

SYNTHÈSE DE VINYLCOBALT(III)PORPHYRINES

par H.J. Callot et E. Schaeffer

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 31

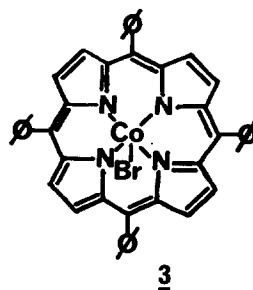
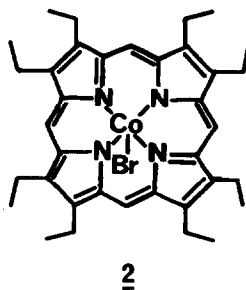
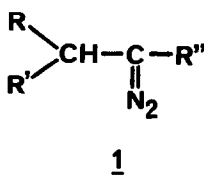
Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, Strasbourg, France.

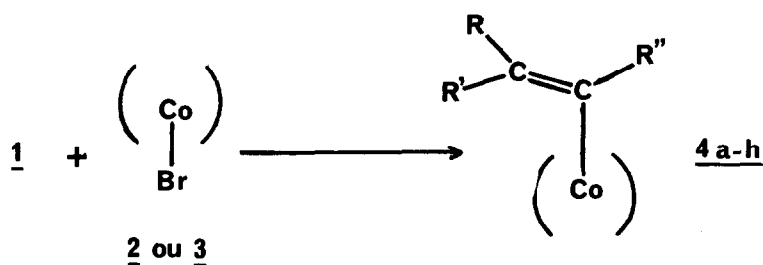
(Received in France 2 November 1976; received in UK for publication 7 December 1976)

La préparation de dérivés alkylés du cobalt (III) insaturés en α utilise deux méthodes principales : réaction d'acétyléniques ou d'halogénures vinyliques sur une espèce réduite Co(I), ou réactions de magnésiens ou lithiens sur une espèce oxydée Co(III), dans le cas particulier des groupements aryle (1).

Nous allons décrire une méthode très simple de préparation de vinyl-cobalt(III)porphyrines, au départ de dérivés du cobalt(III), stables et d'accès aisé, et de diazoalcanes. L'emploi de ces derniers pour former des liaisons Co-C s'était essentiellement limité à la réaction de CH_2N_2 sur un cobalt(I) pour former le méthyl-cobalt(III) correspondant (2). En série cobalt(III)porphyrine A.W. Johnson a cependant montré que $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$ conduisait à un composé d'insertion dans la liaison Co-N (3) (4) (5). Rappelons qu'à part les phényl-, tolyl- et acétylcobalt(III)porphyrines aucun autre groupement insaturé en α n'est connu lié au cobalt dans cette série (6).

L'addition de diazoalcanes 1 à une solution de bromocobalt (III)porphyrine 2 ou 3 conduit rapidement aux vinylcobalt(III)porphyrines correspondantes 4a-h





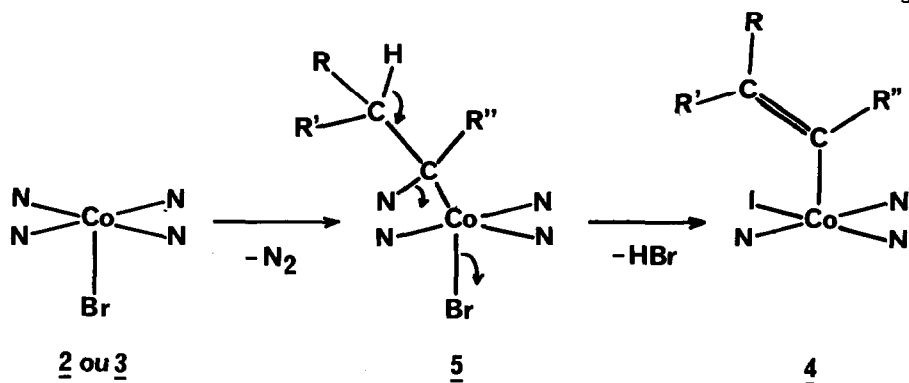
<u>4</u>	Porphyrine	R	R'	R''	Rendement ^{c)} % / <u>2</u> ou <u>3</u>	RMN δ H vinylique R' ppm / TMS
<u>a</u>	OEP ^{a)}	H	H	CO ₂ CH ₃	85	-2,53
<u>b</u>	OEP	H	H	COCH ₃	89	-2,98
<u>c</u>	OEP	H	H	P(O)(OCH ₃) ₂	58	-2,18
<u>d</u>	TPP ^{b)}	H	H	CO ₂ CH ₃	92	-1,97
<u>e</u>	TPP	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	88	-1,25
<u>f</u>	TPP	H	H	COCH ₃	80	-2,33
<u>g</u>	TPP	H	H	P(O)(OCH ₃) ₂	77	-1,60
<u>h</u>	OEP ou TPP	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	d)	-

