. La comparaison de ces données spectrales en fonction de la nature du reste axial fait apparaître une évolution systématique. En effet, en série tétraphénylporphyrinique, la fréquence de

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

TABLEAU 2

BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DES ALKYL(ARYL)FERRIPORPHYRINES EN SOLUTION BENZÉNIQUE À 293 K

Composés	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )			
	A(p)	B(dp)	C(ap)	D(p)
[Fe(TPP)(CH <sub>3</sub> )]	1363	1373	1543	1563
[Fe(TPP)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]	1364	1375	1540	1563
[Fe(TPP)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H)]	1360	1371	1517	1550
[Fe(TPP)Cl]	1360	1367	1520	1551
[(Fe(TPP)) <sub>2</sub> O]	1356	1370	1517	1552
	$\nu_4$ (p)	$\nu_3$ (p)	$\nu_{19}$ (ap)	$\nu_{10}$ (dp)
[Fe(OEP)(CH <sub>3</sub> )]	1371	1506	1564	1637
[Fe(OEP)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]	1373	1513	1565	1640
[Fe(OEP)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H)]	1375	1494	1560	1628
[Fe(OEP)Cl]	1374	1495	1560	1628
[(Fe(OEP)) <sub>2</sub> O]	1376	1492	1560	1624

la bande A est située dans un domaine de fréquence supérieur à 1360 cm<sup>-1</sup> tandis que le complexe perfluoré [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)] a un comportement très proche du complexe halogéné avec une bande à 1360 cm<sup>-1</sup>. Pour tous ces complexes l'état d'oxydation du fer correspond cependant au degré d'oxydation III et nous confirmons par là-même les résultats RMN <sup>1</sup>H et RPE [9, 21]. De plus, le déplacement observé entre [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)] d'une part et [Fe(TPP)(CH<sub>3</sub>)], [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] d'autre part peut résulter d'une configuration électronique différente de l'atome de fer et l'examen de la bande C doit nous permettre de préciser l'état de spin. Un déplacement d'environ 25 cm<sup>-1</sup> vers les plus grandes fréquences est observé pour

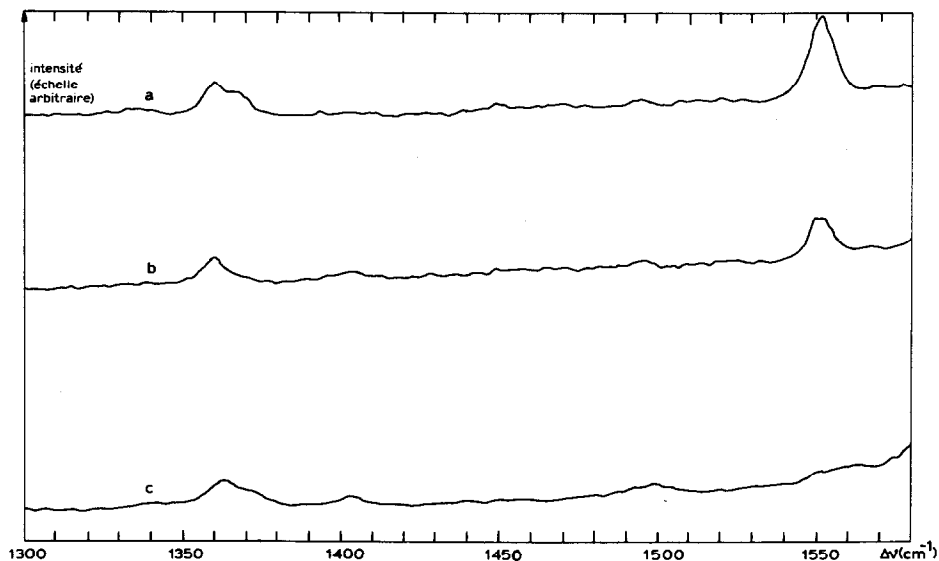


Fig. 1. Spectres Raman des complexes [Fe(TPP)Cl] (a), [Fe(TPP)(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)] (b) et [Fe(TPP)(CH<sub>3</sub>)] (c) en solution benzénique à 293 K.

les complexes à restes méthyle et phényle traduisant un état bas spin, tandis que les données spectrales des autres dérivés sont caractéristiques d'un état haut spin.

