

Ref: Synthèse organique :
une approche expérimentale
Alain Flexa, Thibault Pelletier
Clotilde Policar
Nelson p 179

Porphyrine de manganèse : synthèse et utilisation en catalyse d'époxydation

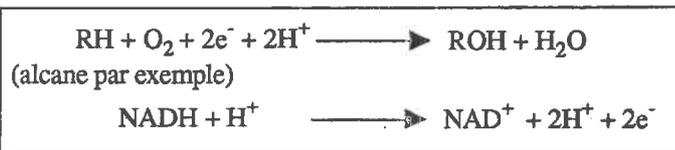
Introduction

Dérivés tétrapyrroliques et hémoprotéines

Les dérivés tétrapyrroliques (porphyrine et porphyrines modifiées telles les chlorophylles et les corrines) sont très largement répandus dans les systèmes biologiques. Leur structure plane avec quatre azotes donneurs dirigés vers l'intérieur du macrocycle leur confère un très fort effet chélate : ils sont susceptibles de donner des complexes très stables avec de nombreux métaux à différents degrés d'oxydation. On retrouve de tels complexes dans de nombreuses métalloprotéines. C'est le cas des hèmes au sein des hémoprotéines (macrocycles porphyriniques liant un Fe(II) ou un Fe(III)) ; ou des chlorophylles (complexes de Mg(II) jouant des rôles essentiels dans la photosynthèse). Le coenzyme B-12 comporte un cycle corrine chélatant un Co(II). Il est à noter que le cobalt est directement lié à un carbone, ce qui en fait un des très rares exemples de composés organométalliques (au sens propre) naturels.^[1]

Les hémoprotéines remplissent diverses fonctions biologiques : transport et stockage du dioxygène (hémoglobine et myoglobine), transfert d'électrons (cytochromes de la chaîne respiratoire), réactions d'oxydation utilisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (peroxydases), oxydation de substrats par activation du dioxygène (cytochromes P-450)...

Les systèmes à cytochromes P-450 sont susceptibles de catalyser un très grand nombre de réactions. Dans leur activité de type monooxygénase, ils oxydent une large palette de substrats : hydroxylation d'alcane, époxydation d'alcènes...^[2] Ceci se fait aux dépens d'un réducteur (*in vivo*, deux électrons proviennent du nicotinamide adénine dinucléotide réduit (NADH))



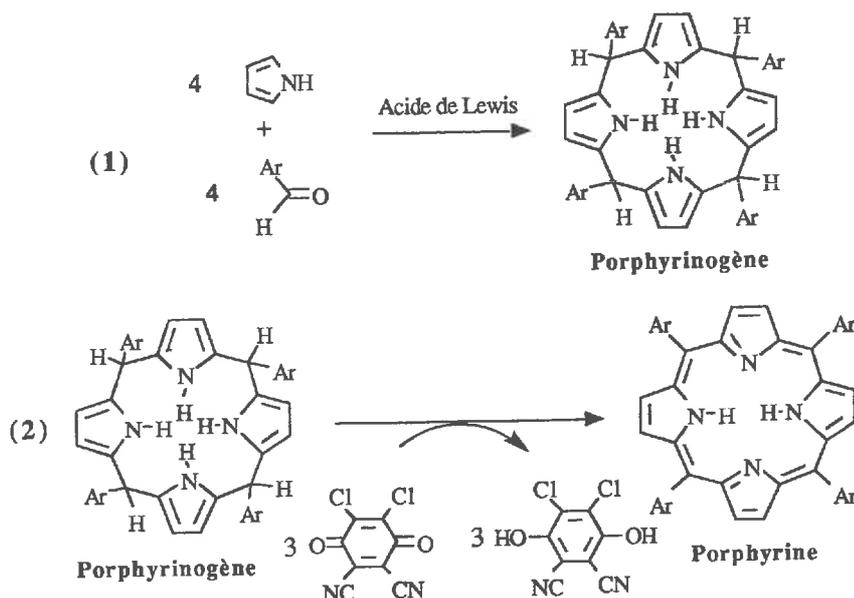
Activité monooxygénase des cytochromes P-450

L'oxydant utilisé est extrêmement bon marché puisqu'il s'agit du dioxygène de l'air, et aucun effluent toxique n'est généré, puisque le seul sous-produit est l'eau : on comprend donc l'intérêt industriel qu'il y aurait à mimer une telle réactivité.

