

Preliminary communication

NOUVEAUX COMPLEXES NITROSYL D'ALKYL(ARYL)FERRIPORPHYRINES A LIAISON σ METAL—CARBONE

G. LAGRANGE, P. COCOLIOS et R. GUILARD*

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

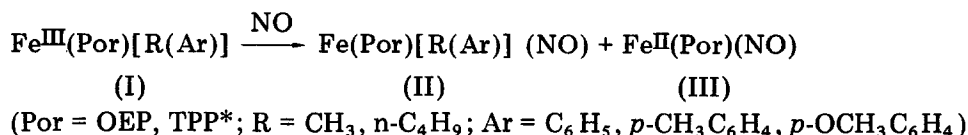
(Reçu le 11 juillet 1983)

Summary

The interaction of alkyl(aryl)iron(III)porphyrins $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})]$ with NO has been studied. The six-coordinate complexes $\text{Fe}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})](\text{NO})$ have been obtained and characterized. It was found that NO coordinates to the iron atom in *trans* position to the alkyl (or aryl) group.

L'affinité des oxydes d'azote et plus particulièrement de NO pour les complexes des métaux de transition est bien établie [1]. Par ailleurs, il a été démontré la présence de nitrosylhémoglobine dans le sang d'animaux et d'êtres humains exposés à des atmosphères polluées par NO [2,3] et la fixation irréversible de NO sur le site métallique de l'hémoglobine induit à ce système un pouvoir nitrosant certain [4]. Aussi de par ses implications biologiques l'étude de l'interaction du monoxyde d'azote et de complexes métalloporphyriniques modèles présente un intérêt évident. Dans cette note, nous décrivons nos travaux portant précisément sur l'interaction de NO avec les ferriporphyrines à liaison σ fer—carbone. Ces dérivés métalloporphyriniques ont suscité un vif intérêt [5—15] car de tels complexes stables du fer(III) se formeraient lors du métabolisme de certains composés polyhalogénés et de la réaction des hydrazines avec l'hémoglobine, la myoglobine et le cytochrome P450 [16].

Les ferriporphyrines $\text{Fe}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})]$ (I) réagissent immédiatement à l'état solide lorsqu'on les place sous atmosphère de NO:



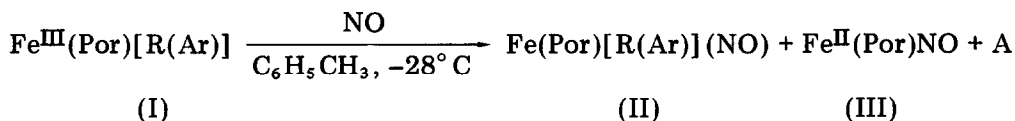
Les caractéristiques des réactions conduisant aux produits II ainsi que quelques unes de leurs données spectroscopiques sont regroupées dans le Tableau 1.

TABLE 1

CARACTERISTIQUES DES REACTIONS ET DES COMPLEXES II

Complexes Fe(Por)[R(Ar)](NO)	Rdt (%)	IR $\nu(\text{NO}) (\text{cm}^{-1})$	Visible (bande de Soret) $\lambda (\text{nm})$
Fe(TPP)(CH ₃)(NO) (II _{1a})	50	1788	431
Fe(TPP)(C ₆ H ₅)(NO) (II _{1b})	100	1790	430
Fe(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)(NO) (II _{1c})	90	1792	435
Fe(TPP)(<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄)(NO) (II _{1d})	85	1802	435
Fe(OEP)(C ₆ H ₅)(NO) (II _{2b})	80	1795	426
Fe(OEP)(<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄)(NO) (II _{2d})	80	1783	428

Si cette même réaction est réalisée en solution toluénique on obtient, outre les deux dérivés II et III, un complexe non identifié A.



Les résultats analytiques conduisent à attribuer aux complexes II la formule générale Fe(Por)[R(Ar)](NO). Cette formule moléculaire peut a priori correspondre soit à un composé d'insertion, soit au dérivé de départ coordonné par NO en *trans* par rapport au reste R ou XC₆H₄. L'hypothèse de la réaction d'insertion est à rejeter car les données physicochimiques des complexes II sont incompatibles avec celles des dérivés isolés par Mansuy et al. [17] et résultant de l'action de nitrosoalkanes sur les chloroferriporphyrines. De plus l'hypothèse d'une *trans* coordination de NO n'est pas en désaccord avec les données spectrales de masse: le pic moléculaire n'apparaît pas et les pics de plus haute masse correspondent à [Fe(Por)(XC₆H₄)]⁺⁺ pour les complexes arylés et à [Fe(Por)]⁺ pour les dérivés alkylés. Ces résultats confirment bien la présence du reste aryle sur le cœur métallique. En spectroscopie infra-rouge les complexes II présentent une bande intense dans la région 1780–1805 cm⁻¹. Cette vibration, caractéristique d'un reste nitrosyl terminal [18] est en accord avec l'hypothèse d'une *trans* coordination. Il est à souligner de plus que la position du vibreur nitrosyle se situe entre celle observée pour Fe(TPP)(NO) à 1700 cm⁻¹ (angle Fe–N–O de 149°) et celle du même vibreur à 1880 cm⁻¹ pour Fe(TPP)(Cl)(NO) correspondant à un arrangement Fe–N–O linéaire [18]. Aussi pour la série des complexes II, le reste NO est

