

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LE COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DE COMPLEXES *trans*- ET *cis*-[PtCl₂(ÉTHYLÈNE)-(AMINE)]

R. RUMIN et P. COURTOT

Laboratoire de Photochimie Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest (France)

(Reçu le 1er octobre 1978)

Summary

Nature of the solvent plays a major role in the photochemical behaviour of *cis*- and *trans*-[PtCl₂(ethylene)(amine)] complexes. Dimeric compounds [Pt₂Cl₄(amine)₂] are obtained on irradiation of these complexes in chloroform or diethyl ether. A non-stereospecific reaction of photosubstitution is observed in nitrile solvents. When methanol, dimethoxyethane or dimethylformamide are used as solvents, *cis* and *trans* complexes have a quite different photochemical behaviour, but in all of the cases, a photodegradation leading to ionic species [PtCl₃(ethylene)]⁻ H⁺ amine and [PtCl₃(amine)]⁻ H⁺ amine is the main reaction.

Résumé

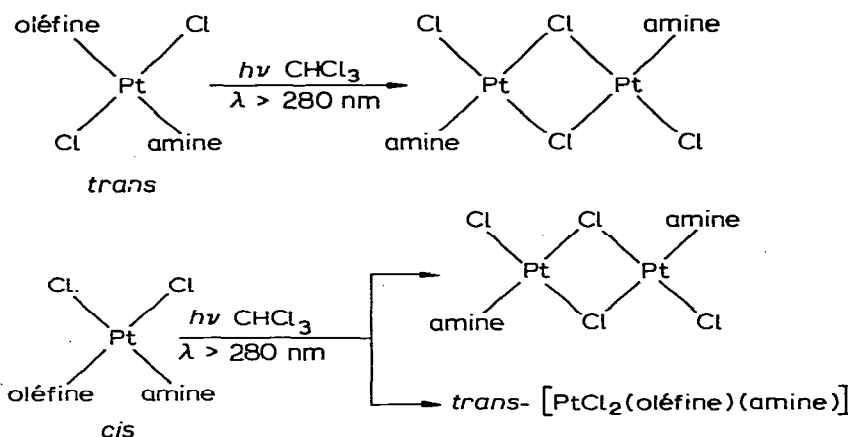
La nature du solvant a une influence considérable sur le comportement photochimique des complexes *cis*- et *trans*-[PtCl₂(éthylène)(amine)]. L'irradiation dans le chloroforme (ou l'éther éthylique) de ces complexes conduit à la formation de composés dimères [Pt₂Cl₄(amine)₂]. Dans les nitriles, on observe une réaction de photosubstitution non stéréospécifique de l'éthylène par le nitrile. Si l'on utilise du méthanol, du diméthoxyéthane ou du diméthylformamide, les complexes *cis* et *trans* ont un comportement photochimique sensiblement différent, mais dans tous les cas la principale réaction observée est une photodégradation conduisant à des espèces ioniques du type [PtCl₃(éthylène)]⁻ H⁺ amine et [PtCl₃(amine)]⁻ H⁺ amine.

Introduction

Nous avons entrepris l'étude du comportement photochimique de complexes plan-carrés du platine(II), en nous intéressant plus particulièrement aux complexes oléfiniques du type *cis*- ou *trans*-[PtCl₂(oléfine)(amine)] [1,2]. Si les réactions d'échange intermoléculaire par voie thermique chez ces complexes ont fait

l'objet de nombreuses études [3—7], par contre leur comportement photochimique n'avait été pratiquement pas abordé [1,8].

Les résultats obtenus par irradiation de ces complexes dans le chloroforme (ou le dichlorométhane) ont été récemment publiés [2]:



Alors que dans le cas des complexes *trans*, la seule réaction observée (quelle que soit la nature de l'oléfine et de l'amine) est une photodimérisation, par contre pour les composés de configuration *cis* on observe deux réactions compétitives: photodimérisation et photoisomérisation en complexe *trans*. Nous disposons ainsi d'un moyen d'obtention rapide et quantitatif de dimères aminés du platine(II) à ponts chlore peu connus jusqu'alors, et dont l'ouverture par différents ligands incidents L a permis d'accéder à divers complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$ de configuration *cis* [9]. Ce même comportement photochimique a été observé si l'on irradie dans de l'éther éthylique ou de l'acétone.

L'intermédiaire réactionnel pour la photodimérisation est très probablement une espèce tricoordinée $[\text{PtCl}_2(\text{amine})]$ obtenue par rupture de la liaison platine—oléfine, espèce qui se recombinerait à une molécule de complexe initial à l'état fondamental pour former le dimère. Afin d'obtenir des éléments supplémentaires sur la nature de l'intermédiaire, il paraissait intéressant d'utiliser comme solvants d'irradiation des ligands potentiels tels que les nitriles, le diméthylformamide, le méthanol.

