

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 21–30
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PREPARATION ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE COMPARATIVE DE TETRAPHENYLCHLORINES ET ISOBACTERIOCHLORINES STANNIQUES

CATHERINE CLOUTOUR, CAROLINE DEBAIG-VALADE, JEAN-CLAUDE POMMIER,
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405-Talence (France)
(GRECO IVB DU C.N.R.S.)

GUY DABOSI et MONIQUE MARTINEAU

Laboratoire d'Electrochimie Organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier Cedex (France) (GRECO IVB DU C.N.R.S.)

(Reçu le 20 mars 1981)

Summary

Irradiation of dihydroxystannyltetraphenylporphyrin with visible light in the presence of SnCl_2 , 2 H_2O in pyridine leads by photoreduction to dihydroxystannyltetraphenylisobacteriochlorin. The synthesis of dihydroxystannyltetraphenylchlorine by insertion of SnCl_2 in tetraphenylchlorine is described. The results of a comparative electrochemical study of these different compounds are reported and show a net increase of $-E_{1/2\text{red}}$ for the isobacteriochlorine derivative.

Résumé

L'irradiation de dihydroxystannyltétraphénylporphyrine en lumière visible et en présence de SnCl_2 , 2 H_2O dans la pyridine conduit par photoréduction à la dihydroxystannyltétraphénylisobactériochlorine. La synthèse de la dihydroxystannyltétraphénylchlorine par insertion de SnCl_2 dans la tétraphénylchlorine est décrite. Les résultats d'une étude électrochimique comparée de ces différents composés sont indiqués et montrent une nette augmentation de la valeur du $-E_{1/2\text{red}}$ de l'isobactériochlorine stannique.

Introduction

Des études effectuées au Laboratoire sur la réaction d'alkylation des germylet stannyltétraphénylporphyrines par les organomagnésiens [1], avaient montré

la difficulté d'aboutir par voie directe à des composés porphyriniques dialkylés sur le métal. En effet, lorsque l'alkylation ne se produit pas sur le métal, on observe une saturation plus ou moins totale du macrocycle après passage par une espèce radicalaire de longue durée de vie, comme le montre l'étude par RPE effectuée en cours de réaction.

La nature du métal revêt une importance fondamentale dans l'orientation de ces deux réactions concurrentes, alkylation sur le métal ou sur le macrocycle, puisque les composés dialkylés ont été obtenus beaucoup plus facilement dans le cas du germanium que dans celui de l'étain. De plus, pour une même porphyrine, la nature des organomagnésiens est importante puisque la facilité d'alkylation sur le métal varie dans l'ordre: $RCH_2MgX > R_2CHMgX > R_3CMgX$. La stabilité du radical libre correspondant à laquelle pourrait faire penser la séquence précédente n'est pas un facteur prépondérant puisque les dérivés dialkylés du germanium ont pu être obtenus sans difficulté avec les magnésiens d'allyle et de benzyle.

Une des hypothèses permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus, consistait à considérer la valeur des niveaux d'énergie des orbitales frontières des espèces porphyriniques.

Nous savons en effet que de part leurs BV très basses en énergie, les porphyrines stanniques sont susceptibles d'être le siège de transferts monoélectroniques depuis la HO des magnésiens. Par contre, les porphyrines germaniées possèdent une BV plus haute ce qui, dans le cas d'une compétition liée à cette énergie, limiterait les réactions de réduction du cycle et expliquerait en partie les différences de réactivité de ces deux types de composés.

Dans cette hypothèse, nous avons supposé qu'une saturation partielle du macrocycle pourrait élever l'énergie de la BV et rendrait ainsi le transfert monoélectronique plus difficile. On savait déjà que l'augmentation du potentiel de demi-vague des macrocycles porphyriniques par réduction de celui-ci était une réalité dans le cas de dérivés porphyriniques non métallés [2]. C'est la raison pour laquelle nous avons d'abord mis au point la préparation de chlorure et d'isobactériorchlorure stanniques, afin d'étudier par la suite, ces composés sur le plan chimique et électrochimique.