Synthèse de porphyrines : historique

En raison de l'importance biochimique des dérivés de types tétrapyrroliques, de nombreuses voies de synthèse ont été explorées depuis plus de soixante-dix ans. Les porphyrines que l'on rencontre dans les systèmes biologiques sont substituées sur les pyrroles et ne portent en général aucun substituant sur les carbones dits *méso* (voir figure p. 178). Cependant, les dérivés substitués sur ces carbones se sont révélés plus faciles d'accès en synthèse et sont par ailleurs plus résistants en conditions oxydantes. C'est Rothemund qui, en 1935,^[3] décrit la première préparation d'une porphyrine tétrasubstituée en position *méso* par des phényles. La condensation directe du pyrrole sur du benzaldéhyde en tube scellé à des températures de 140 à 220 °C pendant 24 à 48 h conduit à un mélange de tétraphénylporphyrine et de tétraphénylchlorine (ou dihydroporphyrine, résultant d'une oxydation incomplète en porphyrine), le rendement en porphyrine étant de l'ordre de 5 %. L'addition de sels de zinc^[4] conduit, par effet chélate, à une amélioration de ce rendement (10 %). Adler *et al.*, en 1967, mettent au point une méthode de synthèse au reflux dans l'acide propanoïque permettant d'obtenir des rendements de 20 % et applicable sur de grandes quantités (dizaine de grammes).^[5]

En 1985, Gonzalves *et al.* suggèrent que l'origine des faibles rendements observés est à chercher dans les difficultés à oxyder les porphyrinogènes reconnus comme intermédiaires lors de la synthèse de Rothemund et dans la biosynthèse des hèmes, et estiment que les hautes températures utilisées sont superflues. Ils proposent une voie de synthèse séparant les étapes de cyclisation et d'aromatization du macrocycle : un porphyrinogène est obtenu à l'issue d'une première étape et il est ultérieurement oxydé en porphyrine.^[6] Une méthode similaire est mise au point par Lindsey en 1986-87 :^[7-9] l'aldéhyde est condensé sur le pyrrole dans du dichlorométhane anhydre en présence d'éthérate de trifluorure de bore qui joue le rôle de catalyseur acide de Lewis. Le porphyrinogène est ensuite oxydé en porphyrine par la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-quinone. Les rendements peuvent varier avec une grande amplitude en fonction de l'aldéhyde utilisé, mais ils sont en général meilleurs qu'avec les premières méthodes citées.^[9] Dans le cas de la tétraphénylporphyrine, on atteint ainsi des rendements de 40 à 50 %.



Méthode de Lindsey-Gonzalves

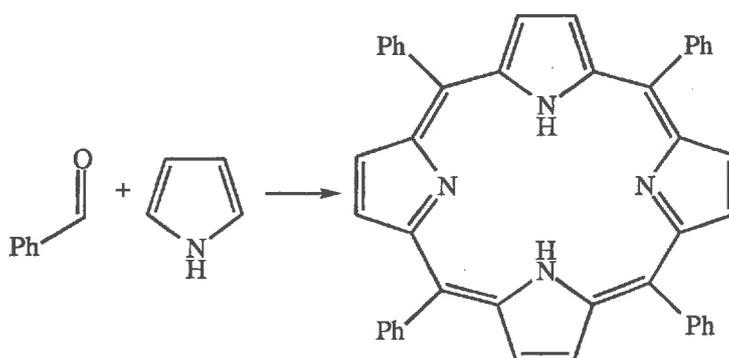
(1) Synthèse du porphyrinogène (2) Oxydation en porphyrine

Cette méthode dite de Lindsey a été très largement appliquée à la synthèse de nombreux composés porphyriniques liés de manière covalente à des groupes divers (quinone, sucre, naphthyle, hétérocycles, colorants, groupements silylés...) ou celle de systèmes oligomériques (diporphyrines cofaciales, chaînes à plusieurs porphyrines...) (cf. les revues de la littérature de Lindsey^[10,11] et Collman^[12]).

On propose ici la synthèse de la *méso*-tétraphényl-porphyrine (notée TPP) selon une version modifiée de la méthode d'Adler. On procédera ensuite à la métallation de cette porphyrine par du manganèse puis on utilisera cette porphyrine de manganèse(III) comme catalyseur d'une réaction d'époxydation.

I. Synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine

La réaction



Mode opératoire

Sous une hotte ventilée, dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, verser 300 mL d'acide propanoïque et porter au reflux (141 °C). Ajouter 10,15 mL (0,1 mol) de benzaldéhyde éventuellement distillé (PM 106,12 ; d 1,044 $T_{eb_{760}} = 178$ °C ; $T_{eb_{15}} = 64-66$ °C). Introduire dans l'ampoule de coulée 10 mL (0,144 mol) de pyrrole fraîchement distillé sous pression réduite (PM 67,09 ; d 0,967 ; $T_{eb_{760}} = 131$ °C ; $T_{eb_{16}} = 31-33$ °C) et l'ajouter goutte-à-goutte au milieu réactionnel. Après 30 minutes, arrêter le chauffage et laisser revenir à 20 °C puis refroidir avec un bain de glace. La porphyrine, solide violet, précipite. Recueillir ce solide sur un fritté. Le produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau bouillante pour le débarrasser de l'acide propanoïque puis avec un peu de méthanol. Le solide est ensuite séché sous vide. On obtient 3,35 g de *méso*-tétraphénylporphyrine (PM 614,75) dont la pureté est d'au moins 97 %. Le rendement est de 22 %.