Résultats et discussion

(1) Irradiation dans les nitriles

Par irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm, dans un nitrile (ou dans un mélange chloroforme/nitrile) de complexes *trans*- ou *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ (I ou II), on met en évidence une réaction de photosubstitution quantitative conduisant aux complexes *trans*- et *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{nitrile})(\text{amine})]$ (III et IV), complexes qui ont été synthétisés par ailleurs [9].

La Fig. 1 représente des cinétiques comparées d'irradiation des complexes I et II (amine = méthyl-2 pyridine désignée par py-2) dans l'acétonitrile. Contrairement à ce qui se passe dans le chloroforme, on n'observe pas de photoisomérisation *cis* → *trans* du complexe *cis* éthylénique.

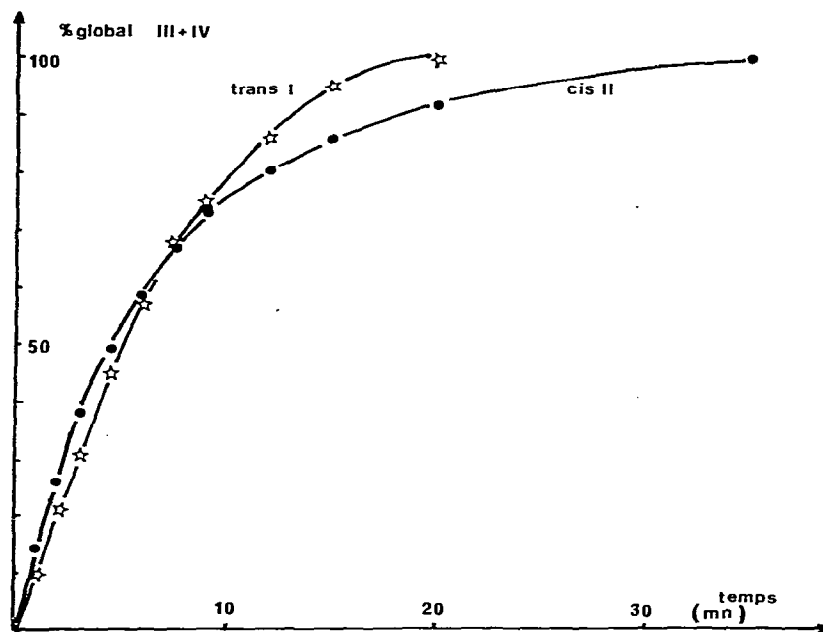


Fig. 1. Cinétiques d'irradiation comparées des complexes *trans*- et *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)py-2] en solution 0.25 M dans CH₃CN.

Par RMN il est possible de différencier les isomères III et IV [9], et ainsi de déterminer le degré de stéréospécificité de la photosubstitution. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

La photosubstitution n'est pas stéréospécifique, et les pourcentages d'isomères obtenus en début d'irradiation sont différents selon que l'on irradie un complexe *trans* (mélange *trans/cis* environ 2/1) ou un complexe *cis* (mélange *trans/cis* 1/1). Si l'irradiation est poursuivie, les pourcentages relatifs en complexes *cis*- et *trans*-[PtCl₂py-2(CH₃CN)] évoluent jusqu'à atteindre un équilibre photostationnaire

TABLEAU 1

SELECTIVITE DE LA PHOTOSUBSTITUTION [PtCl₂(C₂H₄)py-2] $\xrightarrow{h\nu}$ [PtCl₂(CH₃CN)py-2]. SOLUTION 0.25 M DANS CH₃CN.

Temps d'irradiation (min)	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py-2]			<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py-2]		
	% III + IV	% <i>trans</i> -III	% <i>cis</i> -IV	% III + IV	% de <i>trans</i> -III	% de <i>cis</i> -IV
1	10	68	32	14	50	50
2	21	67	33	26	50	50
3	31	68	32	38	51	49
4.5	45	68	32	49	52	48
6	57	70	30	59	56	44
7.5	68	72	28	67	59	41
9	74	74	26	73	63	37
12	86	75	25	80	67	33
15	95	77	23	86	70	30
20	100	79	21	92	74	26
35	100	80	20	100	80	20

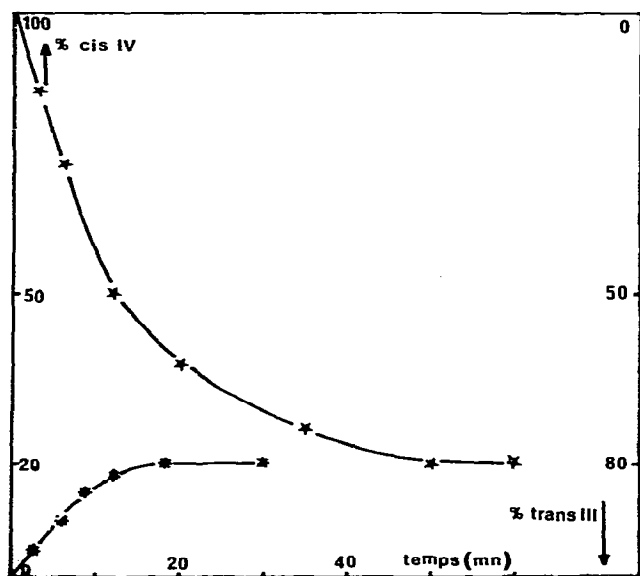


Fig. 2. Cinétiques d'irradiation des complexes *cis*- et *trans*-[PtCl₂py-2(CH₃CN)] en solution 0.25 M dans CH₃CN.