Par ailleurs, comme il apparaît sur la Fig. 1, la bande B est présente pour tous les complexes tétraphénylporphyriniques, aussi, sur la base des résultats de Chottard et al. [28], nous pouvons affirmer un schéma de pentacoordination en solution benzénique pour les complexes à liaison  $\sigma$  métal-carbone quelle que soit la nature du ligand axial.

En série octaéthylporphyrinique, nous observons la même évolution entre les complexes à reste hydrocarboné et celui à ligand axial perfluoré. Comme à l'état solide, le schéma de pentacoordination autorise une géométrie pour laquelle l'atome métallique est situé légèrement au-dessus du plan moyen macrocyclique et nos résultats montrent que cet écart au plan porphyrinique doit augmenter avec le caractère électroattracteur du groupe axial si l'on considère la position de la bande anormalement polarisée  $\nu_{19}$ .

#### *Etude en solution dans le sulfure de carbone*

Le sulfure de carbone était a priori un solvant de choix puisque nous avons observé que les dérivés ferriporphyriniques à liaison  $\sigma$  métal-carbone sont rela-

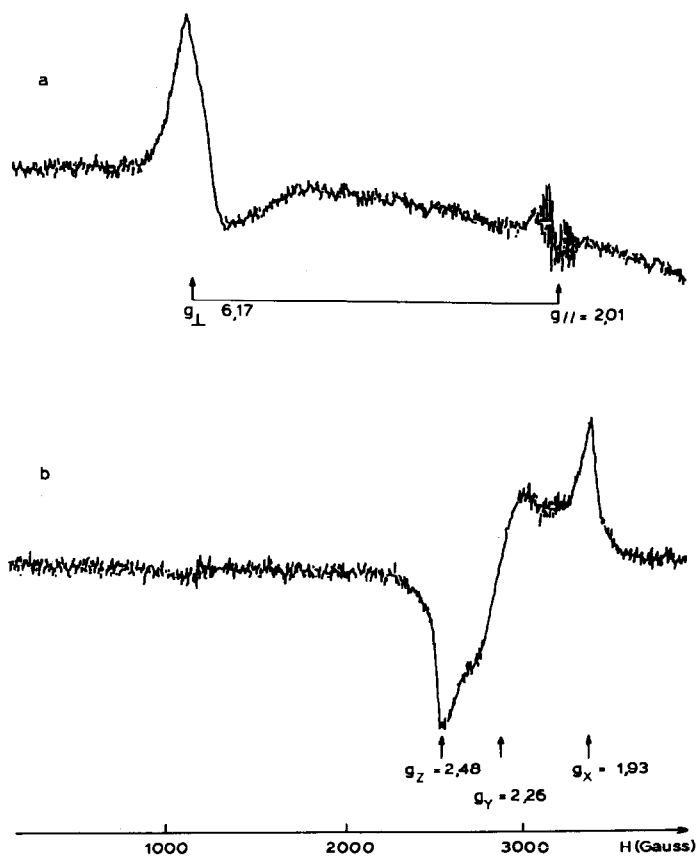


Fig. 2. Spectres RPE du composé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  enregistrés à 115 K dans le toluène (a) ou dans le sulfure de carbone (b).

tivement stables dans ce solvant. De plus, par RPE, nous avons mis en évidence que, à basse température, le sulfure de carbone stabilisait l'état bas spin. En effet, comme il apparaît sur la Fig. 2 on note pour le composé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  une évolution remarquable puisque dans le toluène seules les absorptions caractéristiques de l'état haut spin (de facteur de décomposition spectrale  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  voisins de 6 et 2) sont observées alors que dans le sulfure de carbone, les trois absorptions  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  centrées vers 3200 Gauss affirment uniquement la présence du complexe dans un état bas spin. Cependant, cette évolution due au changement de solvant n'est pas aussi systématique pour tous les composés à reste  $\sigma$  lié et nous avons montré qu'elle dépend également de la nature des ligands axial et équatorial [22].