Analyses physico-chimiques du produit obtenu

UV-visible (λ en nm, ϵ en $\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$) :^[13] (CHCl_3) : 417 ($4,7 \cdot 10^5$) ; 514 ($1,9 \cdot 10^4$) ; 550 ($7,7 \cdot 10^3$) ; 591 ($5,4 \cdot 10^3$) ; 648 ($3,4 \cdot 10^3$)

La bande centrée à 417 nm est appelée bande B ou bande de Soret : c'est la bande la plus intense. Les bandes entre 450 et 650 nm sont dites bandes Q. Ces deux

types de bandes sont attribuées à des transitions $\pi-\pi^*$ et sont caractéristiques des porphyrines.

La loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée si l'absorbance est trop grande (>2). La bande de Soret et les bandes dites Q possèdent des coefficients d'extinction molaire (ϵ) qui sont dans des rapports de dix à cent. Pour déterminer les valeurs ϵ , il est donc nécessaire d'effectuer les mesures à des concentrations différentes pour la bande dite de Soret et pour les bandes dites Q : l'absorbance pour la bande de Soret est mesurée sur un spectre pris à une concentration dix fois plus faible que celle utilisée pour les bandes Q (10^{-6} mol.L $^{-1}$ et 10^{-5} mol.L $^{-1}$ respectivement). Dans les laboratoires travaillant de manière courante sur ces dérivés, on utilise une astuce qui évite la préparation répétitive de deux solutions différentes : au lieu de diminuer la concentration, on diminue le trajet parcouru par le faisceau lumineux. Deux cuves sont ainsi utilisées : une de 1 cm et une de 1 mm.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3), δ (ppm) : 8,85 (s, 8 H) ; 8,3-8,15 (m, 8 H *ortho*) ; 7,85-7,6 (m, 12 H *méta, para*) ; -2,75 (s, 2 H de NH)

On notera le très fort blindage des H situés à l'intérieur du cycle aromatique.

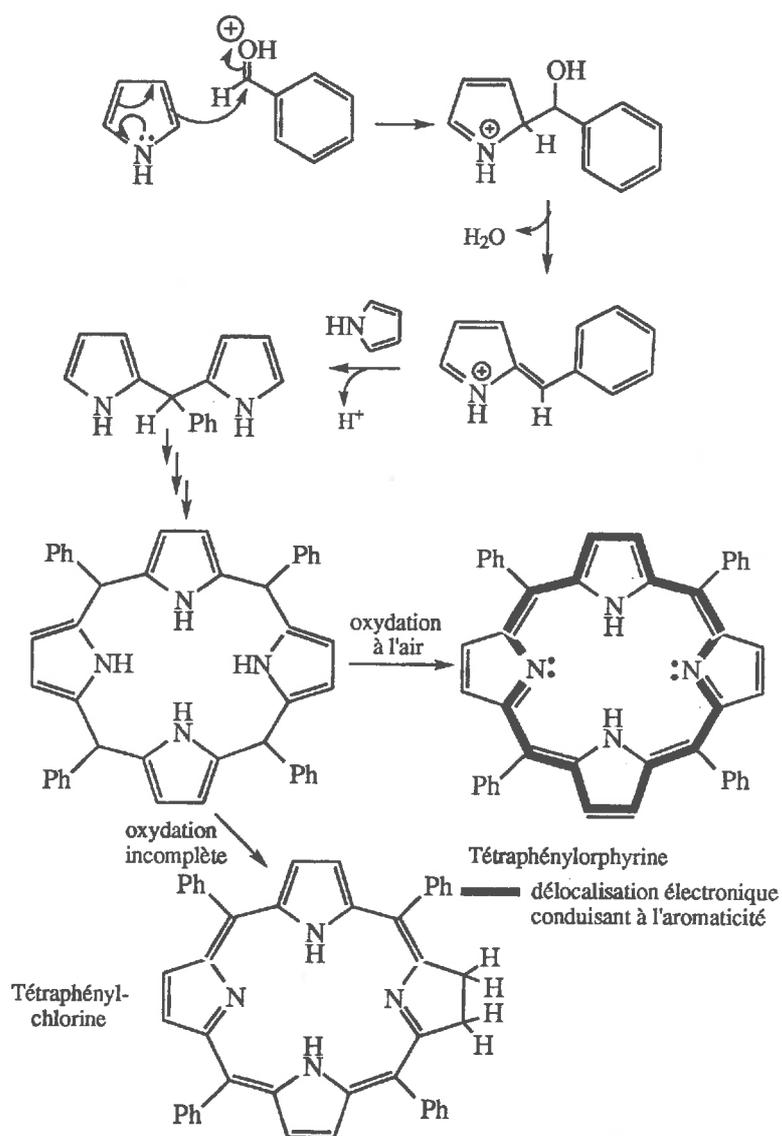
$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3), δ (ppm) : 142,1 ; 134,5 ; 131,1 (large) ; 127,7 ; 126,7 ; 120,1 (Un des carbones quaternaires n'apparaît pas sur le spectre, vraisemblablement à cause d'un temps de relaxation trop important).