De plus, dans cette série, seuls les dérivés du zinc avaient été effectivement préparés [3,4], et en particulier ceux de l'étain ne l'avaient jamais été, ce qui ajoutait un intérêt supplémentaire à cette étude.

I. Préparation de chlorure et d'isobactériorchlorure de l'étain

Les porphyrines stanniques (et germaniées) se distinguent des autres métalloporphyrines par leurs propriétés oxydoréductrices: elles sont les seules à ne pas être oxydées en présence de *N*-bromosuccinimide [5] mais sont par contre très facilement réduites [6] ce qui reflète les valeurs très basses des niveaux d'énergie de leurs BV.

En conséquence, de nombreuses réactions de réduction des porphyrines de l'étain sont décrites dans la littérature, et parmi celles-ci les processus photochimiques ont été les plus étudiés, du fait de leur apparentement avec les phénomènes biologiques. Cependant, aucun de ces procédés n'avait été étendu au plan préparatif et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes attachés à mettre au point des méthodes réellement utilisables pour la préparation de tels composés.

Chlorines organostanniques

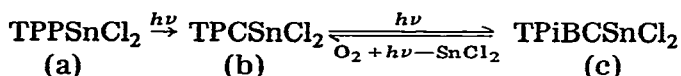
Nous avons tout d'abord tenté d'utiliser les méthodes photochimiques déjà décrites [7] mais pour des concentrations inapplicables en synthèse, en essayant d'arrêter la réduction au stade intermédiaire chlorure. Les systèmes réducteurs que nous avons testés ont été les suivants: TMEDA/AcOH [8]; Acétonitrile, THF, Et₃N [9]; THF dégazé *; THF, Et₃N; Allylthiourée dans le benzène ou l'éthanol; SnCl₂, pyridine [10].

Cet ensemble d'expériences ne nous a jamais permis d'obtenir la chlorure à l'état pur: nous avons abouti, au mieux, à un mélange 50/50 de TPC et de TPiBC; dans la plupart des cas la TPiBC était soit nettement majoritaire, soit le seul produit présent.

Nous avons ainsi déterminé que la position d'équilibre du système était fonction: du pouvoir réducteur du système utilisé, de la quantité d'oxygène présente dans le milieu, et de la durée de l'irradiation.

Ces observations nous ont permis de mettre en évidence le premier cycle de photooxydoréduction entre une chlorure et une isobactériochlorure [7].

Le schéma réactionnel peut se résumer comme suit:



(a) Dichlorostannyltétraphénylporphyrine

(b) Dichlorostannyltétraphénylchlorure

(c) Dichlorostannyltétraphénylisobactériochlorure

Il est remarquable de constater que l'oxydation ne se poursuit pas au delà de la chlorure et qu'elle est parfaitement réversible.

Nous avons tenté d'appliquer cette méthode à la synthèse des tétraphénylchlorures stanniques. Mais le phénomène de réversibilité nécessite pour être observé, l'élimination de la grande majorité du réducteur du milieu réactionnel après formation de l'isobactériochlorure, puis un deuxième traitement photochimique en présence d'oxygène moléculaire et enfin, il nous fallait adapter une méthode de purification de la chlorure finalement obtenue. Cette longue suite d'opérations dont la dernière phase est apparue pleine d'aléas nous a conduits à abandonner la voie photochimique nous diriger vers une réduction chimique plus classique.

Nous avons tout d'abord essayé d'obtenir la TPCSnCl₂ directement à partir de TPPSnCl₂ au moyen de plusieurs réducteurs chimiques: Bu₃SnH en présence d'AIBN dans le méthanol, THF dégazé ou non, pyridine dégazée et saturée de SnCl₂, 2 H₂O, alcool isoamylique en présence de sodium [11], et benzène, eau, Na.