composé de 80% de complexe *trans* et 20% de complexe *cis*. L'existence de cet équilibre photostationnaire a été contrôlé en réalisant des cinétiques d'irradiation des complexes *cis*- et *trans*-[PtCl₂py-2(CH₃CN)] (Fig. 2) *.

L'existence de cette photoisomérisation permet d'expliquer l'allure des courbes de la Fig. 1, les complexes nitriles absorbant également à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm.

Les réactions de substitution thermique ont été intensivement étudiées chez les complexes plan-carrés du platine(II) [10,11]. Elles ont lieu avec rétention de configuration, selon un mécanisme associatif, en passant par un état de transition pentacoordiné (probablement une bipyramide trigonale). Par contre, il existe beaucoup moins d'exemples concernant les réactions de photosubstitution (qui sont pour la plupart des photoaquations) et le mécanisme selon lequel elles se produisent [12-15]. Il apparaît, du moins pour certains complexes [14], que la première étape serait un processus dissociatif qui affaiblit l'une des liaisons du complexe, l'intermédiaire réactionnel ainsi obtenu pouvant, selon les cas, se recombiner ou non avec le ligand pré-dissocié.

La photosubstitution de l'éthylène par un nitrile survient également très probablement par un mécanisme dissociatif provoquant la rupture de la liaison platine-oléfine et la formation d'un intermédiaire tricoordiné [PtCl₂(amine)]. Nous n'avons pas mis en évidence de processus de recombinaison de l'éthylène avec cet intermédiaire.

Si l'on irradie ces complexes *cis*- ou *trans*-[PtCl₂(amine)(nitrile)] dans du chloroforme, la liaison platine-nitrile est rompue, et on obtient un dimère

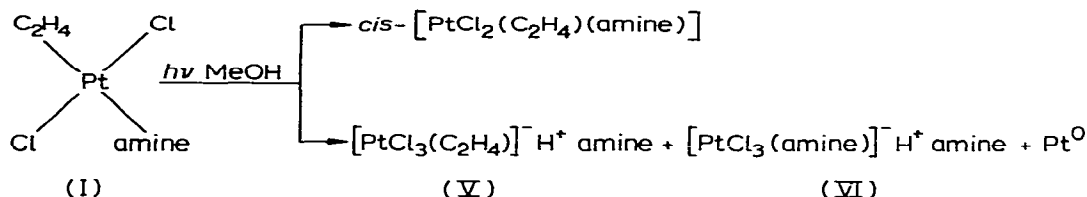
* Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de perturbation d'origine thermique pour ces réactions de substitution et d'isomérisation (l'isomérisation thermique *cis*-III → *trans*-IV est très lente dans l'acétonitrile: 50% de transformation après 24 h de chauffage à reflux).

aminé $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{amine})_2]$, dimère qui est lui-même coupé par le nitrile libre se trouvant en solution pour redonner un complexe $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{nitrile})]$.

(2) Irradiation dans le méthanol

2.1. Cas des complexes *trans*

Par irradiation des complexes du type *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ dans du méthanol, (en solution $5 \times 10^{-3} M$), à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm (filtre en "Pyrex") ou à 300 nm (filtre en verre), on met en évidence deux types de réaction: (i) Une isomérisation *trans* \rightarrow *cis*; (ii) Une réaction de dégradation conduisant à la formation de platine et de deux composés à structure ionique se trouvant approximativement dans le rapport 1/1.



Photoisomérisation *trans* \rightarrow *cis*. Cette isomérisation n'est pas observée par irradiation dans le chloroforme, l'éther éthylique ou l'acétonitrile; par contre dans le chloroforme ou l'éther on observe une photoisomérisation inverse (*cis* \rightarrow *trans*). Le pourcentage d'isomérisation varie de manière très sensible avec la concentration initiale en complexe: en solution $5 \times 10^{-3} M$ on obtient seulement 4 à 5% d'isomère *cis*, alors qu'en solution 0.4 M on en obtient environ 30%. Ce pourcentage est peu modifié si l'on irradie en solution préalablement saturée en éthylène.

Cet effet de concentration est en faveur d'un mécanisme d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* de type intermoléculaire. Par contre, pour l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* observée par irradiation dans le chloroforme [2], nous pensons être en présence d'un mécanisme de type intramoléculaire.

