

SYNTHÈSE DE COMPLEXES σ -VINYLIQUES DE FERRIPORPHYRINES ET LEUR OXYDATION EN *N*-VINYLPORPHYRINES: RÉTENTION DE LA STÉRÉOCHIMIE DE LA DOUBLE LIAISON *

JEAN-PAUL BATTIONI, DANIEL DUPRÉ et DANIEL MANSUY

Laboratoire de Chimie et de Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques, U.A. 400, Université René Descartes, 45 rue des Saints Pères, 75270 Paris Cedex 06 (France)

(Reçu le 30 novembre 1986)

Summary

Various σ -vinyl(*meso*-tetraarylporphyrin)iron(III) complexes have been obtained by reaction of the vinylic Grignard reagents $R^1R^2C=CHMgBr$ ($R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^1 = H$, $R^2 = n-C_4H_9$, and $R^1 = n-C_4H_9$, $R^2 = H$) with Fe^{III} (*meso*-tetraarylporphyrin)(ClO_4) complexes. The *N*-vinyl porphyrins derived from these σ -vinyl(porphyrin)iron(III) complexes by monoelectronic $FeCl_3$ oxidation were isolated and completely characterized. This two-step route from vinylic Grignard reagents to the corresponding *N*-vinylporphyrins occurs with retention of the stereochemistry of the double bond of the starting organometallic compound. It is highly probable that each of the two steps involved occurs with retention of this stereochemistry.

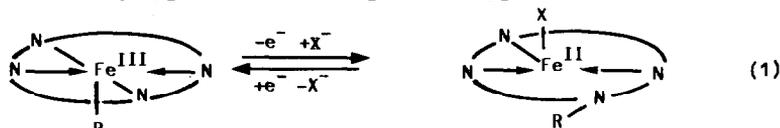
Résumé

Divers complexes σ -vinyliques de ferriporphyrines, Fe^{III} (*méso*-tétraarylporphyrine)($CH=CR^1R^2$), avec $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^1 = H$, $R^2 = n-C_4H_9$, et $R^1 = n-C_4H_9$, $R^2 = H$, ont été préparés par réaction des organomagnésiens vinyliques $R^1R^2C=CHMgBr$ avec les perchlorato-ferriporphyrines correspondantes. Les *N*-vinylporphyrines dérivées de ces complexes σ -vinyliques par oxydation monoélectronique par $FeCl_3$ ont été isolées et complètement caractérisées. Ce passage en deux étapes d'organomagnésiens vinyliques aux *N*-vinylporphyrines correspondantes a lieu avec rétention de la stéréochimie de la double liaison de l'organométallique de départ. Il est de plus très probable que chacune des deux étapes impliquées ait lieu avec rétention de cette stéréochimie.

* Dedicated to Professor Jean Tirouflet in recognition of his important contributions to Organometallic Chemistry.

Introduction

La mise en évidence, au cours de ces dernières années, de complexes σ -alkyles ou σ -aryles des hémoprotéines [1] (i.e. cytochrome P-450, hémoglobine, myoglobine, catalase) et le transfert possible du radical lié au fer sur l'un des azotes pyrroliques [2] a conduit différents laboratoires à entreprendre une étude des complexes porphyriniques modèles présentant une simple liaison fer-carbone tant sur le plan de leur préparation que sur celui de leur réactivité [3]. En particulier, il a été montré qu'une oxydation monoélectronique des complexes σ -alkyles ou σ -aryles de ferriporphyrines conduisait à une migration du ligande alkyle ou aryle du fer sur un des azotes de la porphyrine avec formation des complexes du fer(II) des *N*-alkyl- ou *N*-aryl-porphyrines correspondantes [4]. Des études électrochimiques [5a,5b] et RMN ^1H [5c] plus récentes ont permis d'approfondir le mécanisme de ces réactions.



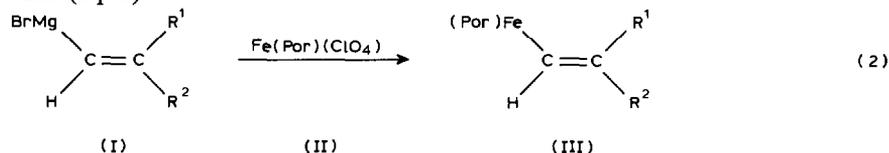
Alors que de nombreuses études ont été consacrées à la préparation et aux propriétés des complexes ferriporphyriniques porteurs de ligandes σ -alkyles ou σ -aryles, seulement quelques publications préliminaires ont décrit des complexes de ferriporphyrines porteurs de ligandes vinyliques (du type $(\text{CH}=\text{C}\text{Ar}_2)$ [3d,3f,4a]. D'autre part, rien n'est connu en ce qui concerne la stéréochimie de la migration du ligande σ -alkyle du fer sur l'un des azotes pyrroliques.

Dans cet article, nous décrivons la préparation de divers complexes σ -vinyliques de ferriporphyrines et montrons que le transfert du ligande vinyle du fer sur un des azotes pyrroliques, au cours de l'oxydation monoélectronique de ces complexes, se fait avec rétention de la stéréochimie de la double liaison du ligande vinylique.