Les expériences étant toujours réalisées dans l'obscurité afin d'éliminer tout phénomène photochimique.

Dans tous les cas, nous avons constaté que la réduction intervenait (évolution suivie en spectrométrie visible) mais avec un rendement médiocre. Nous avons

* Nous avons en effet, constaté que les solutions de porphyrines dans le THF changeaient de coloration à la lumière et même dans l'obscurité, le spectre visible correspondant alors à celui d'un mélange de formes réduites.

alors, au lieu de tenter de réduire une porphyrine stannique, de réaliser d'abord la synthèse de la chlorine non métallée, et de n'insérer l'étain que par la suite.

Pour cela nous avons préparé la chlorine (TPCH₂) selon la méthode de Whitlock et coll. [12], puis nous avons appliqué à cette chlorine la méthode d'insertion directe de l'étain mise au point au laboratoire pour les tétraphénylporphyrines hydrosolubles [13].

Cette voie s'est révélée finalement la meilleure: un mélange dans la pyridine de SnCl₂, 2 H₂O et de TPCH₂ est maintenu sous agitation, pendant 10 h à 80°C. La TPCSnCl₂ ainsi synthétisée, est transformée en TPCSn(OH)₂ par traitement sur alumine hydratée [14] et récupérée sous forme de cristaux brillants violet, avec un bon rendement.

Le spectre visible de ce composé est rapporté sur la Fig. 1.

Tétraphénylisobactériochlorine (TPiBCSnCl₂)

Afin de réaliser la synthèse de TPiBCSnCl₂, nous avons tenté d'appliquer la méthode utilisée par Whitlock et coll. [12] pour l'obtention de TPiBCZn à partir de la chlorine non métallée, d'acétate de zinc dihydraté et de *p*-toluène sulfonyl hydrazine. Il s'est avéré qu'avec l'étain cette méthode ne conduisait pas à la réduction attendue, mais à l'obtention exclusive de TPPSnCl₂ sans trace apparente de TPiBCSnCl₂, donc, paradoxalement à l'oxydation de la chlorine, vraisemblablement au cours du traitement.

Bien que les résultats obtenus [7] lors de l'étude de la synthèse photochimique des formes réduites de TPPSnCl₂ en cellule UV aient été peu probants pour l'obtention de la chlorine, ils étaient néanmoins plus encourageants pour l'obtention de l'isobactériochlorine.

Nous avons donc décidé de transposer ces résultats sur le plan préparatif.

Il faut noter que dans un compte-rendu récent [15], Harel et Manassen décrivent la synthèse photochimique de TPiBCSnCl₂ en présence de *N*-méthylpyrroli-