Réaction de dégradation. En début d'irradiation (en solution $5 \times 10^{-3} M$), que l'on opère à température ambiante ou à -30°C , avec ou sans barbotage d'azote, le bilan stoechiométrique de la réaction de dégradation semble être le suivant:



La nature ionique des complexes V et VI est mise en évidence par des mesures de conductivité qui ont été effectuées dans le carbonate de propylène: les conductances équivalentes (mesurées à 20°C en solution $1.2 \times 10^{-3} M$) sont en effet très voisines de celles du sel de Zeise, et même de KCl.

$$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \text{K}^+ \quad \Lambda = 21.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \text{H}^+ \text{ py-2} \quad \Lambda = 21.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$[\text{PtCl}_3\text{py-2}]^- \text{H}^+ \text{ py-2} \quad \Lambda = 20 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\text{KCl} \quad \Lambda = 27 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

Le complexe V se comporte en présence d'amine comme le sel de Zeise dont il

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN COMPLEXE *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py-2] SUR LA VITESSE DE DEGRADATION

Concentration initiale en complexe I	Nombre de moles de I ayant réagi en 2.5 min
$1.1 \times 10^{-3} M$	0.65×10^{-4}
$2.75 \times 10^{-3} M$	0.83×10^{-4}
$5.5 \times 10^{-3} M$	0.94×10^{-4}
$1.1 \times 10^{-2} M$	1.28×10^{-4}

ne diffère que par la nature de cation associé à l'anion: il redonne instantanément, par substitution de l'amine à un ion chlorure, le complexe *trans*-I de départ.

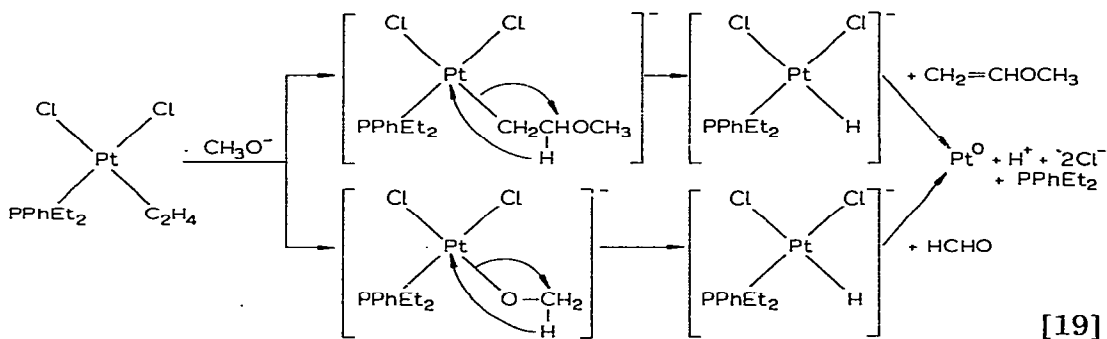
Les complexes de type VI sont connus depuis longtemps [16,17] et ont été utilisés comme intermédiaires réactionnels lors de la synthèse de complexes *cis*-oléfiniques du platine(II) [18].

La concentration initiale en complexe a une influence sur la vitesse de formation des composés V et VI: si la concentration augmente, la vitesse croît (Tableau 2).

Cet effet de concentration est en faveur d'un mécanisme de type intermoléculaire pour la réaction de dégradation. Si l'on irradie le complexe I dans du méthanol en présence d'ions chlorure en excès (10 éq. de LiCl), la vitesse de formation des espèces ioniques V et VI n'est pratiquement pas modifiée, par contre la vitesse de disparition du complexe initial augmente sensiblement. Ceci est très probablement dû à l'existence simultanée d'une réaction de photosubstitution de l'éthylène par un ion chlorure, conduisant à la formation de complexe [PtCl₃(amine)]⁻Li⁺ *.

Par irradiation dans un mélange équimoléculaire méthanol/acétonitrile, on observe également, outre la photoisomérisation et la photodégradation, la réaction de photosubstitution de l'éthylène par l'acétonitrile.

On ne détecte pas, lors des irradiations dans le méthanol, de formation d'éther de méthyle et de vinyle qui proviendrait d'une attaque nucléophile du méthanol



sur l'éthylène, ni de formaldéhyde qui pourrait provenir d'une substitution de

* Par irradiation dans le chloroforme, en présence de 20 éq. de LiCl du complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py-2], la seule réaction observée est une photosubstitution de l'éthylène par un ion chlorure conduisant au complexe [PtCl₃py-2]⁻Li⁺.

l'éthylène par CH_3OH (ou CH_3O^-), suivie d'une oxydation en aldéhyde. L'existence de ces deux composés a été mise en évidence lors d'une étude du comportement thermique de complexes plan-carrés du platine en présence de CH_3O^- [19].

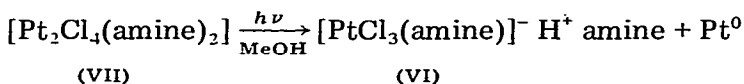
Si l'on remplace le méthanol par de l'éthanol ou de l'isopropanol, la photoisomérisation et la photodégradation sont accompagnées d'une dimérisation conduisant aux dimères aminés VII obtenus par ailleurs par irradiation dans le chloroforme.