Dans le Tableau 3 sont rassemblées les données spectrales des alkyl(aryl)-ferritétraphénylporphyrines en solution dans le sulfure de carbone. La bande B est présente pour tous les complexes tétraphénylporphyriniques et ce résultat implique donc que la molécule de sulfure de carbone n'est pas coordonnée au niveau de l'atome de fer. Le schéma de pentacoordination est donc conservé dans ce solvant et nous retrouvons par ailleurs les différences notées précédemment entre les dérivés à ligand axial hydrocarboné et ceux à reste perfluoré puisque leurs états de spin sont respectivement bas spin et haut spin. Lors du remplacement du benzène par le sulfure de carbone le déplacement de la bande C vers les basses fréquences et celui de la bande D vers les fréquences élevées indiquent clairement que la configuration électronique du fer évolue vers celle caractéristique d'un état bas spin [28].

Les spectres des complexes octaéthylporphyriniques  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  et  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  ne montrent pas une telle évolution: la bande  $\nu_{19}$  reste inférieure à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  et augmente très faiblement ( $\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ ) lorsque ces composés sont en solution dans le sulfure de carbone. Ce faible écart ne peut résulter d'une modification structurale notable et la distance métal-plan moyen porphyrinique doit être faible. Cette même distance reste modulée par la nature du reste  $\sigma$  lié puisque la fréquence  $\nu_{19}$  subit un accroissement de 6 à  $10 \text{ cm}^{-1}$  lors de la substitution d'un reste halogéné ou perfluoré par un groupe hydrocarboné ( $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

TABLEAU 3

BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DES COMPLEXES ALKYL(ARYL)FERRI-PORPHYRINIQUES EN SOLUTION DANS LE SULFURE DE CARBONE À 293 K

Composés	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			
	A(p)	B(dp)	C(ap)	D(p)
$[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CH}_3)]$	1363	1372	1533	1568
$[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$	1365	1377	1535	1565
$[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})]$	1358	1367	1521	1549
$[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$	1359	1368	1521	1551
$[(\text{Fe}(\text{TPP}))_2\text{O}]$	1357	1370	1512	1550
	$\nu_4(\text{p})$	$\nu_3(\text{p})$	$\nu_{19}(\text{ap})$	$\nu_{10}(\text{dp})$
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$	1373	1508	1566	1637
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$	1370	1508	1567	1643
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})]$	1374	1494	1559	1630
$[\text{Fe}(\text{OEP})\text{Cl}]$	1372	1490	1557	1626
$[(\text{Fe}(\text{OEP}))_2\text{O}]$	1375	1487	1558	1622

### Etude Raman à basse température

L'étude physicochimique des alkyl(aryl)ferriporphyrines a mis en évidence que leur comportement magnétique est dépendant de nombreux paramètres [22]; en particulier, comme le montre la Fig. 2, l'état de spin du centre métallique de certains dérivés est modulé par la nature du solvant, cependant, cet effet n'est perceptible qu'à basse température [22]. Afin de mettre en évidence toute modification géométrique moléculaire découlant d'une évolution de la configuration électronique, nous avons effectué des enregistrements Raman de résonance essentiellement en série octaéthylporphyrinique puisque des corrélations fréquences-structure ont été clairement établies [29].

Dans le Tableau 4 sont rassemblées les données relatives aux dérivés octaéthylporphyriniques en solution toluénique à différentes températures. Les fréquences du spectre du dérivé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  ne présentent pas d'évolution significative lorsque la température diminue. La bande  $\nu_{10}$  présente cependant un épaulement à  $1634 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante, tandis qu'à  $163 \text{ K}$  une bande unique apparaît à  $1637 \text{ cm}^{-1}$ . A  $163 \text{ K}$  la largeur de la bande peut cependant correspondre à la superposition de deux bandes d'intensité égale (Fig. 3). Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  cette même bande ne présente aucune anomalie mais, en revanche, les bandes situées dans le domaine  $1500\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent à des fréquences supérieures lorsque la température diminue.

Lorsque le sulfure de carbone est utilisé comme solvant, les valeurs rassemblées dans le Tableau 5 montrent qu'à basse température, les bandes Raman caractéristiques des deux complexes se déplacent systématiquement vers les fréquences élevées. La vibration  $\nu_{19}$  affirme que la symétrie moléculaire doit être conservée et qu'en conséquence, les modifications structurales doivent être de faible amplitude.

Sur le spectre du dérivé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$ , et à l'inverse de ce que nous avons noté en solution toluénique, aucune anomalie n'est observée. Toutefois, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ , la bande  $\nu_{10}$  se dédouble à  $163 \text{ K}$  (Fig. 4).