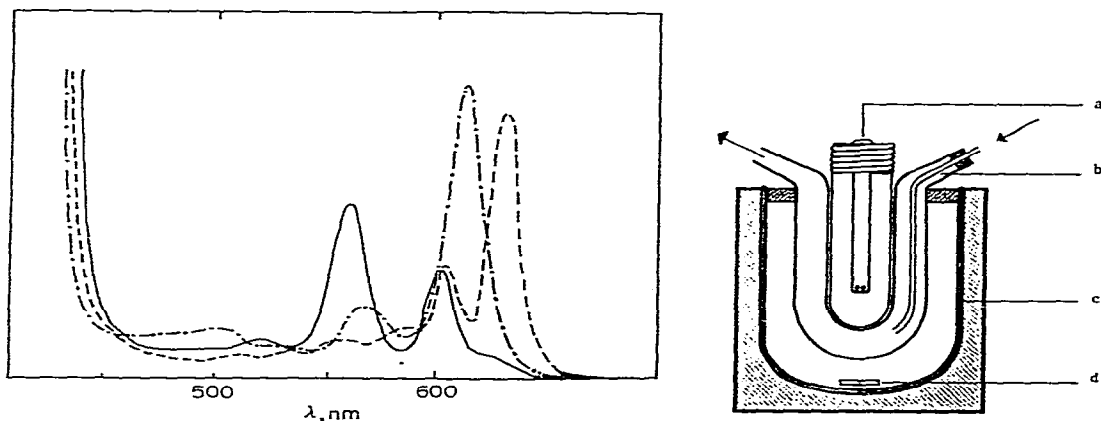


Fig. 1. Spectres visibles de la dihydroxystannyltétraphénylporphyrine et de ses formes réduites. — TPPSn(OH)₂, $\lambda_{\max}$ = 562 nm, ϵ = 22000; ---- TPCSn(OH)₂, $\lambda_{\max}$ = 629 nm, ϵ = 44300; - · - · - TPiBCSn(OH)₂, $\lambda_{\max}$ = 612 nm, ϵ = 49900.

Fig. 2. Appareil pour la photoréduction: a, lampe Philips à iode 500 W; b, double enveloppe à circulation d'eau froide; c, Dewar; d, barre aimanté.

dine. Cette méthode ne nous paraît pas fiable car dans une publication antérieure [16], ces auteurs aboutissaient par la même méthode à des composés d'addition avec un rendement de 85%, pour 15% de produit de réduction.

A cet effet, nous avons spécialement conçu un appareillage de synthèse photochimique, (Fig. 2) dans lequel un mélange de $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$, de SnCl_2 , $2 \text{ H}_2\text{O}$ et de pyridine est irradié pendant quelques heures.

Le traitement ultérieur du produit brut par chromatographie sur colonne d'alumine conduit après évaporation de l'éluant à $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$ avec un excellent rendement (80%).

Nous avons rapporté le spectre visible de $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$ sur la Fig. 1.

II. Electrochimie

Bien que les propriétés redox de nombreuses porphyrines et métalloporphyrines aient été largement étudiées par électrochimie, on ne rencontre que très peu de résultats concernant les chlorines, les isobactériochlorines et leurs complexes [17,18,19].

La série $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$, $\text{TPCSn}(\text{OH})_2$ et $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$ précédemment obtenue permettait de réaliser une étude électrochimique comparative afin d'approcher la contribution aux propriétés électrochimiques, de la nature du métal et de la saturation au niveau du macrocycle.

Nous avons donc entrepris l'étude de la réduction électrochimique de nos composés par polarographie et voltammétrie cyclique en utilisant des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

Toutes les mesures ont été effectuées à 25°C dans le tétrahydrofurane (25 ml) fraîchement distillé sur LiAlH_4 , l'électrolyte support étant le perchlorate de tétrabutylammonium 0.1 M (TBAP).

Pour les deux techniques, nous avons utilisé comme anode un fil de platine, et les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). Un pont de jonction contenant une solution de THF 0.1 M en TBAP relie la cellule de mesure et l'électrode de référence.

Pour les mesures polarographiques, la cathode utilisée a été une électrode à goutte de mercure tombante, de temps de chute 2 s; alors que pour la voltammétrie cyclique, nous avons utilisé successivement pour chaque composé étudié une électrode de mercure à goutte pendante et une électrode de platine. Les mesures ont été faites sur 0.3×10^{-4} à 0.5×10^{-4} moles de produit.

Mis à part TPPGeCl_2 et $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$, l'ensemble des produits étudiés présente en polarographie trois vagues de réduction bien définies entre 0 et -3 V/ECS .

Le Tableau 1 présente les valeurs des potentiels de demi-vague des deux premières étapes de réduction des différents produits étudiés. Dans la plupart des cas, la première et la deuxième réduction sont monoélectroniques, excepté avec TPCSnCl_2 où il semblerait que la première réduction mette en jeu deux électrons.

La Fig. 3 rapporte à titre d'exemple les polarogrammes de la série $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$, $\text{TPCSn}(\text{OH})_2$ et $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$.