2.2 Cas des complexes *cis*-II

Lorsqu'ils sont soumis à des radiations lumineuses de longueurs d'onde supérieures à 300 ou 280 nm, les complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ (II) subissent, comme leurs homologues *trans*, une réaction de dégradation. Cependant dans ce cas les deux composés ioniques V et VI ne se trouvent plus dans le rapport 1/1. Le complexe VI est très nettement prépondérant (rapport de l'ordre de 10 à 1 par rapport au complexe V), et la proportion relative du platine(0) formé augmente très sensiblement. De plus, on ne met pas en évidence de réaction de photoisomérisation *cis* \rightarrow *trans*, même en solution concentrée.

2.3. Cas des dimères aminés $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{amine})_2]$ (VII) *

La seule réaction photochimique observée chez ces composés en solution dans le méthanol est une dégradation conduisant à la formation du complexe VI et de platine(0).



Des mesures cinétiques nous permettent d'établir que la vitesse de cette réaction est environ 10 fois plus faible que pour les complexes monomères *trans*-I. Ceci permet d'exclure un passage préalable par le dimère pour la formation du complexe VI. Si la réaction est poursuivie, ce composé VI est lui-même dégradé et en fin de réaction la seule espèce organique contenue dans le milieu réactionnel est du chlorhydrate d'amine.

(3) Irradiation dans d'autres solvants

Des solvants tels les sulfoxydes ou les sulfures dans lesquels les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ ne sont pas stables thermiquement (ils donnent en particulier des réactions de substitution [6,9]) n'ont pas été utilisés lors de cette étude.

3.1. Irradiation dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF)

Les irradiations ont été effectuées en solution 0.5 M dans un mélange équimoléculaire DMF/ CHCl_3 . Le comportement photochimique des complexes *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ (I) est analogue à celui observé dans le méthanol: on observe des réactions de photoisomérisation (moins importante que dans MeOH) et de photodégradation conduisant aux composés V et VI. On détecte en plus dans la solution irradiée un complexe comportant du DMF lié au platine, ainsi qu'un

* On observe également une réaction du même type chez les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})_2]$.

peu de dimère aminé VII. Il s'agit très probablement du complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMF})]$, que nous avons isolé par ailleurs [9], complexe qui se dégrade lentement en solution et qui, par irradiation dans le chloroforme, conduit au dimère aminé VII.

3.2. Irradiation dans le diméthoxyéthane (DME)

Cas des complexes trans. En solution concentrée (0.4 M) le comportement photochimique des complexes *trans*-I est analogue à celui observé dans le méthanol. La réaction de dégradation conduisant aux complexes V et VI est nettement prépondérante, la réaction de photoisomérisation *trans* → *cis* étant moins importante. On met également en évidence des traces de dimère aminé VII.

En solution plus diluée (4×10^{-3} M), la principale réaction observée est la formation de dimère. La photodégradation et la photoisomérisation existent toujours mais représentent seulement environ 25% de l'ensemble de la réaction.

Cas des complexes cis. La faible solubilité de ces complexes *cis* (II) dans le diméthoxyéthane ne permet pas d'opérer en solution concentrée. En solution plus diluée (4×10^{-3} M), la réaction essentielle est la photodimérisation en complexe VII (cette réaction représente au moins 90% de l'ensemble).

3.3. Irradiation dans un mélange eau/acétone

Le comportement photochimique des complexes *trans*-I en solution dans l'acétone étant le même que celui observé dans le chloroforme, nous avons irradié ces complexes en solution 0.4 M dans un mélange 2/1 acétone/eau afin de mettre en évidence le rôle de l'eau. La vitesse de disparition du complexe initial diminue légèrement (par rapport à la réaction dans l'acétone pure), et on n'observe pas de réaction de dégradation. La réaction très nettement prépondérante est la photodimérisation (plus de 90% du total), mais on met en évidence la formation de faibles quantités d'isomère *cis*-II.

Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une forte influence du solvant sur le comportement photochimique de complexes du type *cis*- ou *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{amine})]$.

Si l'on utilise des solvants tels le chloroforme, l'éther éthylique ou même l'acétone, la réaction essentielle est une photodimérisation, parfois accompagnée d'une photoisomérisation. Ces solvants apparaissent comme des ligands trop faibles pour se fixer sur l'intermédiaire réactionnel qui serait un intermédiaire tricoordiné $[\text{PtCl}_2(\text{amine})]$ obtenu par rupture de la liaison platine—oléfine. Cet intermédiaire se recombinerait à une molécule de complexe initial à l'état fondamental pour former un dimère aminé.