*OEP = octaethylporphinato; TPP = tetraphenylporphinato.

vraisemblablement très légèrement coudé. De plus il convient de noter que pour un même substrat porphyrinique l'angle Fe—N—O serait d'autant plus faible que le reste R ou XC₆H₄ lié à l'atome métallique a un caractère inductif (–I) plus faible et on a ainsi pour la série des tétraphénylporphyrines:

effet (–I) décroissant: Cl > *p*-OCH₃C₆H₄ > *p*-CH₃C₆H₄ > C₆H₅ > CH₃
 $\nu(\text{NO})$ (cm^{–1}) 1880 1802 1792 1790 1788

Lors de la formation des complexes II il est remarquable de constater que la quantité de Fe(Por)(NO) (III), formé est inversement proportionnelle à la stabilité du substrat ferriporphyrinique de départ puisque si R = CH₃, la moitié du complexe mis initialement en réaction est transformée en III alors que pour R = *n*-C₄H₉, on observe uniquement la formation du dérivé nitrosyle. Or,

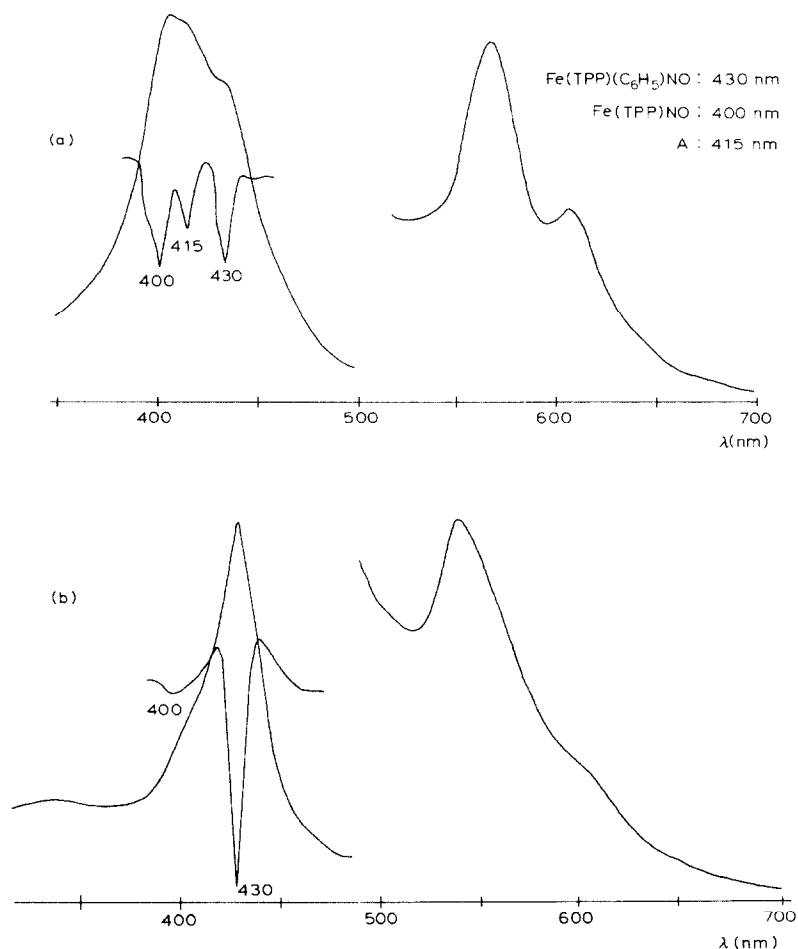


Fig. 1. Spectre UV-Visible de Fe(TPP)(C₆H₅)(NO) (II_{1b}), (a) dans le toluène sous argon, (b) dans le toluène saturé par NO.

d'après nos propres observations, les composés $\text{Fe(Por)(n-C}_4\text{H}_9)$ sont extrêmement instables.