Dans le cas de $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$ où la première réduction est bien définie, le polarogramme montre la complexité des réductions suivantes qui pourrait

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES POLAROGRAPHIQUES DES PORPHYRINES, CHLORINES ET ISOBACTÉRIO-CHLORINES DANS THF + TBAP 0.1 M

	$E_{1/2}^1$ (V/ECS)	Pente (mV)	$E_{1/2}^2$ (V/ECS)	pente (mV)	Δ^a	Ref.
TPPH ₂	-1.12	54	-1.47	63	0.35	
TPCH ₂	-1.17	59	-1.53	67	0.36	
TPBCH ₂ ^b	-1.10	58	-1.55	60	0.45	2
TPPGeCl ₂	-0.88	60	—	—	—	
TPPSnCl ₂	-0.78	55	-1.18	62	0.40	
TPPGe(OH) ₂	-1.05	—	-1.53	—	0.48	
TPPSn(OH) ₂	-0.89	69	-1.29	—	0.40	
TPPZn ^c	-1.31	59	-1.72	63	0.41	3
TPCSnCl ₂	-0.77	38	-1.16	—	0.39	
TPCSn(OH) ₂	-0.90	67	-1.34	40	0.44	
TPCZn ^c	-1.33	66	-1.70	65	0.37	3
TPiBCSn(OH) ₂	-1.24	61	—	—	—	
TPiBCZn ^d	-1.73	—	—	—	—	4

^a $\Delta = E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$; ^b DMF + TEAP 0.1 M (tétraéthylammonium perchlorate); ^c DMSO + TPAP 0.1 M (tétra-n-propylammonium perchlorate); ^d Butyronitrile + TBAP 0.1 M.

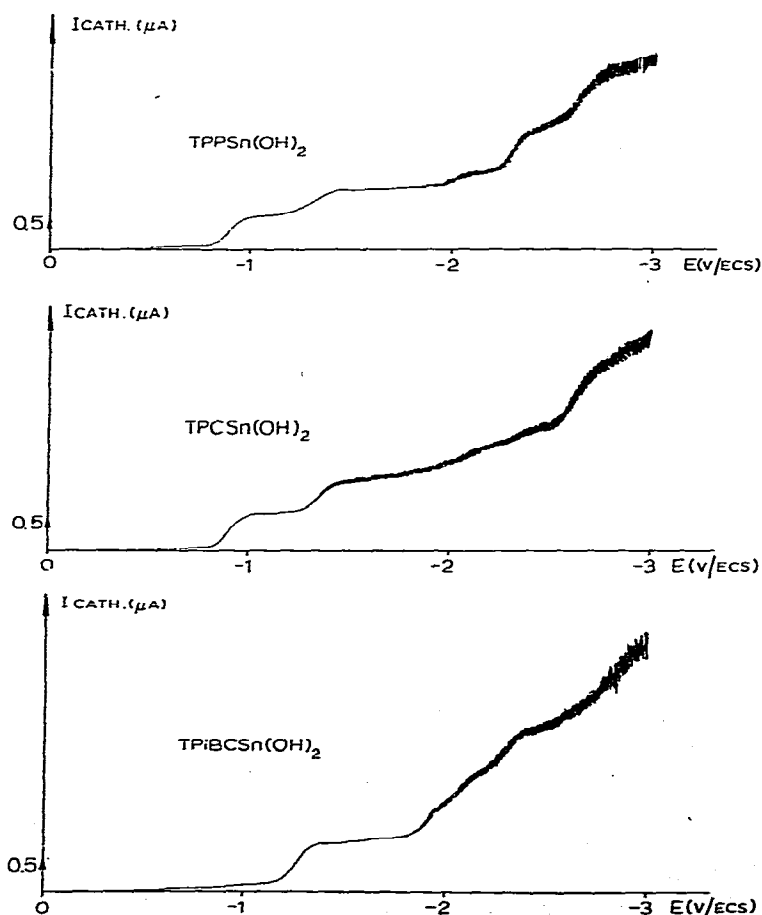


Fig. 3. Polarogrammes des réductions électrochimiques de TPPSn(OH)₂ (1.03×10^{-3} M), TPCSn(OH)₂ (1.04×10^{-3} M), TPiBCSn(OH)₂ (1.04×10^{-3} M) dans THF 0.1 M en TBAP.