Dans le cas où le solvant d'irradiation est un ligand du type nitrile, pouvant donc former une liaison suffisamment stable avec le platine, l'intermédiaire tricoordiné est piégé, et le résultat est une photosubstitution de l'éthylène par le nitrile. Cette photosubstitution n'est pas stéréospécifique, et les pourcentages d'isomères obtenus sont différents selon que l'on part du complexe *trans* ou du complexe *cis*. La liaison platine—nitrile (qui est une liaison Pt—N) n'est pas très

stable vis-à-vis de la lumière, elle est facilement rompue par irradiation dans le chloroforme.

Le méthanol (ou l'ion MeO^-) forme des liaisons très faibles avec le platine [20]. Ce solvant se fixerait tout de même sur l'intermédiaire tricoordiné et empêcherait ainsi la photodimérisation de se produire. Le diméthoxyéthane a un comportement voisin de celui du méthanol, la liaison platine—diméthoxyéthane étant probablement encore plus faible que la liaison platine—méthanol.

Le diméthylformamide semble avoir un comportement intermédiaire entre les nitriles et le méthanol. Ceci est confirmé par le fait qu'il est possible d'isoler des complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMF})]$, la liaison platine—DMF ayant lieu au niveau de l'oxygène du DMF [9]. Ces complexes sont nettement moins stables que les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{nitrile})]$.

Il est très difficile de proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation des espèces ioniques $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \text{H}^+$ amine et $[\text{PtCl}_3(\text{amine})]^- \text{H}^+$ amine. Les spectres UV des complexes $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ sont très peu modifiés lorsque l'on passe du chloroforme ou de l'éther au méthanol: on peut donc supposer que c'est le même état excité qui est atteint dans les deux cas. La première étape (rupture de la liaison platine—oléfine et formation d'un intermédiaire tricoordiné) pourrait être la même quel que soit le solvant utilisé. Le solvant (CH_3OH , DME, DMF) peut se fixer sur cet intermédiaire pour former un complexe instable qui réagirait sur une molécule de complexe initial, ce qui est compatible avec l'effet de concentration observé. Une partie du platine(II) est réduite en platine(0), mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de dérivés du platine(IV).

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL C 60 HL, les spectres UV sur un spectrophotomètre LERES-SPILA.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de microanalyse du C.N.R.S.

Purification des solvants

L'acétonitrile est séché sur tamis moléculaire, distillé sur P_2O_5 et conservé sur tamis moléculaire.

Le méthanol a été distillé sur sodium, puis chromatographié sur colonne d'alumine basique.

Le diméthylformamide est séché sur sulfate de magnésium, distillé sous pression réduite puis conservé sur tamis moléculaire.

Le diméthoxyéthane est séché sur tamis moléculaire puis distillé sur LiAlH_4 et utilisé fraîchement distillé.

Dispositifs photochimiques utilisés

Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'arcs à vapeur de mercure moyenne pression, la solution à irradier étant placée:

— Soit dans un réacteur cylindrique, l'arc à vapeur de mercure (Philips HPK 125 W) se trouvant au centre, le refroidissement étant assuré par une circulation d'eau froide dans une enveloppe à double paroi entourant le brûleur, ou par circulation d'alcool refroidi à -30°C entre le brûleur et la solution et à l'extérieur de la solution.

TABLEAU 3

CINETIQUE D'IRRADIATION DU *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)py-2] (III); 52 mg DE COMPLEXE DANS 500 μl DE CH₃CN (SOLUTION (0.25 M))

Temps d'irradiation (min)	% <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)py-2] (III)	% <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)py-2] (IV)
0	100	0
3	95	5
6	90	10
9	85	15
12	82	18
18	80	20
30	80	20

— Soit dans une fiole plate en "Pyrex" (irradiations à $\lambda > 280$ nm) ou en verre ($\lambda > 300$ nm) placée dans une position déterminée par rapport au brûleur (Hanau TQ 150), le refroidissement de l'ensemble étant assuré par une circulation d'eau froide. Ce dispositif a été utilisé pour certaines cinétiques de réactions (concentrations initiales en complexe entre 10^{-2} et 10^{-3} M) ainsi que pour les effets de concentration.

— Soit en tube RMN pour les réactions en solutions concentrées (0.2 à 0.5 M), le tube étant placé dans une position déterminée par rapport au brûleur (Hanau TQ 150).

Irradiation dans les nitriles

Ces irradiations ont été effectuées en tube RMN. Le complexe est dissous soit dans du nitrile pur, soit dans un mélange chloroforme/nitrile contenant 20 éq. de nitrile par rapport au complexe. A chaque fois le solvant est évaporé sous pression réduite sans chauffer, et le résidu est dissous dans CDCl₃ ou CD₃CN et examiné en RMN, méthode qui permet de doser aisément les espèces contenues dans le mélange réactionnel. Pour les études cinétiques, le solvant deutérié est évaporé à chaque fois dès l'enregistrement du spectre RMN. Les cinétiques d'irradiation des complexes *trans*- et *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)py-2] (I et II) sont données en partie théorique elles ont été réalisées en tube RMN, 50 mg de complexe étant dissous dans 500 μl de CH₃CN (solution 0.25 M).