a) octaéthylporphyrine, b) m-tétraphénylporphyrine, c) rendements en produit isolé et cristallisé, non optimisés (le rendement moins bon en 4c est dû à la grande solubilité de ce produit), d) se décompose à l'isolement.

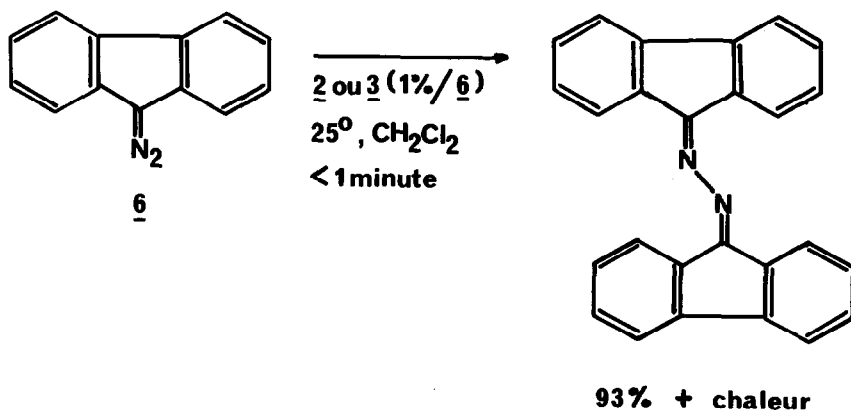
La réaction a lieu en quelques minutes à 25°C dans CH₂Cl₂. En série TPP la solution vire au brun en début de réaction avant de se stabiliser à la couleur orange des produits 4d-h. La réaction nécessite 2-5 équivalents de diazoalcane, excès sans conséquence, les produits étant stables en présence du réactif.

Les spectres de RMN des produits 4 montrent les blindages très forts attendus pour le groupe fixé au cobalt (exemple dans le tableau). De même, les données IR, le spectre visible et les analyses élémentaires confirment la structure. Les produits sont relativement photosensibles.

La première étape du mécanisme que nous proposons conduit à un intermédiaire 5, analogue au composé décrit par Johnson (3), avec perte de N_2 et insertion du carbone dans la liaison Co-N. La coloration fugace observée en série TPP ressemble bien à celle obtenue en présence d'un diazoacétate. Une élimination à partir de 5 donne le produit observé, et nécessite donc la présence d'un H en α de la fonction diazo. Le produit est instable si la compression stérique est trop forte (4h où $R=R'=CH_3$).



Comme dans le cas des diazoacétates, les diazoalcanes dépourvus d'un H en α réagissent différemment. Il n'a pas été possible d'isoler un produit de réaction stable avec le diazomalonate d'éthyle, tandis que le diazofluorène montre une réaction catalytique très vigoureuse en présence de 2 ou 3:



Bibliographie

- (1) Voir en particulier la revue: D. Dodd et M.D. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 52, 1 (1973).
- (2) A.W. Johnson, L. Mervyn, N. Shaw et E. Lester Smith, *J. Chem. Soc.*, 4146 (1963) ; G.N. Schrauzer et J. Kohnle, *Chem. Ber.*, 97, 3057 (1964).
- (3) A.W. Johnson, D. Ward, P. Batten, A.L. Hamilton, G. Shelton et C.M. Elson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 2076 (1975).
- (4) Pour la structure par diffraction des RX d'un complexe de nickel voisin voir : H.J. Callot, Th. Tschamber, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chemie*, 87, 545 (1975).
- (5) Les mêmes diazoesters, en présence du complexe de zinc, fournissent les porphyrines N-substituées correspondantes: H.J. Callot et Th. Tschamber, *Bull. Soc. Chim.*, 3192 (1973) ; H.J. Callot, *Chem. Comm.*, 163 (1975) ; H.J. Callot et Th. Tschamber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6175 (1975).
- (6) D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, 881 (1968).