L'étude UV-visible des complexes II en solution toluénique apporte également des informations intéressantes: la dissolution de II_{1b} dans le toluène sous argon (voir Fig. 1) par exemple, donne un spectre UV-visible qui présente trois bandes de Soret: celle de Fe(TPP)(NO) à 400 nm, celle du produit non identifié A à 415 nm et enfin celle de $\text{Fe(TPP)(C}_6\text{H}_5\text{)(NO)}$ (II_{1b}), à 430 nm. Si le même complexe II_{1b} est dissous dans une solution toluénique saturée de NO, la bande à 415 nm n'apparaît pas et l'on note seulement une bande très peu intense à 400 nm due à la présence de traces de Fe(TPP)(NO) . On observe donc en solution le départ du reste alkyle ou aryle avec formation du complexe nitrosyle $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Por})(\text{NO})$ (III) correspondant. Un complexe intermédiaire présentant une bande de Soret à 415 nm, a été également observé par Kadish et al. [19] lors de la transformation de $\text{Fe(TPP)(NO)} \rightarrow \text{Fe(TPP)(NO)}_2$ en fonction de la pression de NO. La caractérisation de ces deux complexes est en cours.

Les composés II ne donnent pas de signal RPE dans le domaine de température 25 à -130°C . En revanche la morphologie des spectres de RMN protonique est celle de complexes diamagnétiques: les protons *méso*-méthyléniques et méthyliques des complexes octaéthylporphyriniques résonnent aux positions normalement attendues soit respectivement vers 10.0, 3.8 et 1.8 ppm. Le signal du reste XC_6H_4 lié au fer résonne vers 4.0–5.0 ppm. Les protons pyrroliques et phényliques des dérivés tétraphénylporphyriniques apparaissent logiquement dans la région 7.5–9.0 ppm mais les protons du groupe aryle coordonné au site métallique sont légèrement plus déblindés (5.0–5.5 ppm) qu'en série octaéthylporphyrinique.

En conclusion, nous avons montré dans cette préliminaire qu'à l'état solide l'interaction monoxyde d'azote-ferriporphyrines à liaison σ fer-carbone conduit préférentiellement à des complexes de fer(II) diamagnétiques *trans* hexacoordinés*; en solution la formation de ces mêmes complexes s'accompagne presque systématiquement de celle de leurs produits de décomposition Fe(Por)(NO) résultant de l'élimination réductrice des restes hydrocarbonés R ou Ar. L'angle de liaison Fe–N–O, proche de 180° , dépendrait du caractère électroattracteur du groupe coordonné à l'atome de fer. Nous envisageons actuellement les possibilités d'insertion de NO au niveau de la liaison σ fer-carbone lorsque le site de coordination vacant des complexes I est bloqué.

Bibliographie

- 1 J.W. Buchler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 407.
- 2 H. Oda, H. Nogami, S. Kusumoto, T. Nakajima, A. Kurata et K. Imai, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16** (1976) 582.
- 3 G. Freeman, R.L. Dyer, L.T. Juhos, G.A. St John et M. Anbar, *Arch. Environ. Health*, **33** (1978) 19.
- 4 R. Bonnett, A.A. Charalambides, R.A. Martin, K.D. Sales et B.W. Fitzsimmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 884.
- 5 D.A. Clarke, R. Grigg et A.W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 208.
- 6 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.

*La représentation de ces complexes selon $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Por})[\text{R(Ar)}]^- (\text{NO})^+$ est en excellent accord avec les données UV-visible.

- 7 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.
- 8 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.I. Yoshida, H. Kobayashi, H. Sakai et Y. Maeda, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 185.
- 9 P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze et O. Augusto, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3545.
- 10 D. Brault, C. Bizet, P. MolHère, M. Rougée, E.J. Land, R. Santus et A.J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1015.
- 11 D. Brault et P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2705.
- 12 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6806.
- 13 D. Lexa et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3503.
- 14 P. Cocolios, E. Laviron et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C39.
- 15 P. Cocolios, G. Lagrange et R. Guillard, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 65.
- 16 (a) D. Mansuy et J.P. Battioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 638; (b) K.L. Kunze et P.R. Ortiz de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1380; (c) O. Augusto, K.L. Kunze et P.R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.*, 257 (1982) 6231; (d) P. Battioni, J.P. Mahy, G. Gillet et D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1399.
- 17 D. Mansuy, P. Battioni, J.C. Chottard, C. Riche et A. Chiaroni, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 455.
- 18 B.B. Wayland et L.W. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6037.
- 19 D. Lancon et K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105 (1983) 5610.