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de perturbation d'origine thermique pour la

TABLEAU 4

CINETIQUE D'IRRADIATION DU *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)py-2] (IV); 52 mg de COMPLEXE DANS 500 μl DE CH₃CN (SOLUTION 0.25 M)

Temps d'irradiation (min)	% <i>cis</i> -IV	% <i>trans</i> -III
0	100	0
3	86	14
6	73	27
9	61	39
12	50	50
20	38	62
35	26	74
50	20	80
60	20	80

photosubstitution et pour la photisomérisation: les complexes éthyléniques *trans*-I et *cis*-II, sont stables dans l'acétonitrile, et le complexe *cis*-[PtCl₂-(CH₃CN)py-2] (IV) ne s'isomérisé que très lentement dans l'acétonitrile [9] (50% d'isomérisation après chauffage à reflux dans l'acétonitrile pendant 24 h).

Irradiations dans le méthanol

100 mg de complexe sont dissous dans 50 ou 100 ml de MeOH (solution $5 \times 10^{-3} M$ ou $2.5 \times 10^{-3} M$) dans une fiole plate de "Pyrex" ou de verre et irradiés à l'aide d'un arc à vapeur de mercure de type Hanau TQ 150 avec ou sans barbotage d'azote. Pour suivre la cinétique d'irradiation on évapore le solvant sous pression réduite sans chauffer. Le résidu est examiné en RMN. Le platine métallique est éliminé par centrifugation. Le complexe *trans*-I de départ est séparé par lavage avec un mélange 1/1 CHCl₃/pentane (dans lequel il est soluble). Des cristallisations successives dans l'acétone permettent de séparer les composés ioniques V et VI: en effet, le complexe [PtCl₃(C₂H₄)]H⁺ amine (V) est nettement plus soluble dans l'acétone que le complexe VI.

Dans le cas des complexes *cis*-II, pour éliminer le complexe de départ n'ayant pas réagi (qui n'est pas soluble dans des mélanges CHCl₃/pentane), on réalise des cristallisations partielles dans le méthanol (les composés V et VI sont nettement plus solubles dans ce solvant que les complexes *cis*-II. Les résultats des dosages peuvent être contrôlés par chromatographie sur colonne de gel de silice. En effet dans ces conditions le complexe [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ H⁺ amine se transforme quantitativement en *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(amine)].

Dans une expérience type, pour 100 mg de complexe *trans*-I (en solution $5 \times 10^{-3} M$) ayant réagi, on obtient environ 5 mg de *cis*-II 33 mg de V, 42 mg de VI et 17 mg de platine (pour une stoechiométrie 3 éq. I → 1 éq. V + 1 éq. VI + 1 éq. Pt⁰ on devrait obtenir 34 mg de VI, 40 mg de VI et 16 mg de platine).

Dans une autre expérience type, pour 100 mg de complexe *cis*-II (en solution $5 \times 10^{-3} M$) ayant réagi, on obtient 5 mg de V, 57 mg de VI et 26 mg de platine.

En solution concentrée en tube RMN (en solution 0.42 M), pour 100 mg de complexe *trans*-I ayant réagi, on obtient 30 mg de complexe *cis*-II, 23 mg de V, 29 mg de VI et 13 mg de platine.

Détection éventuelle de l'éther de méthyle et de vinyle

Ces essais ont été réalisés par CPV, en utilisant des colonnes de SE 30 à 20% (3 m) Carbowax 20 M à 20% (3 m) ou DEG 1540 (7.50 m) sur Chromosorb W 60/80. Les temps de rétention sur ces colonnes de l'éthylène et de l'éther de méthyle et de vinyle ont été préalablement déterminés. Les irradiations sont effectuées en solution 0.5 M en tube RMN à -10°C, le mélange brut d'irradiation étant aussitôt injecté dans la colonne de CPV. Si l'on observe un pic correspondant à l'éthylène, par contre on ne décèle pas d'éther de méthyle et de vinyle.

Caractérisation du formaldéhyde

La méthode utilisée est celle du réactif de Schiff désactivé par addition de HCl qui donne, en présence de formaldéhyde, une coloration rouge immédiate [21]. Les essais réalisés sont négatifs.

Irradiations dans EtOH du complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py-2]

Ces irradiations ont été effectuées en solution concentrée en tube RMN (solution 0.4 M). Pour 100 mg de complexe ayant réagi, on obtient 18 mg de complexe *cis*-II, 33 mg de dimère aminé VII, 11 mg de V, 24 mg de VI et 8 mg environ de platine.

En solution diluée (5×10^{-3} M) on obtient seulement des traces de complexe *cis*, la réaction de dimérisation devient prépondérante.