Commentaires et discussion

La *méso*-tétraphénylporphyrine est synthétisée selon une version modifiée de la méthode *one-pot* développée par Adler.^[14] La formation de la porphyrine met en jeu deux types de réactions : substitutions électrophiles sur les unités pyrroliques et oxydation du macrocycle ainsi formé pour conduire à la porphyrine.

Le pyrrole, hétérocycle aromatique, est extrêmement réactif vis-à-vis de la substitution électrophile (réactivité comparable à celle du phénol ou de l'aniline). Cette réaction est régiosélective : elle a lieu préférentiellement en position α . Notons que le pyrrole a tendance à polymériser facilement : c'est la raison pour laquelle on le distille avant utilisation. L'impureté appelée chlorine (ou dihydro-porphyrine), résultant d'une oxydation incomplète, peut être repérée sur le spectre UV-visible (bande caractéristique à 655 nm (ϵ $4 \cdot 10^5$ cm $^{-1}$.mol $^{-1}$.L)). Elle donne par ailleurs une tache verte qui migre en tête sur la plaque CCM (SiO_2 , CH_2Cl_2). Elle peut éventuellement être réoxydée en porphyrine par la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-quinone (au reflux du toluène).

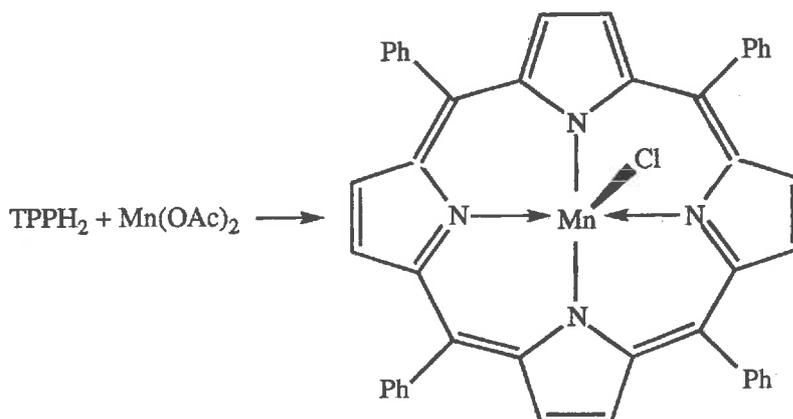
La porphyrine est une molécule aromatique à 18 $e-\pi$ délocalisés (voir ci-dessous). Les phényles sont perpendiculaires au plan du macrocycle et ne participent pas à la conjugaison. Le schéma suivant indique le mécanisme de la réaction, ainsi que la structure de la tétraphénylchlorine.



Synthèse de la tétraphénylorphyrine

II. Métallation de la *méso*-tétraphénylporphyrine [15, 16]

La réaction



Mode opératoire

Dans un ballon bicol de 250 mL muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, introduire 100 mL de N,N-diméthylformamide. Porter à reflux (153 °C). Ajouter 1 g (1,63 mmol) de *méso*-tétraphénylporphyrine. Après 5 minutes d'agitation, ajouter 1,6 g (6,5 mmol) d'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. On peut suivre l'avancement de la réaction en spectroscopie UV-visible par l'apparition de la bande de Soret de la porphyrine de manganèse (470 nm) tandis que disparaît celle de la porphyrine non métallée (417 nm). Après 30 minutes de reflux, laisser la solution revenir à température ambiante. Verser dans un bécher contenant 100 mL d'eau salée glacée (30 g de sel dans 100 mL d'eau). Un solide vert précipite. Le recueillir sur fritté, le laver avec environ 400 mL d'eau et le sécher sous vide pendant 15 minutes. Dissoudre le solide dans environ 200 mL de méthanol et filtrer. Verser le filtrat dans un volume égal d'une solution d'HCl 6 mol.L⁻¹. Un solide vert précipite. Essorer sur fritté, laver à l'eau puis sécher sous vide. Recristalliser dans un mélange 50/50 toluène-pentane. On obtient la chloro-*méso*-tétraphénylporphinato-manganèse(III) TPP(MnCl) avec un rendement de 85 %. Le produit est caractérisé par son spectre UV-visible dans le chloroforme.^[17]

Analyses physico-chimiques du produit obtenu :

UV-visible (λ en nm) (CHCl_3) : 378 (0,5) ; 402 (0,5) ; 477 (1) ; 528 (0,07) ; 582 (0,12) ; 616,5 (0,12) (Les coefficients d'extinction molaire ne sont pas

calculés ici en raison de la pureté insuffisante du produit. On a simplement indiqué les rapports d'intensité des différentes bandes.)