Résultats et discussion

Synthèse de complexes σ -vinyliques de ferri-tétraarylporphyrines

L'addition, sous atmosphère d'argon et à température ambiante, d'une solution d'un magnésien de bromo-1-alcène-1 dans le THF à une ferriporphyrine $\text{Fe}(\text{porphyrine})(\text{ClO}_4)$ préparée in situ dans le THF, conduit immédiatement à un changement de coloration, caractérisé en spectroscopie UV-visible par la disparition des bandes caractéristiques du complexe $\text{Fe}(\text{porphyrine})(\text{ClO}_4)$ et par l'apparition de maxima d'absorption autour de 412 et de 520 nm. Après remplacement du THF par du benzène, hydrolyse et élimination de la phase aqueuse, le complexe σ -vinylique obtenu est recristallisé dans un mélange benzène/méthanol ou benzène/pentane (éq. 2).



(Por a = TPP (*meso*-tétraéthylporphyrine), b = TTP (*meso*-tetra-*p*-tolylporphyrine), c = TPP- d_{20} ;

1 : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; 2 : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; *trans*-3 : $\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{n-C}_4\text{H}_9$; *cis*-3 : $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$ $\text{R}^2 = \text{H}$)

Complexes III₁ et III₂

La structure du complexe III_{1a} a été déduite de son analyse élémentaire qui correspond à la formule Fe(TPP)(CH=C(C₆H₅)₂),H₂O et de son spectre de masse qui présente un pic moléculaire à $m/e = 847$ (M^+) et un pic parent à $m/e = 668$ correspondant à Fe(TPP)⁺, ainsi que de ses spectres UV-visible et RMN ¹H.

Son spectre d'absorption électronique présente des maxima à 411 et 523 nm et un épaulement à 549 nm en accord avec les spectres UV-visibles des complexes σ -alkyles de ferriporphyrines décrits dans la littérature [3].

Le spectre de RMN ¹H du complexe III_{1a} dont les signaux s'étalent sur plus de 30 ppm est caractéristique d'un complexe paramagnétique [6]. La position du signal des protons pyrroliques (singulet à -14.0 ppm par rapport au TMS) indique qu'il s'agit d'un complexe du fer(III) spin faible $S = \frac{1}{2}$ [6]. L'attribution des signaux des protons du complexe III_{1a} n'a pu être faite que par comparaison de son spectre RMN ¹H à ceux de complexes analogues III_{1b} et III_{1c} obtenus respectivement à partir de la *meso*-tétra-*para*-tolyl-porphyrine et de la *meso*-tétraphénylporphyrine totalement deutériée sur les groupes phényles en position *meso* (TPP-*d*₂₀).

Ainsi, en ce qui concerne le cycle porphyrinique, les signaux des protons des phényles du complexe III_{1a} apparaissent à 6.44 (4H-*para* et 2H-*ortho*), 5.52 (8H-*meta* et 4H-*ortho*) et 4.60 (2H-*ortho*) ppm (Fig. 1A). Dans le complexe III_{1b}, le signal à 6.44 ppm diminue d'intensité (-4H) au profit d'un signal à 1.28 ppm (12H) correspondant aux méthyles des groupes tolyles. L'ensemble des signaux des phényles de la porphyrine est absent dans le spectre du complexe deutérié III_{1c} (Fig. 1B). De plus, il faut noter que, probablement du fait de la structure particulière du radical diphényl-2,2-vinyl-1 qui oblige l'un des phényles du ligande à pointer vers le cycle porphyrinique, les protons *ortho* des phényles en position *meso* de la porphyrine ne donnent pas deux signaux correspondant à 4H chacun comme dans le cas des complexes σ -méthyl-, σ -butyl-, ou σ -phényl-Fe^{III}(TPP) [3] mais trois signaux intégrant pour 2, 4 et 2 protons.

En ce qui concerne le ligande vinylique, du fait de sa proximité par rapport au centre paramagnétique qui provoque des déplacements et des élargissements très importants des signaux [6], il n'a pas été possible d'identifier un signal correspondant au proton vinylique lui-même. Les signaux des protons des phényles sont en partie masqués par ceux correspondant aux protons des phényles *meso* dans le complexe III_{1a}. Ils apparaissent dans le complexe deutérié III_{1c} comme un ensemble de six signaux entre 18.4 et -10.7 ppm (Fig. 1B).

Les complexes III_{2a} et III_{2b} possèdent des caractéristiques spectrales analogues (spectres UV-visibles pratiquement identiques et présence d'un singulet en RMN ¹H vers -13 ppm correspondant aux protons pyrroliques) à celles des complexes III₁ (Tableau 1 et partie expérimentale), ce qui confirme leur nature de complexes σ -vinyliques de ferriporphyrines. L'ensemble des déplacements chimiques des protons des complexes σ -vinyliques sont rassemblés dans le Tableau 1.

Complexes *cis*- et *trans*-III₃

La réaction de l'organolithien [7] préparé à partir du *trans*-iodo-1-hexène-1 et qui présente comme le dérivé halogéné une stéréochimie *trans* de la double liaison (pureté isomérique environ 97%, évaluée par RMN ¹H), avec le complexe Fe(TPP)(ClO₄), conduit à un complexe du fer présentant des caractéristiques UV-visible et RMN ¹H très proches de celles des complexes III₁ et III₂ et qui sont

TABLEAU I
 CARACTÉRISTIQUES DES COMPLEXES σ -VINyliQUES III EN SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET RMN ^1H