être liée à la superposition de deux phénomènes: non seulement une réduction électrochimique mais aussi une réaction chimique.

Comme il a été montré pour de nombreuses porphyrines et métalloporphyrines [3,20], nous retrouvons ici une valeur constante pour Δ de 0.40 ± 0.06 V suggérant que quelque soit le métal central et quelque soit le macrocycle (TPP, TPC ou TPiBC), le premier et le deuxième électron sont ajoutés sur le macrocycle pour conduire ainsi au dianon.

Lors de l'étude par voltammétrie cyclique de chaque porphyrine, la première étape de réduction a été étudiée seule, puis les deux premières ont été observées ensemble, puis enfin les suivantes. Dans tous les cas, seules les deux premières étapes sont réversibles.

Nous avons rassemblé dans la Fig. 4 les courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour les dihydroxystannyl-TPP, -TPC et -TPiBC.

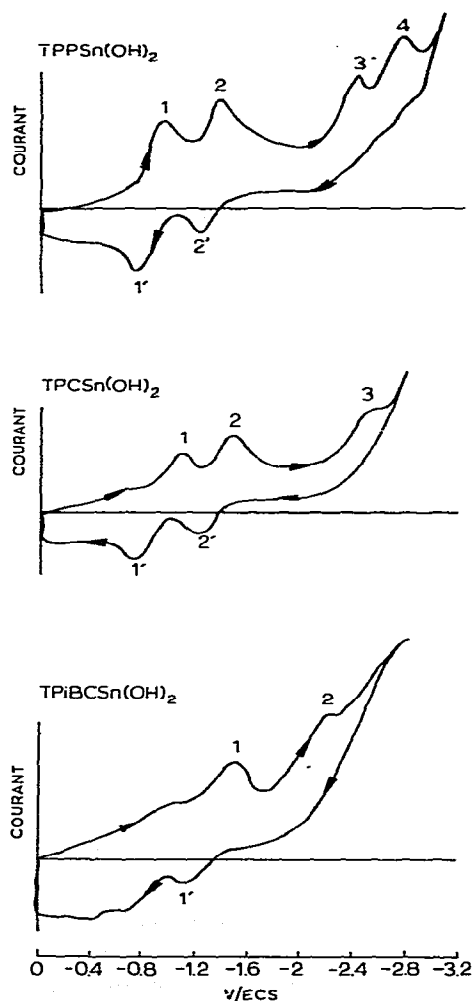


Fig. 4. Voltammétrie cyclique: réduction de TPPSn(OH)_2 (1.03×10^{-3} M), TPCSn(OH)_2 (1.04×10^{-3} M), TPiBCSn(OH)_2 (1.04×10^{-3} M) dans THF + TBAP 0.1 M; 0 à -3.2 V/ECS; 160 mV s^{-1} .

TABLEAU 2

VALEURS COMPARÉES DES PREMIERS POTENTIELS DE DEMI-RÉDUCTION EN SÉRIE TPP, TPC ET TPiBC AVEC Zn ET Sn

M	TPP	TPC	TPiBC
H ₂	-1.12	-1.17	-1.52
Zn	-1.31	-1.33	-1.73
Sn	-0.89	-0.90	-1.24

Cet ensemble de résultats confirme la faible valeur du potentiel de demi-vague des porphyrines stanniques par comparaison avec la série germaniée.