Caractéristiques physiques des complexes V et VI

Trichloroéthylèneplatinate(II) de triméthyl-2,4,6 pyridine ([PtCl₃(C₂H₄)]⁻ H⁺ py-2,4,6) (Va). Analyse: Tr.: C, 26.78; Cl, 23.72; Pt, 43.02. C₁₀H₁₆Cl₃NPt calc.: C, 26.59; Cl, 23.55; Pt, 43.20%. RMN ¹H (δ(ppm), CDCl₃): 3H (CH₃ *para*) singulet à 2.60; 6H (2 CH₃ *ortho*) singulet à 2.99; 4H (C₂H₄) singulet + doublet à 4.50 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 65 Hz); 2H (H_β sur la pyridine) singulet à 7.40; 1H (amine protonée) très étalé entre 12 et 15.

Trichloro(triméthyl-2,4,6 pyridine)platinate(II) de triméthyl-2,4,6 pyridine ([PtCl₃py-2,4,6]⁻ H⁺ py-2,4,6) (VIa). Analyse: Tr.: C, 35.12; Cl, 19.42; Pt, 35.95. C₁₆H₂₃Cl₃N₂Pt calc.: C, 35.27; Cl, 19.52; Pt, 35.81%. UV: λ_{max}^{EtOH} 265 nm (ε 8000); 300 nm (ép.) (ε 1300). RMN ¹H (δ(ppm), CDCl₃): 3H (CH₃ *para*) singulet large à 2.32; 3H (CH₃ *para*) singulet à 2.60; 6H (2 CH₃ *ortho*) singulet à 2.99; 6H (2 CH₃ *ortho*) singulet + doublet à 3.45 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 16 Hz); 2H (H_β sur la pyridine) singulet + doublet 6.87 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 9 Hz); 2H (H_β) singulet à 7.40; 1H (amine protonée) très étalé entre 12 et 15.

Trichloroéthylène platinate (II) de méthyl-2 pyridine ([PtCl₃(C₂H₄)]⁻ H⁺ py-2) (Vb). Conductance équivalente dans le carbonate de propylène à 20°C en solution 1.2×10^{-3} M: Λ 21 Ω⁻¹ cm² éq⁻¹. UV: λ_{max}^{EtOH} 262 nm (ε 8600); 300 nm (ép.) (ε 1400). RMN ¹H (δ(ppm), CDCl₃): 3H (CH₃ *ortho*) singulet à 3.01; 4H (C₂H₄) singulet + doublet à 4.52 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 65 Hz); 4H (Me-2 pyridine) entre 7 et 9; 1H (amine protonée) très étalé entre 12 et 15.

Trichloro(méthyl-2 pyridine)platinate(II) de méthyl-2 pyridine ([PtCl₃py-2]⁻ H⁺ py-2) (VIb). Conductance équivalente dans le carbonate de propylène à 20°C en solution 1.2×10^{-3} M: Λ 20 Ω⁻¹ cm² éq⁻¹. UV: λ_{max}^{EtOH} 265 nm (ε 8000); 300 nm (ép.) (ε 1300) RMN ¹H (δ (ppm), CDCl₃): 3H (CH₃ *ortho*) singulet à 3.01; 3H (CH₃ *ortho*) singulet + doublet à 3.28 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 13 Hz); 8H (Me-2 pyridines) entre 7 et 9; 1H (amine protonée) très étalé entre 12 et 15.

Bibliographie

- 1 P. Courtot, A. Peron, R. Rumin, D. Mansuy et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C59.
- 2 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 357.
- 3 P.D. Kaplan, P. Schmidt, A. Brause et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 85.
- 4 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4537.
- 5 T. Weil, L. Spaulding et M. Orchin, *J. Coord. Chem.*, 1 (1971) 25.
- 6 J.C. Chottard, D. Mansuy et J.F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C19.
- 7 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C39.
- 8 F. Pesa et M. Orchin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 994.
- 9 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J.P. Girault, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 343.
- 10 F. Basolo et R.G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, 2e Edit., Wiley, New-York, 1967.
- 11 C.H. Langford et H.B. Gray, *Ligand substitution processes*, Benjamin, New-York, 1966.
- 12 V. Balzani et V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*, Academic Press, Londres et New-York, 1970.

- 13 P.C. Ford, R.E. Hintze et J.D. Petersen, dans A.W. Adamson et P.D. Fleischauer, (Eds.), *Concepts of inorganic photochemistry*, Wiley et Sons, New-York, 1975, p. 203.
- 14 C. Bartocci, F. Scandola et V. Carassiti, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 2349.
- 15 P. Natarajan et A.W. Adamson, *J. Ind. Chem. Soc.*, 54 (1977) 25.
- 16 A. Werner et F. Fassbender, *Z. Anorg. Chem.*, 15 (1897) 123.
- 17 Pi-Chang Kong et F.D. Rochon, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 441.
- 18 A. de Renzi, G. Paiaro et A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 102 (1972) 413.
- 19 F.R. Hartley et G.W. Searle, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 315.
- 20 M.A. Bennet, G.B. Robertson, P.O. Whimp et T. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3028.
- 21 W.T. Smith, Jr et R.L. Shriner, *The examination of new organic compounds*, Wiley, New-York, 1956, p. 119.