Complexes	UV-visible a	RMN ^1H b		Ligande vinylique c														
		Pyrrole		Phényle		2H					3H							
		8H		6H	12H	2H	2H	2H	2H	1H	1H	1H	2H	2H	2H	2H	1H	2H
III _{1a}	411 523 549ép	-14.00	6.44	5.52	4.60	18.40	6.4	6.0	-2.16	-2.56	-10.64							
III _{1b}	413 522 548ép	-13.92	6.40 d	5.44	4.56	18.24	6.4	5.8	-2.08	-2.32	-10.72							
III _{1c}	411 522 548ép	-13.96	-	-	-	18.20	6.44	5.96	-2.06	-2.56	-10.64							
III _{2a} e	413 522 545ép	-12.62	6.46 f	5.66 f	4.22 f													
III _{2b} e	413 521 545ép	-12.50	- g	5.93	4.5													
<i>trans</i> -III _{3a}	412 519 545ép	-15.48 (97%) h	6.05	5.07	4.68	8.17	6.17	5.21										
<i>trans</i> -III _{3a}	412 519 545ép	-15.48 (70%)	6.05	5.08	4.58	8.2	6.1	5.25										
+ <i>cis</i> -III _{3a}		-14.84 (30%)																

a Dans C_6H_6 à 25 °C. b à 2×10^{-2} M dans DCCl_3 à 20 °C (δ en ppm/TMS). c Les signaux des protons vinyliques n'ont jamais pu être détectés. d Ce signal intègre pour 2H. Signal des méthyles en *para* (12H), à 1.28 ppm. e Les signaux correspondants au radical vinylique n'ont pas pu être identifiés. f Ces signaux sont absents dans le complexe III_{2c}. g CH_3 -*para* à 1.12 ppm (12H). h -14.88 (3%) correspondant au *cis*-III_{3a}.

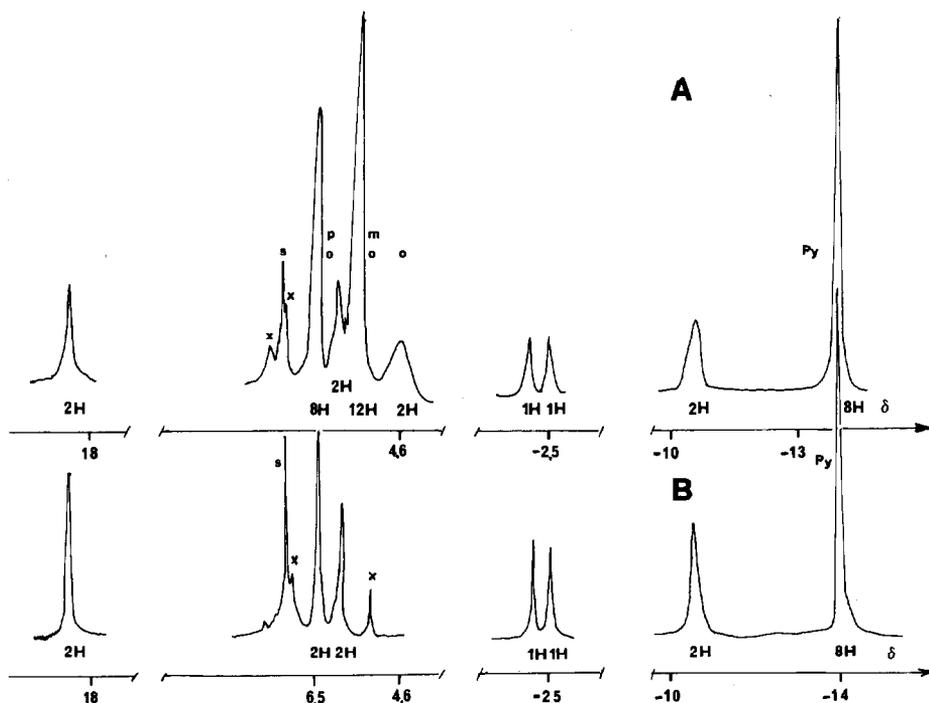


Fig. 1. Spectres RMN ^1H des complexes III_{1a} (A) et III_{1c} (B) (dans DCCl_3 à 20°C). *o*, *m* et *p*: protons *ortho*, *mé*ta et *para* des groupes phényles de la porphyrine, Py = pyrrole, S = HCCl_3 , x = impureté.

caractéristiques d'un complexe spin faible ($S = \frac{1}{2}$) σ -vinylique de fer(III) (Tableau 1). Ainsi, les protons pyrroliques de ce complexe apparaissent sous forme d'un singulet à -15.48 ppm.

La réaction de $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{ClO}_4)$ avec un organomagnésien préparé à partir d'un mélange de *cis*- et *trans*-bromo-1-hexène-1 (proportion 30/70, évaluée par CPV) conduit à un mélange de complexes III_{3a} dont le spectre RMN ^1H présente 2 singulets pour les protons pyrroliques à -14.84 et -15.48 ppm. Le rapport des intégrations de ces deux singulets est identique (30/70) au rapport des isomères (*cis/trans*) des halogénures de départ. Il est difficile à l'heure actuelle d'établir complètement la stéréochimie de la double liaison des complexes III_{3a} ainsi préparés. En effet, nous n'avons pas pu détecter les signaux des protons vinyliques de ces complexes vraisemblablement à cause de leur grande proximité du site paramagnétique (Fe^{III}) qui entraîne généralement des déplacements chimiques très importants et de forts élargissements des signaux [6]. En fait, même les signaux RMN ^1H des protons de la chaîne $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ du ligande que nous avons localisés entre 8.2 et 5.2 ppm (Tableau 1) ont des largeurs ($\omega_{1/2}$ de 18 à 30 Hz) qui empêchent la mesure des constantes de couplage. Toutefois, l'obtention d'un seul isomère du complexe III_{3a} à partir du *trans*-iodo-1-hexène-1, et d'un mélange 30/70 de complexes isomères à partir d'un mélange 30/70 de *cis*- et *trans*-bromo-1-hexène-1, montre que la synthèse des complexes III_{3a} se fait soit avec rétention totale [8] de la configuration de l'halogénure de départ, soit avec inversion totale [8]. Etant donné que, d'une manière générale, les magnésiens (ou les lithiens) vinyliques sont connus pour