Commentaires et discussion

La réaction d'insertion du cation métallique est une réaction équilibrée :^[18]

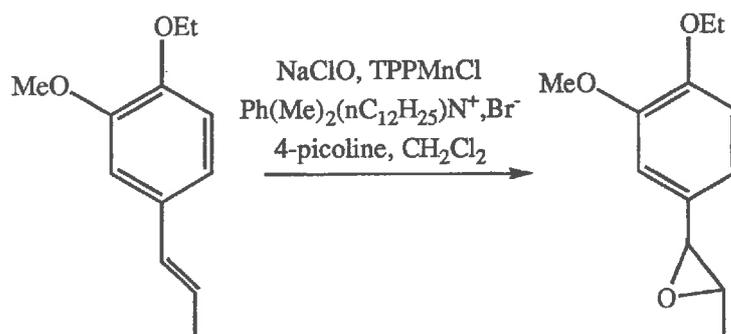


Les cations métalliques sont introduits le plus souvent sous forme de chlorure ou d'acétate.

L'insertion est ici réalisée dans le N,N-diméthylformamide, qui solubilise bien la porphyrine à chaud. Le sel utilisé est l'acétate de manganèse(II), la réaction de métallation étant plus rapide avec les bas degrés d'oxydation.^[19] L'insertion est suivie par l'oxydation du Mn^{II} en Mn^{III} , vraisemblablement par le dioxygène de l'air.

III. Réaction d'époxydation catalysée par la porphyrine de manganèse ^[20]

La réaction



Mode opératoire

Remarque : La préparation du substrat *trans*-éthylisoeugénol est donnée en annexe ci-après.

Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant à air, introduire 10 mg (26 μmol) de bromure de benzyldiméthyl dodécylammonium (PM 384,45), 50 μl (0,5 mmol) de 4-méthylpyridine, encore appelée 4-picoline, (PM 93,13; d 0,957), 11 mg (15,6 μmol) de chloro-*méso*-tétraphénylporphinato-manganèse(III) (PM 703,1), 500 mg (2,6 mmol) de *trans*-éthylisoeugénol (PM 192,3), 6,5 mL de dichlorométhane, 4,9 mL (10,4 mmol; 4 éq.) d'une solution à 13 % d'hypochlorite de sodium et 4,9 mL d'eau. Agiter vigoureusement pendant une heure environ (suivre par CCM). Séparer les phases, extraire la phase aqueuse avec 10 mL de dichlorométhane, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le dichlorométhane. Dissoudre le produit brut dans l'éther et filtrer sur silice en éluant à l'éther. Evaporer le solvant. On obtient 310 mg de produit, soit un rendement de 57 %.

Analyses physico-chimiques du produit obtenu

CCM : éluant 50 éther/50 éther de pétrole ; révélateur UV et p-anisaldéhyde ;
Rf *trans*-éthylisoeugénol = 0,5 ; Rf époxyde = 0,4

UV-visible, en solution diluée dans le chloroforme : 246 nm ; 279 nm

IR, KBr (cm^{-1}) : 2980 (F) ; 2927 ; 2877 ; 1722 ; 1608 ; 1593 ; 1518 (F) ;
1474 (F) ; 1392 ; 1320 ; 1260 (F) ; 1235 (F) ; 1165 ; 1141 (F) ; 1131 (F) ;
1042 ; 1028 ; 906 ; 845 ; 806 (F) ; 758

^1H -RMN (CDCl_3), δ (ppm) : 6,85 (2s, 2H) ; 6,75 (s, 1H) ; 4,1 (q, $J = 7$ Hz, 2H) ; 3,85 (s, 3H) ; 3,55 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H) ; 3,05 (qd, $J = 5,15$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 1H) ; 1,47 (t, $J = 7$ Hz, 3H) ; 1,45 (d, $J = 5,15$ Hz, 3H)

^{13}C -RMN (CDCl_3), δ (ppm) : 149,5 ; 148,2 ; 130,1 ; 118,3 ; 112,5 ;
108,3 ; 64,3 ; 59,6 ; 58,8 ; 55,8 ; 17,8 ; 14,7