Il faut cependant remarquer que le potentiel de réduction est peu influencé par la saturation d'un seul des cycles pyrroles. En effet, le potentiel de demi-vague de la chlorine TPCSn(OH)₂ est très voisin de celui de TPPSn(OH)₂. Par contre, le passage à l'isobactériochlorine TPiBCSn(OH)₂ entraîne un très net déplacement des vagues polarographiques dans le sens cathodique, de 0.34 volts. Ceci impliquant une moins grande facilité de réduction de ce dernier composé. Nos résultats montrent que celle-ci varie dans le sens: TPPSn(OH)₂ ≥ TPCSn(OH)₂ > TPiBCSn(OH)₂.

Cette évolution est parallèle à celle observée pour les dérivés du zinc, et, à titre de comparaison, nous avons rapporté dans le Tableau 2 les valeurs des premiers potentiels de demi-vague de la série TPPZn, TPCZn et TPiBCZn.

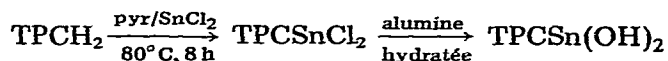
En terme d'orbitales frontières, on assisterait à une augmentation d'énergie des HO et BV au fur et à mesure qu'une nouvelle saturation est créée sur le macrocycle, ceci confirmant donc notre hypothèse initiale.

A partir de ces résultats, les essais chimiques sont actuellement en cours, de manière à vérifier s'ils confirment ou non l'influence des potentiels de réduction sur l'obtention ou non de l'alkylation sur le métal.

Partie expérimentale

Préparation de la dihydroxystannyltétraphénylchlorine

La TPCH₂ de départ a été synthétisée à partir de la TPPH₂ selon la méthode de Whitlock et coll. [12]. Le schéma de la préparation est le suivant:



500 mg de TPCH₂ et 800 mg de SnCl₂, 2 H₂O en solution dans 40 ml de pyridine, sont agités pendant 1 nuit à 80°C. La fin de la réaction est contrôlée par spectroscopie visible (Fig. 1). Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans 500 ml de pentane, on laisse agiter environ 30 min puis on filtre sur verre fritté.

La poudre grossière ainsi récupérée, est mélangée pendant 50 min avec 25 g d'alumine (MERCK, grade V) et 300 ml de chloroforme dans un évaporateur rotatif, puis le solvant est éliminé sous vide. La poudre rougeâtre obtenue est ensuite placée au sommet d'une colonne d'alumine grade V (75 g) préparée dans le benzène. La première élution se fait par le benzène jusqu'à ce que les

traces rouges d'impuretés aient disparu. La deuxième élution est effectuée au chloroforme qui entraîne la chlorine (solution rouge). Une fois l'élution terminée, le solvant est évaporé sous vide, on récupère des cristaux violet brillants (Rdt. 75%).

RMN: protons aromatiques: massif entre 7.1 et 9.1 ppm, protons pyrroles saturés: δ 4.2 ppm (TMS: δ 0 ppm). UV: Fig. 1.

Nous n'avons pas pu observer directement en RMN les protons des groupements hydroxyles. Nous leur avons substitué des groupes SiMe_3 par action de l'hexaméthylidisilazane. Le dosage effectué a révélé que le produit obtenu était bien le dérivé dihydroxylé. On obtient ainsi $\text{TPCSn}(\text{OSiMe}_3)_2$.

RMN: protons OSiMe_3 : δ -2.4 ppm.

Préparation de la dihydroxystannyltétraphénylisobactériochlorine

La $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$ a été préparée selon la méthode mise au point au Laboratoire [13]. Dans un dewar de 2 l, on verse 750 ml de pyridine dégazée par barbotage d'argon, 15 g de SnCl_2 , 2 H_2O et 500 mg de TPPSnCl_2 . L'appareil à photoréduction est plongé dans la solution que l'on irradie pendant environ 3 h, tout en agitant. L'avancement de la réaction est contrôlé par spectrométrie visible (Fig. 1).