TABLEAU 2
 CARACTÉRISTIQUES DES N-VINYLPORPHYRINES V EN SPECTROSCOPIE RMN ^1H ^a

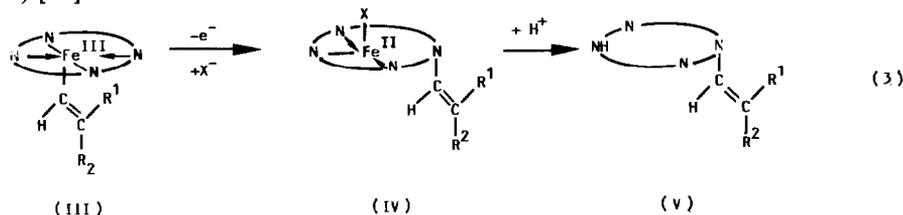
Composé	Pyrrole				Phényl-méso				Groupe N-vinyle					
	2H	2H	2H	2H	2H	2H	4H	12H	1H	2H	1H	2H	2H	1H
V_{1a}^b	8.99 s	8.66 d(5)	8.49 d(5)	7.61 s	8.30 m	8.30 m	7.93 m	7.81 m	7.56 t(8)	7.30 t(8)	6.24 t(8)	5.81 d(8)	5.77 t(8)	3.05 t(8)
V_{2a}^c	8.92 s	8.79 d(5)	8.62 d(5)	7.60 s	8.30 m	8.08 m	7.98 m	7.98 m	0.28 s	-1.45 s	-2.45 s			
$trans-V_{3a}^c$	(70%)	8.88 s	8.58 d(5)	8.40 d(5)	7.66 s	8.36 m	8.24 m	8.18 m	8.40 d(5)	7.66 s	8.36 m	8.24 m	8.18 m	7.81 m
+		8.88 s	8.58 d(5)	8.41 d ^e	7.62 s	8.36 m	8.24 m	8.18 m	8.41 d ^e	7.62 s	8.36 m	8.24 m	8.18 m	7.81 m
$cis-V_{3a}$	(30%)								-2.06 d(14)	1.78 dt ^d	-1.30 m	-1.02 m	-0.78 m	-0.34 m
									-2.70 d(6)	1.46 dt ^f	0.82 m	0.52 m	0.31 m	0.60 m

^a s = singulet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet de doublet, dt = doublet de triplet, m = multiplet; δ en ppm/TMS, constante de couplage entre parenthèses en Hz.
^b dans CD_2Cl_2 , à 20 °C. ^c dans CDCl_3 , à 20 °C. ^d J_{trans} 14 Hz, $J(=\text{CH}-\text{CH}_2)$ 7 Hz. ^e Partiellement masqué par le doublet du composé $trans$. ^f J_{cis} 8 Hz, $J(=\text{CH}-\text{CH}_2)$ 7 Hz.

transférer leur groupe vinylique sur des complexes de métaux de transition avec une forte rétention de la stéréochimie de la double liaison [9], il est très probable que la préparation des complexes III_{3a} à partir d'halogénures vinyliques ait lieu aussi avec rétention de la stéréochimie de la double liaison.

Oxydation des complexes III et obtention des *N*-vinyl-porphyrines correspondantes

L'addition, à -20°C , d'une solution de chlorure ferrique dans l'acétonitrile à un complexe σ -vinylique de ferriporphyrine III conduit à la formation du complexe du fer(II) de la *N*-vinyl-porphyrine correspondante (IV) qui peut être aisément démétaillée en milieu acide pour donner la *N*-vinylporphyrine base libre V (équation 3) [4a].



Ainsi le complexe III_{1a} conduit avec un rendement de 60% au composé $\text{NCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ TPPH (V_{1a}). L'analyse élémentaire et le spectre de masse de ce composé ainsi que ses caractéristiques spectroscopiques (UV-visible, RMN ¹H), qui sont en parfait accord avec celles des *N*-alkylporphyrines décrites dans la littérature [10], confirment la structure V_{1a}. De même, le complexe III_{2a} conduit à la formation du composé $\text{NCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ TPPH (V_{2a}), dont les spectres UV-visible et RMN ¹H sont voisins de ceux du composé V_{1a}. Les déplacements chimiques des protons des *N*-vinyl-porphyrines sont rassemblés dans le Tableau 2.