Commentaires et discussion

La fonctionnalisation d'hydrocarbures (alcanes mais aussi alcènes) est au centre des préoccupations de l'industrie chimique contemporaine. *In vivo*, différents systèmes enzymatiques réalisent de telles fonctionnalisations avec une grande efficacité et une haute sélectivité. La chimie biomimétique cherche à mettre à profit la connaissance que nous avons de ces enzymes pour concevoir des catalyseurs utilisables en industrie lourde ou en chimie fine. L'activité oxydante des

cytochromes P-450 peut être reproduite à l'aide de modèles métalloporphyriniques : les plus couramment employées, parce que les plus efficaces, sont les porphyrines de fer et les porphyrines de manganèse.^[2, 21, 22]

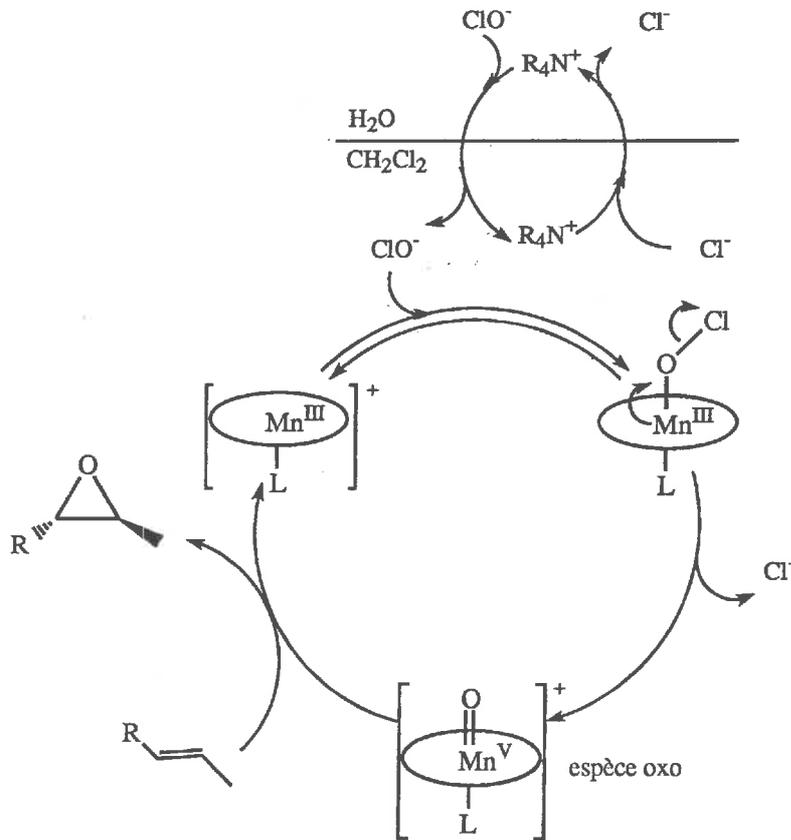
Ces catalyseurs biomimétiques de type métalloporphyrine présentent de nombreux attraits : large palette d'oxydants possibles (iodosylbenzène PhIO, hypochlorite de sodium, peroxydes organiques comme tBuOOH ou inorganiques comme KHSO₅...), grand choix de conditions de réaction (système monophasique ou biphasique, catalyseur soluble ou immobilisé). La structure porphyrinique présente par ailleurs plusieurs sites susceptibles d'être modifiés. Différentes générations de catalyseurs ont ainsi été conçues au cours de ces quinze dernières années. La protection des carbones *méso* par des groupes phényle a conduit à l'obtention d'une première génération de catalyseurs (TPP(MnCl) et TPP(FeCl) par exemple) relativement résistants aux conditions oxydantes. L'utilisation de groupes aryle halogéné a permis d'accroître la stabilité de ces catalyseurs et donc leur durée de vie. Grâce à une troisième génération de porphyrines, substituées non seulement sur les phényles mais aussi sur les pyrroles par des groupements électroattracteurs (fluor, chlore, nitro...) des rendements d'oxydation d'alcane linéaires (en alcools secondaires et cétones) à hauteur de 80 % ont été atteints. Enfin, des systèmes porphyriniques de complexité croissante sont recherchés afin d'induire des réactions stéréospécifiques (substituants chiraux en *ortho* des phényles par exemple).^[2, 21, 23-25]

Nous avons utilisé ici une métalloporphyrine de première génération (TPP(Mn^{III}Cl)) pour époxyder le *trans*-éthyl-isoéugénol. Le système réactionnel est biphasique ; la réaction d'époxydation a lieu dans la phase organique alors que l'oxydant, l'ion hypochlorite ClO⁻, est présent dans la phase aqueuse. L'oxydant est transféré en phase organique sous forme de sel d'ammonium : l'agent de transfert de phase est un bromure d'ammonium, espèce soluble en phase aqueuse en raison de sa charge et en phase organique en raison de sa longue chaîne carbonée et des groupes phényles hydrophobes.^[31] Dans le cas de réactions d'époxydation très rapides, cette étape de transfert de l'oxydant peut constituer l'étape cinétiquement limitante.