Ces morphologies spectrales peuvent s'interpréter en considérant qu'il existe une ou deux entités en solution en fonction de la nature du solvant. En effet, en se basant sur les résultats de RPE à basse température, on peut postuler que certains dérivés à liaison  $\sigma$  métal-carbone sont dans deux états de spin simultanément [22]. Ainsi le complexe  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  en solution toluénique est dans un état bas spin à température ambiante et dans un état haute spin à  $163 \text{ K}$ , tandis que le dérivé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  est présent dans les deux états de spin. Comme le sulfure de

TABLEAU 4

BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DES COMPLEXES  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{R}(\text{Ar}))]$  EN SOLUTION TOLUÉNIQUE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Composés	Températures (K)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		$\nu_4(\text{p})$	$\nu_3(\text{p})$	$\nu_{19}(\text{ap})$	$\nu_{10}(\text{dp})$	
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$	293	1371	1505	1563	1634 (épaulement)	1639
	163	1373	1504	1564		1637
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$	293	1371	1505	1562		1636
	163	1370	1509	1566		1643

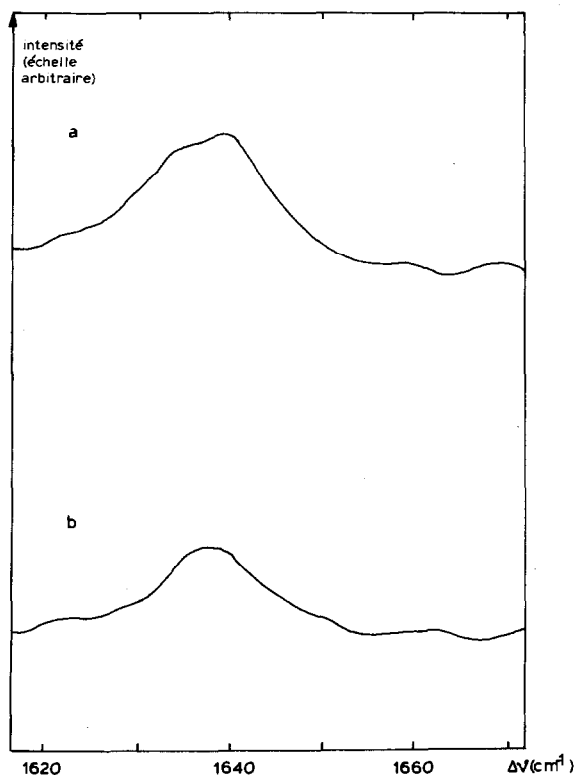


Fig. 3. Spectres Raman (région 1620-1670  $\text{cm}^{-1}$ ) du complexe  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  dans le toluène à différentes températures: 293 K (a) et 163 K (b).

carbone favorise l'état bas spin, logiquement le dérivé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  présente alors les deux états de spin ( $S = 1/2$  et  $S = 5/2$ ) dans ce solvant tandis que le composé  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$  est uniquement dans un état bas spin quelle que soit la température. L'influence du solvant sur la configuration électronique du coeur métallique n'apparaît donc clairement qu'à basse température.

Cette étude par spectroscopie Raman de résonance des complexes alkyl(aryl)ferriporphyriniques a donc permis d'affirmer un schéma de pentacoordination du fer quels que soient le solvant et la température. Cette étude montre également que l'état de spin de l'atome de fer de cette série de complexes dépend essentiellement de

TABLEAU 5

BANDES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DES COMPLEXES  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{R}(\text{Ar}))]$  EN SOLUTION DANS LE SULFURE DE CARBONE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Composés	Températures (K)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		$\nu_4(\text{p})$	$\nu_3(\text{p})$	$\nu_{19}(\text{ap})$	$\nu_{10}(\text{dp})$
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CH}_3)]$	293	1373	1508	1566	1637
	163	1376	1513	1568	1639
$[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$	293	1370	1508	1567	1643
	163	1375	1511	1570	1643 1649