De la même façon, l'oxydation monoélectronique du (ou des) complexe(s) III_{3a} conduit, après traitement acide, à la formation de la *N*-hexényl-1-porphyrine V_{3a} (rendement environ 80%) qui présente des spectres UV-visible et RMN ¹H caractéristiques, et très proches de ceux du composé V_{1a} (en particulier 4 signaux, 2 singulets et 2 doublets, pour les protons pyrroliques en accord avec une symétrie C_s, Tableau 2). La stéréochimie de la double liaison a été déterminée par une analyse des spectres RMN ¹H. En effet, du fait de leur différence de géométrie, les protons de la chaîne hexényle des deux isomères *cis*-V_{3a} et *trans*-V_{3a} subissent très différemment l'effet du courant de cycle du noyau porphyrinique et les signaux des différents protons sont parfaitement séparés (Fig. 2B).

Ces signaux ont pu être attribués complètement grâce aux intégrations et constantes de couplage et grâce à l'utilisation des techniques de double irradiation. Les signaux des protons éthyléniques en β de l'azote des isomères *cis* et *trans* sont des doublets apparaissant à -2.7 et à -2.06 ppm. La mesure des constantes de couplage des protons éthyléniques permet d'attribuer sans ambiguïté la stéréochimie de la double liaison. Elle est *trans* pour le composé V_{3a} caractérisé par le signal à -2.06 ppm (J_{trans} 14 Hz) et *cis* pour celui qui présente un signal à -2.7 ppm (J_{cis} 8 Hz). Cette attribution est confirmée par la différence des déplacements chimiques des protons de la chaîne *n*-butyle du composé *trans*-V_{3a} (δ de -1.30 ppm à -0.34 ppm) et du composé *cis*-V_{3a} (δ de $+0.31$ à $+1.46$ ppm). En effet, la chaîne *n*-butyle est plus près de l'axe du cône d'anisotropie diamagnétique de la porphyrine dans l'isomère *trans*-V_{3a} que dans l'isomère *cis*-V_{3a}. Par suite de l'effet du courant de

cycle, les protons de la chaîne $n\text{-C}_4\text{H}_9$ résonnent donc à des champs plus forts dans le cas de l'isomère *trans*- V_{3a} (Tableau 2 et Fig. 2B).

Le spectre RMN d'un mélange des *N*-hexénylporphyrines V_{3a} *cis* et *trans*, obtenu à partir d'un mélange des complexes III_{3a} *cis* et *trans* (30/70 [8], Fig. 2A) est représenté sur les Fig. 2B et 2C. Il correspond à un mélange de 30% de *cis*- V_{3a} et de 70% de *trans*- V_{3a} [8]. De même, à partir du complexe *trans*- III_{3a} , on obtient la *N*-hexényl-1-porphyrine *trans*- V_{3a} avec la même pureté isomérique (> 97% [8]). La stéréochimie de la double liaison est donc conservée lors du transfert d'un radical hexényle du fer sur l'azote.

La stéréochimie de la double liaison des *N*-hexénylporphyrines V_{3a} est identique à celle des complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N-vinylporphyrine})$ précurseurs, IV_{3a} (éq. 3). La formation de ces complexes par oxydation des complexes σ -hexényl- Fe^{III} (porphyrine) III_{3a} peut être interprétée comme une élimination réductrice du ligande σ -vinyle et d'un ligande pyrrolique qui sont en position *cis* dans le complexe du fer(IV) intermédiaire [4,5].

Nos résultats montrent que cette élimination réductrice a lieu avec rétention de la stéréochimie de la double liaison [8]. Ceci est en accord avec les rétentions de stéréochimie observées pour les réactions d'élimination réductrice qui font intervenir des complexes σ -vinyliques de métaux de transition [9].

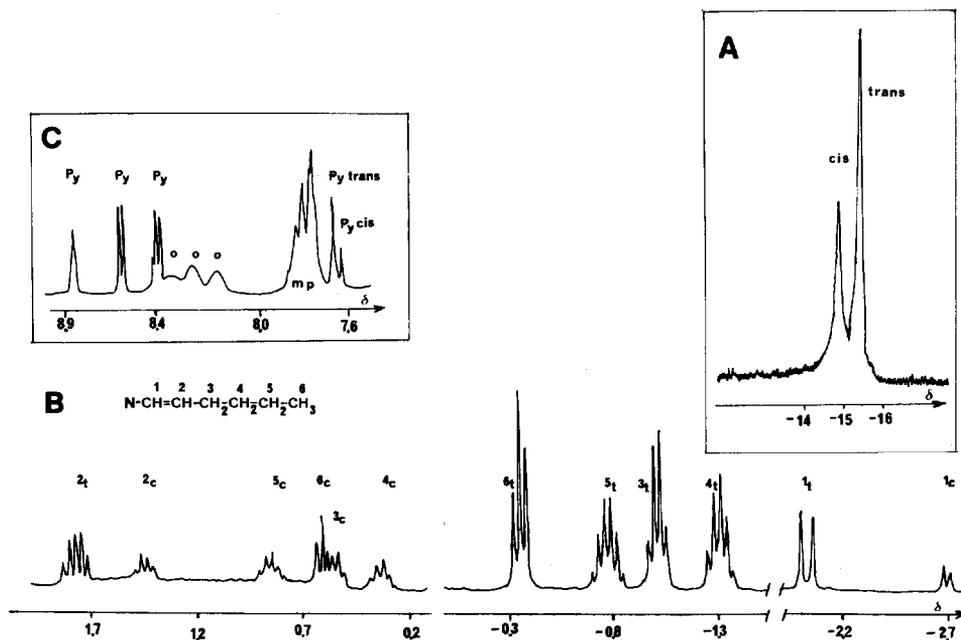
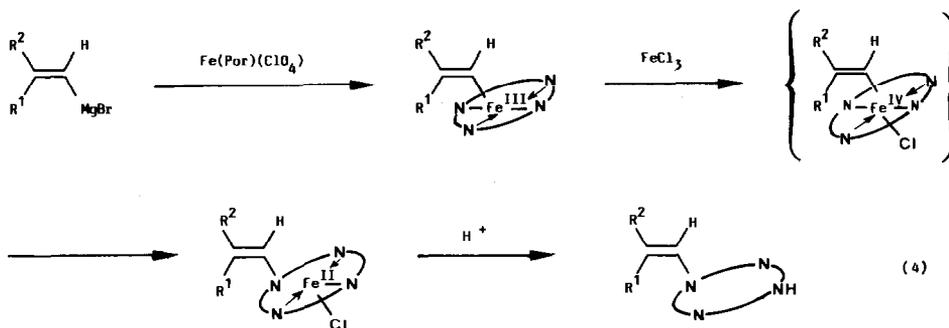