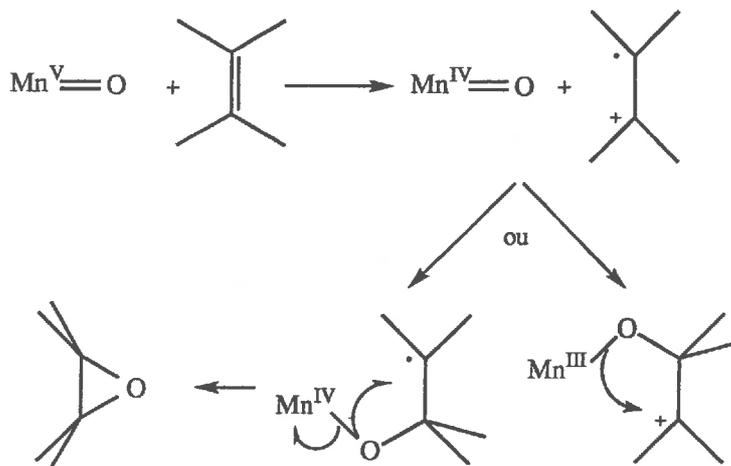
La présence dans le milieu réactionnel d'une petite quantité de pyridine, ou d'un de ses dérivés, ici la 4-picoline, a une grande influence sur la vitesse (accélération d'un facteur 15 lorsqu'on ajoute de la 4-picoline lors de l'époxydation du styrène), sur la chimiosélectivité (définie comme le rapport époxyde/autres produits) et sur la stéréosélectivité de la réaction.^[26] En absence de pyridine, l'époxydation du *cis*-stilbène (Ph-CH=CH-Ph) donne un mélange des époxydes *cis/trans* en proportion 35/65 ; en présence de pyridine, ce rapport est inversé et peut aller jusqu'à 94/6. Ces faits expérimentaux sont les conséquences directes de la coordination de la pyridine au métal en position axiale. Ils peuvent être considérés comme une approche préliminaire de modélisation des effets de l'apoptéine dans les hémoprotéines : on sait en effet que, dans ces enzymes, le fer hémique possède un ligand axial qui peut être selon les cas, un imidazole (base azotée dont la pyridine

pourrait être un analogue), un thiolate (RS^-)..., et qui participe à la modulation de leur réactivité.^[27]

Le schéma suivant présente, d'une part, le phénomène de transfert de phase, et, d'autre part le cycle catalytique mettant en jeu la porphyrine de manganèse. La 4-picoline est symbolisée par L et l'ellipse représente la porphyrine.



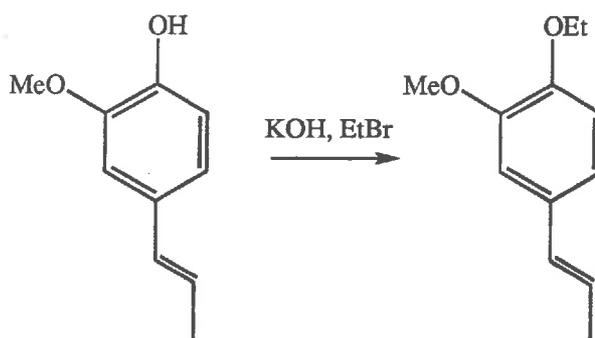
Différents mécanismes^[28, 29] sont proposés pour l'étape de transfert d'oxygène :



La première étape consiste en un transfert monoélectronique de l'alcène vers le métal. On forme un radical-cation qui réagit ensuite avec l'oxygène par l'un des deux carbones. On comprend en voyant les espèces intermédiaires pourquoi la réaction n'est pas stéréospécifique (possibilité de rotation de la liaison C—C au sein du carbocation, par exemple).

Annexe : Préparation du trans-éthylisoeugénol ^[30]

La réaction



Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un barreau aimanté, préparer une solution de potasse (4 g de KOH dans

8 mL d'eau). Ajouter 9,28 mL (60,8 mmol) d'isoeugénol (PM 164,2; d 1,077). La solution prend en masse. Chauffer avec un bain d'huile. On obtient une solution foncée qui est portée à reflux. Ajouter goutte-à-goutte 11 mL (147 mmol) de bromoéthane (PM 109; d 1,46) en environ 10 minutes. Après 45 minutes de reflux, laisser refroidir et ajouter 50 mL d'eau. Extraire avec du dichlorométhane (3 x 50 mL); il se forme une émulsion durant l'extraction. Sécher sur sulfate de sodium et évaporer le dichlorométhane. On obtient 12,68 g d'un solide jaune qui est recristallisé dans l'éthanol absolu. Après recristallisation, on obtient le *trans*-éthylisoeugénol (1-éthoxy-2-méthoxy-4-prop-1'-énylbenzène) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 55 %.