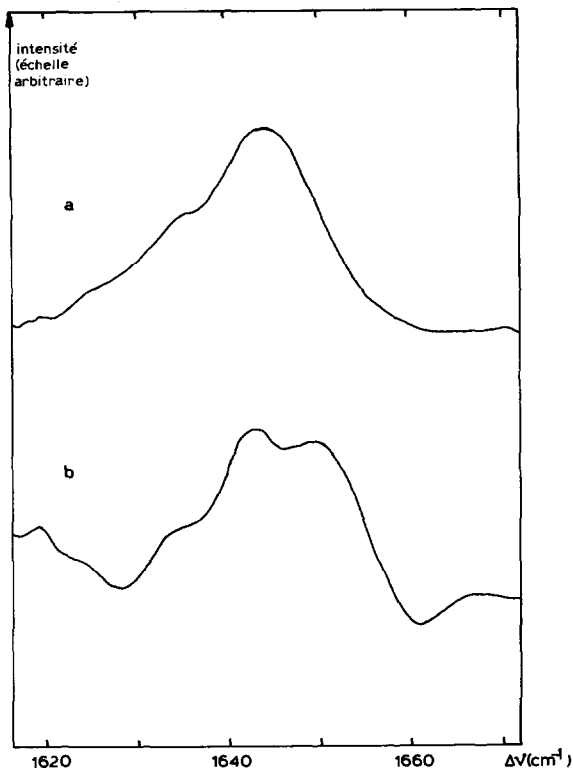


Fig. 4. Spectres Raman (région 1620–1670  $\text{cm}^{-1}$ ) du complexe  $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  en solution dans le sulfure de carbone à différentes températures: 293 K (a) et 163 K (b).

la nature du ligand axial. De plus, la présence simultanée de dérivés dans deux états de spin peut être directement déduite de l'analyse spectrale.

### Bibliographie

- 1 H.J. Ahr, L.J. King, W. Nastainczyk et Y. Ullrich, *Biochem. Pharmacol.*, 31 (1982) 383.
- 2 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.
- 3 D.A. Clarke, R. Grigg et A.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 208.
- 4 C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartalian et G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2948.
- 5 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 806.
- 6 D. Lexa et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3503.
- 7 D. Lançon, P. Cocolios, R. Guilard et K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4472.
- 8 D. Lançon, P. Cocolios, R. Guilard et K.M. Kadish, *Organometallics*, 3 (1984) 1164.
- 9 R. Guilard, B. Boisselier-Cocolios, A. Tabard, P. Cocolios, B. Simonet et K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2509.
- 10 D. Lexa, J.M. Savéant, J.M. Battioni, M. Lange et D. Mansuy, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 578.
- 11 D. Brault, C. Bizet, P. Morlière, M. Rougée, E.J. Land, R. Sántus et A.J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1015.
- 12 D. Brault et P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2705.
- 13 P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze et O. Augusto, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3545.
- 14 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Y. Yoshida, H. Kobayoshi, H. Sakai et Y. Maeda, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 185.

- 15 D. Mansuy et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638.
- 16 D. Mansuy, M. Fontecave et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 317.
- 17 D. Mansuy, J.P. Battioni, D. Dupre et E. Sartori, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6159.
- 18 K.L. Kunze et P.R. Ortiz de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1380.
- 19 P. Battioni, J.P. Mahy, G. Gillet et D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1399.
- 20 P. Cocolios, E. Laviron et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C39.
- 21 P. Cocolios, G. Lagrange et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 65.
- 22 A. Tabard, P. Cocolios, G. Lagrange, R. Gerardin, J. Hubsch, C. Lecomte, J. Zarembowitch et R. Guillard, soumis pour publication.
- 23 W.R. Scheidt et C.A. Reed, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 543.
- 24 T.G. Spiro dans "Iron Porphyrins", A.B.P. Lever et H.B. Gray (Ed.), Vol. II, Addison-Wesley, Reading, MA, 1983, Chapitre 3.
- 25 T.G. Spiro dans C.B. Moore (Ed.), *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. I, Academic Press, New York, 1974, p. 29.
- 26 R. H. Felton et N.T. Yu dans D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Vol. III, Academic Press, New York, 1978, Chapitre 8.
- 27 G. Chottard et D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 279.
- 28 G. Chottard, P. Battioni, J.P. Battioni, M. Lange et D. Mansuy, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1718.
- 29 L.D. Spaulding, C.C. Chang, N.T. Yu et R.H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2517.
- 30 J.M. Burke, J.R. Kincaid, S. Peters, R.R. Gagne, J.P. Collman et T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6083.
- 31 T. Kitagawa, M. Abe et H. Ogoshi, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 4516.
- 32 P. Doppelt, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4009.