Fig. 2. (A) Spectre RMN ^1H d'un mélange des complexes III_{3a} *cis* et *trans* (30/70) dans DCCl_3 à 20°C (protons pyrroliques). (B) et (C) Spectre RMN ^1H du mélange des *N*-hexényl-1-porphyrines (V_{3a}) correspondantes, (B) partie correspondant au groupe *N*-hexényl-1, (C) partie correspondant au cycle porphyrinique. c = signaux appartenant au *cis*- V_{3a} , t = signaux appartenant au *trans*- V_{3a} . o, m, p et Py: même signification que celle de la Fig. 1.



Conclusion

Les résultats précédents démontrent la généralité de l'accès à des complexes σ -vinyliques de ferriporphyrines à partir d'organomagnésiens (ou lithiens) ainsi que la généralité du passage de ces complexes aux *N*-vinylporphyrines correspondantes par oxydation monoélectronique.

Ils montrent que cette réaction de transfert du groupe vinyle du fer sur un azote pyrrolique a lieu avec rétention de la stéréochimie de la double liaison [8]. Enfin, ces résultats suggèrent que la préparation des complexes σ -vinyliques de ferriporphyrines à partir des organomagnésiens (ou lithiens) vinyliques se fait aussi avec conservation de la stéréochimie de la double liaison (éq. 4) [8].

Partie expérimentale

Les spectres UV-visibles ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Uvikon 810 ou Aminco DW2. Les longueurs d'onde sont données en nanomètres et les coefficients d'extinction moléculaire sont déterminés par réaction des complexes avec un excès d'acide chlorhydrique et enregistrement des spectres des chloro-ferriporphyrines correspondantes. Les spectres de RMN ^1H des différents composés, 2 à $4 \times 10^{-2} M$ dans DCCl_3 , ont été obtenus, à 20°C , à l'aide d'un spectromètre Bruker WM 250 travaillant à 250 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS, les constantes de couplage en hertz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Varian CH7 (70 eV, à environ 230°C) par introduction directe. Les analyses élémentaires ont été faites par le service de microanalyse du CNRS (Gif sur Yvette).

Le diphenyl-1,1-bromo-2-éthylène a été préparé à partir du diphenyl-1,1-éthylène [11]. Le *trans*-bromo-1-hexène-1 et le *cis*-bromo-1-hexène-1 sont préparés à partir de l'hexyne-1, respectivement par hydroalumination et hydroboration suivies d'une coupure par le brome selon les références 12 et 13. Le bromo-1-méthyl-2-propène-1 a été préparé à partir du méthyl-2-propène-1 [14]. Les magnésiens correspondants sont préparés dans le THF de façon usuelle. Le *trans*-iodo-1-hexène-1 a été préparé selon réf. 12 et le lithien correspondant par action du *t*-butyllithium dans le THF, à -78°C . Le benzaldéhyde, le *p*-méthyl-benzaldéhyde, le pyrrole sont distillés juste avant leur utilisation. Les *meso*-tetra-arylporphyrines, TPPH_2 et TTPH_2 , sont préparées [15] et purifiées [16] de façon usuelle. La tétrakis-(penta-deutériophényl)-porphyrine ($\text{TPP-}d_{20}$) H_2 a été préparée à partir du benzaldéhyde- d_6 (ob-

tenu par oxydation du toluène- d_8) et du pyrrole [17]. L'utilisation de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le diméthylformamide permet l'insertion d'un atome de fer dans les bases libres [18]. Les complexes chloro-ferriporphyriniques sont caractérisés par leurs spectres UV-visible dans le benzène.

Complexes σ -vinyliques des ferriporphyrines

Mode opératoire type. Du fait de l'instabilité des complexes σ -vinyliques des ferriporphyrines à l'oxygène, toutes les manipulations les concernant sont effectuées sous argon. A une quantité équimoléculaire (de l'ordre de 0.2 à 0.5 mmole) de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ et de ClO_4Ag anhydre dans 50 ml de THF anhydre, on ajoute lentement, à température ambiante, le magnésien du bromure vinylique (ou l'organolithien correspondant) en solution environ 0.5 M dans le THF (la réaction est suivie par prélèvement d'un échantillon et observation, après dilution dans du benzène, du spectre d'absorption électronique). Lorsque la transformation du complexe $\text{Fe}(\text{porphyrine})(\text{ClO}_4)$ en complexe σ -vinylique est totale (maxima d'absorption autour de 411–413 et 519–523 nm), le THF est remplacé par 50 ml de benzène et la phase organique est lavée deux fois par 10 ml d'eau. Après décantation, le solvant est évaporé en grande partie et le complexe vinylique précipité par addition de méthanol ou de pentane. Il est recristallisé dans un mélange C_6H_6 /pentane ou dissous dans un minimum de benzène et lyophilisé sous vide poussé. On obtient une fine poudre violette (rendement après purification de 60 à 90%).