Analyses physico-chimiques du produit obtenu

CCM : éluant 50 éther/50 éther de pétrole ; révélateur p-anisaldéhyde ;
Rf isoeugénol = 0,4 ; Rf *trans*-éthylisoeugénol = 0,5

Point de fusion : 63 °C

UV-visible, en solution diluée dans l'éthanol : 213 nm ; 260 nm ; 293 nm

IR, KBr (cm⁻¹) : 3016 ; 2980 ; 2932 ; 2845 ; 1600 ; 1580 ; 1515 (F) ; 1473 (F) ; 1450 ; 1412 ; 1390 ; 1255 (F) ; 1237 (F) ; 1135 (F) ; 1044 (F) ; 1026 (F) ; 962 (F) ; 871 ; 780 (F) ; 615

¹H-RMN (CDCl₃), δ (ppm) : 6,95-6,75 (m, 3 H) ; 6,35 (d, J = 15,7 Hz, q, J = 1,4 Hz, 1 H) ; 6,1 (d, J = 15,7 Hz, q, J = 6,4 Hz, 1 H) ; 4,1 (q, J = 7 Hz, 2 H) ; 3,9 (s, 3 H) ; 1,9 (d, J = 6,4 Hz, d, J = 1,4 Hz, 3 H) ; 1,45 (t, J = 7 Hz, 3 H)

¹³C-RMN (CDCl₃), δ (ppm) : 149,4 ; 147,5 ; 131,2 ; 130,7 ; 123,8 ; 118,7 ; 112,9 ; 108,9 ; 64,4 ; 55,9 ; 18,4 ; 14,9

Commentaires et discussion

Cette méthode de préparation d'éther est connue sous le nom de synthèse de Williamson. Le phénol est déprotoné par la potasse et le phénolate réagit avec le bromure d'éthyle selon une réaction de substitution nucléophile.

Bibliographie

- [1] S. J. Lippard et J. M. Berg, *Principles of bioinorganic chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1994**.
- [2] D. Mansuy et P. Battioni, Dioxygen activation at heme centers in enzymes and synthetic analogs, in *Bioinorganic catalysis*, J. Reedijk Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, **1993**, 395-468.
- [3] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010-2011.
- [4] R. H. Ball, G. D. Dorough et M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2278-2281.
- [5] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [6] A. M. da Rocha Gonzalves et M. M. Pereira, *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, *22*, 931-933.
- [7] J. S. Lindsey, H. C. Hsu et I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969-4970.
- [8] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney et A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- [9] J. S. Lindsey et R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828-836.
- [10] J. S. Lindsey, The synthesis of meso-substituted porphyrins, in *Metalloporphyrins catalysed oxidations*, F. Montanari et L. Casella Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1994**, 49-86.
- [11] J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson et R. W. Wagner, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8941-8968.
- [12] J. P. Collman, D. A. Tyvoll, L. L. Cheng et H. T. Fish, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1926-1931.
- [13] S. F. Mason, in *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky Ed., Academic Press, New York, **1963**, 70-76.
- [14] D. K. Geiger, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 340-342.
- [15] R. D. Jones, D. A. Summerville et F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4416-4424.
- [16] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas et J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-2445.
- [17] L. J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2725-2726.
- [18] A. D. Adler, F. R. Longo et W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149.
- [19] M. Tabata et M. Babasaki, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5268-5271.
- [20] L. B. Chiavetto, G. Guglielmetti, C. Querci et M. Ricci, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1091-1094.
- [21] D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.* **1987**, *59*, 759-770.
- [22] F. Montanari et L. Casella, *Metalloporphyrins Catalysed Oxidations*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**.

- [23] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman et J. I. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404-1411.
- [24] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [25] J. T. Groves, *J. Chem. Ed.* **1985**, *62*, 928-931.
- [26] E. Guilmet et B. Meunier, *Nouveau Journal de Chimie* **1982**, *6*, 511-513.
- [27] P. R. Ortiz de Montellano, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 289-294.
- [28] D. Mansuy, P. Battioni et J.-P. Battioni, *Eur. J. Biochem.* **1989**, *184*, 267-285.
- [29] R. D. Arasingham, G.-X. He et T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985-7991.
- [30] D. E. F. Armstead, *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 698-699.
- [31] W. E. Keller, *Phase transfert reactions*, 2 volumes, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1986**