La solution est ensuite transvasée dans une fiole à vide de 2 l. Toute la suite de la préparation est réalisée dans l'obscurité. On évapore la pyridine à sec, puis on verse dans la fiole environ 1500 ml de pentane, on laisse agiter pendant 30 min à 2 h de façon à ce que tous les cristaux soient en suspension dans le pentane. On récupère les particules solides en filtrant la solution sur un verre fritté et on les mélange avec 100 g d'alumine grade V dans 500 ml de chloroforme pendant 1 h, puis on évapore totalement le solvant.

On prépare une colonne de chromatographie liquide avec 400 g d'alumine grade V dans du benzène et l'on y dépose au sommet le mélange de l'alumine et du produit brut. On élue une première fois au benzène (environ 1 l), puis un litre de cyclohexane est utilisé pour la deuxième élution. On récupère l'isobactériochlorine après une troisième élution au chloroforme. Celui-ci est éliminé sous vide, et on obtient finalement avec un rendement de 80% des cristaux bleu foncé brillants.

Il faut noter que les microanalyses ne correspondent qu'approximativement à la composition centésimale théorique, ceci pouvant être attribué à des inclusions de solvant dans la maille cristalline et que nous n'avons jamais pu totalement éliminer; ce phénomène a d'ailleurs été mis en évidence par des études radiocristallographiques effectuées à partir d'un échantillon de $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$ que nous avons préparé [21].

RMN: protons aromatiques: massif entre 7.0 et 7.9 ppm, protons pyrroles saturés δ 3.5 ppm (TMS: δ 0 ppm). UV: Fig. 1.

Comme pour la chlorine, le dosage des hydroxyles a été effectué par réaction avec l'hexaméthylidisilazane et a confirmé la présence de deux groupements fixés à l'étain.

RMN: protons OSiMe_3 δ -1.6 ppm.

Bibliographie

- 1 (a) C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, **137** (1977) 157;
(b) C. Cloutour, D. Lafargue et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 327.
- 2 G. Psychal-Heiling et G.S. Wilson, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 550.
- 3 R.H. Felton et M. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1113.
- 4 P.F. Richardson, C.K. Chang, L.D. Spaulding et J. Fajer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7736.
- 5 J.H. Fuhrhop et D. Mauzerall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969), 4174.
- 6 J.C. Pommier, Review on Si, Ge, Sn Compounds, IV, (1979), 91.
- 7 C. Debaig-Valade, O. Bagno, J.C. Pommier et J. Jousot-Dubien, *Photochem. Photobiol.*, **33** (1981) 899.
- 8 J.H. Fuhrhop et T. Lumbantobing, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 2815.
- 9 Y. Harel et J. Manassen, *Photochem. Photobiol.*, **23** (1976) 337.
- 10 D.G. Whitten, J.C. Yau et F.A. Carroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2291.
- 11 H. Corwin et O.D. Collins, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3060.
- 12 H.W. Whitlock Jr., R. Hanauer, N.Y. Oester et B.K. Bower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7485.
- 13 J.C. Pommier, M. Dabadie et A. Rzama, *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, **291** (1980) 65.
- 14 C. Cloutour, Thèse Bordeaux, (1980).
- 15 Y. Harel and J. Manassen, *Photochem. Photobiol.*, **31** (1980) 451.
- 16 Y. Harel and J. Manassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6228.
- 17 J.H. Fuhrhop, *Struct. Bonding*, (Berlin), **18** (1974) 1.
- 18 R.H. Felton, D. Dolphin (Réd.), *The Porphyrins*, vol. V, C. Academic Press, New York, 1978, chap. 3.
- 19 A.M. Stolzenberg, L.O. Spreer et R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 364.
- 20 J.H. Fuhrhop, K.M. Kadish et D.G. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5140.
- 21 P.G. Harrison, K. Molloy et E.W. Thornton, *Inorg. Chim. Acta*, **33** (1979) 137.