Complexe III_{1a} . UV-vis (C_6H_6), 411 (110000), 523 (10500), 549 (ép). Masse $m/e = 847$ (M^+ , 7%), 668 $\text{Fe}(\text{TPP})$, 100%). Analyse élémentaire. Trouvée: C, 80.65; H, 4.70; N, 6.00. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2), \text{H}_2\text{O}$ calc.: C, 80.46; H, 4.77; N, 6.47%.

Complexe III_{1b} . UV-vis (C_6H_6), 413 (100000), 522 (10700), 548 (ép). Masse $m/e = 903$ (M^+ , 21%), 724 ($\text{Fe}(\text{TTP})$, 100%). Analyse élémentaire. Trouvée: C, 82.56; H, 5.42; N, 6.07. $\text{Fe}(\text{TTP})(\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ calc.: C, 82.38; H, 5.24; N, 6.20%.

Complexe III_{2a} . UV-vis (C_6H_6), 413 (95000), 522 (11600), 545 (ép). Masse $m/e = 723$ (M^+ , 15%), 668 ($\text{Fe}(\text{TPP})$, 100%).

Complexe III_{2b} . UV-vis (C_6H_6), 413 (98000), 521 (11800), 545 (ép) Analyse élémentaire. Trouvée: C, 77.51; H, 5.67; N, 6.53. $\text{Fe}(\text{TTP})(\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2), \text{H}_2\text{O}$ calc.: C, 78.09; H, 5.92; N, 7.0%.

Complexe III_{3a} . UV-vis (C_6H_6), 412 (100000), 519 (10500), 545 (ép).

Formation des *N*-vinylporphyrines

N-Diphényl-2,2-vinyl-1-tétraphénylporphyrine (V_{1a}). A 170 mg (0.2 mmole) de complexe III_{3a} dissous dans 400 ml de toluène, on ajoute, lentement et à -20°C , 20 ml d'une solution 0.04 N de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans CH_3CN . Après 2 h d'agitation, on ajoute 10 ml d'une solution de HCl 6 N et 50 ml d'eau. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur CaCl_2 et partiellement évaporée. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant CH_2Cl_2 /acétone, 9/1) et recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane (rendement 60%). UV-visible (C_6H_6), 435, 532, 570, 620, 683. Masse: $m/e = 792$ (M^+ , 22%), 715 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 12%), 638 ($M^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5$, 4%), 626 ($M^+ - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 100%). Analyse élémentaire Trouvée: C, 84.35; H, 5.12; N, 6.89. $\text{NCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ TPPH, $2\text{H}_2\text{O}$ calc.: C, 84.06; H, 5.31; N, 6.77%.

N-Diméthyl-2,2-vinyl-1-tétraphénylporphyrine (V_{2a}). Le composé V_{2a} a été préparé comme ci-dessus à partir du complexe III_{2a} (0.2 mg dans 500 ml de

toluène). Le produit brut est purifié par lyophilisation dans le benzène (rendement 50%). UV-visible (C_6H_6), 433, 530, 571, 617, 679. Masse: $m/e = 668$ (M^+ , 100%). Analyse élémentaire Trouvée: C, 82.85; H, 5.67; N, 7.56. $NCH=C(CH_3)_2TPPH$, 1.5 H_2O calc.: C, 82.85; H, 5.65; N, 8.05.

N-Hexényl-1-tétraphénylporphyrine (V_{3a}). Le complexe III_{3a} (*cis/trans*, 30/70) est préparé à partir de 310 mg (0.44 mmole) de $Fe(TPP)(Cl)$, 130 mg (0.62 mmole) de ClO_4Ag et 2 ml de magnésien (0.5 M dans le THF) du bromo-1-hexène-1 (mélange d'isomères *cis/trans*, 30/70, mesuré par CPV sur colonne SF 96, température de 50 à 200 °C à 10 °C/min). Le complexe III_{3a} est directement dissous, après hydrolyse et évaporation du THF, dans 300 ml de toluène, et 50 ml d'une solution 0.04 M de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans CH_3CN sont ajoutés, à -20 °C, sur une période de 30 min. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution organique est traitée par 20 ml d'une solution de HCl 6 N, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur $CaCl_2$ et le solvant est en partie évaporé. L'addition de méthanol provoque alors la précipitation d'une poudre violette (rendement environ 90% par rapport à $Fe(TPP)(Cl)$). Le spectre RMN 1H du produit brut indique un rapport *cis/trans* en *N*-hexénylporphyrine de 30/70. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant CH_2Cl_2) et recristallisation, à -78 °C, dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane (rendement total 80%). Le rapport des deux isomères reste inchangé après purification. Il est aussi le même si on isole préalablement le complexe III_{3a} . A partir du complexe *trans*- III_{3a} (pureté mesurée par RMN $^1H > 97\%$), on obtient la *N*-hexényl-1-porphyrine *trans*- V_{3a} avec la même pureté isomérique (> 97%). UV-vis (C_6H_6), 435, 532, 573, 619, 681. Masse $m/e = 696$ (M^+ , 100%), 668 ($M^+ + 1-C_2H_5$, 11%), 653 ($M^+ - C_3H_7$, 27%), 626 ($M^+ - C_5H_{10}$), 614 ($TPPH_2$). Analyse élémentaire. Trouvée: C, 83.42; H, 5.39; N, 6.80. $NCH=CHC_4H_9$, $TPPH, H_2O$ calc.: C, 84.00; H, 5.92; N, 7.84.

Références

- (a) D. Mansuy et M. Fontecave, *Biochem. Pharmacol.*, 32 (1983) 1871; (b) P. Battioni, J.P. Mahy, M. Delaforge, et D. Mansuy, *Eur. J. Biochem.*, 134 (1983) 241; (c) P.R. Ortiz de Montellano, et K.L. Kunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1983) 1381; (d) P.R. Ortiz de Montellano, et D.E. Kerr, *J. Biol. Chem.*, 258 (1983) 10558; (e) D. Ringe, G.A. Pesko, D.E. Kerr, et P.R. Ortiz de Montellano, *Biochemistry*, 23 (1984) 2; (f) H.H. Ruf, H. Ahr, W. Nastainczyk, V. Ullrich, D. Mansuy, J.P. Battioni, R. Montiel-Montoya, et A. Trautwein, *ibid.*, 23 (1984) 5300; (g) P.R. Ortiz de Montellano, et D.E. Kerr, *ibid.*, 24 (1985) 1147; (h) D. Mansuy, P. Battioni, J.F. Bartoli, et J.P. Mahy, *Biochem. Pharmacol.*, 34 (1985) 431.
- (a) P.R. Ortiz de Montellano, et K.L. Kunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6534; (b) O. Augusto, K.L. Kunze et P.R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.*, 257 (1982) 6231; (c) Des *N*-alkylporphyrines sont aussi formées lors de la métabolisation des oléfines par le cytochrome P-450, P.R. Ortiz de Montellano, et M.A. De Correia, *Annu. Rev. Pharmacol.*, 23 (1983) 481.
- (a) D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson, et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc., C.*, (1968) 881; (b) 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; (c) D. Lexa, J. Mispelter, et J.P. Savéant, *ibid.*, 103 (1981) 6806; (d) D. Lexa, et J.P. Savéant, *ibid.*, 104 (1982) 3503; (e) H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.I. Yoshida, H. Kobayashi, H. Sakai, et Y. Maeda, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 185; (f) D. Mansuy, M. Fontecave, et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 317; (g) D. Mansuy, et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638; (h) J.P. Battioni, D. Lexa, D. Mansuy, et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 207; (i) P. Coccolios, G. Lagrange et R. Guilard, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 65; (j) P. Battioni, J.P. Mahy, G. Gillet, et D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1339; (k) P. Doppelt, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4009; (l) R. Guilard, B. Boisselier-Coccolios, A.

- Tabard, P. Cocolios, B. Simonet, et K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2509; (m) D. Lexa, J.M. Savéant, et D.L. Wang, *Organometallics*, 5 (1986) 1428; (n) A.L. Balch, et M.W. Renner, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 303.
- 4 (a) D. Mansuy, J.P. Battioni, D. Dupré, E. Sartori, et G. Chottard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6159; (b) P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze, O. Augusto, *ibid.* 104 (1982) 3545.
- 5 (a) D. Lançon, P. Cocolios, R. Guillard, et K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4472; (b) D. Lançon, P. Cocolios, R. Guillard, et K.M. Kadish, *Organometallics*, 3 (1984) 1164; (c) A.L. Balch, et M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2603.
- 6 (a) G.N. La Mar, et F.A. Walker, dans D. Dolphin, (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1979, Vol. 4, p. 61-157; (b) H.M. Goff, *Iron Porphyrins*, I Addison Wesley Publishing Company, New York, 1983, p. 239-281
- 7 Préparés par échange entre RI et R'Li, les organolithiens vinyliques sont obtenus avec conservation de la stéréochimie (A. Alexakis, G. Cahiez, et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 293) alors que les organomagnésiens vinyliques préparés de façon usuelle (RBr+Mg) peuvent présenter jusqu'à 15% d'isomérisation: B. Méchin et N. Naulet, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 229.
- 8 Le degré de rétention de la stéréochimie de la double liaison n'est peut-être pas de 100% du fait des erreurs de détermination de la proportion des isomères de l'halogénure de départ ($\pm 3\%$ d'après la CPV) ainsi que de la proportion des isomères d'arrivée III_{3a} ou V_{3a} ($\pm 5\%$ d'après l'intégration des signaux caractéristiques en RMN ¹H).
- 9 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- 10 A.H. Jackson et G.R. Dearden, *Ann. New York Acad. Sci.*, 206 (1976) 151.
- 11 D.Y. Curtin et E.W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4714.
- 12 G. Zweifel et C.C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2753.
- 13 H.C. Brown, T. Hamaoka, et N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6456.
- 14 H.A. Dreck, et R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1133.
- 15 A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476.
- 16 (a) G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2887; (b) J.R. Abraham, G.E. Hawkes, et M.F. Hudson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1975) 1401.
- 17 J. Fajer, D.C. Borg, A. Forman, R.H. Felton, L. Vegh, et D. Dolphin, *Ann. New York Acad. Sci.*, 206 (1973) 349.
- 18 E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava, et A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3163.