

### Preliminary communication

---

## STABILITÉ DE COMPLEXES DU TYPE *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(oléfine)(pyridine)]

J.C. CHOTTARD

Université Paris V, UER Études médicales et biologiques, Paris (France)

D. MANSUY et J.F. BARTOLI

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris, Cedex 05 (France)\*

(Reçu le 24 octobre 1973)

### Summary

The stability of some *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(pyridine)] complexes with respect to various solvents and nucleophiles, has been studied by NMR; the stability increases with the degree of *ortho* substitution in the coordinated pyridine nucleus by methyl groups.

---

### Introduction

Dans le but de réaliser des réactions chimiques utilisant la proximité entre ligands coordonnés à un même métal, nous avons choisi des complexes oléfiniques du Pt<sup>II</sup> pour leur géométrie et leur stabilité [1, 2, 3]. Il nous fallait cependant préciser la stabilité de ces complexes vis à vis de diverses "conditions réactionnelles" usuelles.

Il a été montré pour le complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(pyridine)] dans CDCl<sub>3</sub> à la température ambiante, qu'un échange rapide du ligand pyridine a lieu, mis en évidence par l'absence de couplage entre l'isotope <sup>195</sup>Pt et les protons en position α de la pyridine [4]. De même un tel échange se produit, dans ces conditions, avec le complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(isoquinoléine)] [5]. Dans l'acétone on peut même observer un échange rapide du ligand éthylénique pour des complexes analogues [4], mis aussi en évidence par la perte du couplage entre le <sup>195</sup>Pt et les protons vinyliques. Ces échanges dépendent du solvant, de la température, des effets électroniques des substituants portés par la pyridine et de la structure de l'oléfine [4].

À la température de la sonde RMN, dans CDCl<sub>3</sub>, on n'observe par contre

---

\*Où ont été effectuées les recherches et où adresser toute correspondance. Nous remercions Monsieur le Professeur M. Julia pour les facilités déterminantes qu'il nous a accordées lors de la réalisation de ce travail.

pas d'échange du ligand pyridinique dans les complexes *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(R-CH=CH<sub>2</sub>)(2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)] (avec R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) [6], ainsi que le révèle la présence du couplage de l'isotope <sup>195</sup>Pt avec les protons des méthyles *ortho* de la collidine. Pour notre part, dans le cas du complexe où R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, nous avons pu mettre en évidence l'absence d'échange rapide de la collidine à 70°C dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> et jusqu'à 140°C dans l'*ortho*-dichlorobenzène, température à laquelle le complexe commence à se décomposer [7].

## Résultats et discussion

Nous avons observé en RMN (Varian EM 360\*, 50 mg de complexe dans 0.5 ml de solvant) la présence de couplage entre le <sup>195</sup>Pt et les protons des méthyles *ortho* de la collidine ( $J(\text{Pt}-o\text{-Me}) \simeq 12 \text{ Hz}$ ) d'une part, et les protons vinyliques d'autre part ( $J(\text{Pt}-\text{H}_e) \simeq 61 \text{ Hz}$ ) pour le complexe II (Fig. 1) dans les solvants: CDCl<sub>3</sub>, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CD<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>OD, DMF\*\*, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H\*\*\*. Par contre dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> il y a disparition immédiate des signaux de II avec apparition de ceux de la collidine libre, suivie d'une lente évolution et d'une précipitation (en cours d'étude).

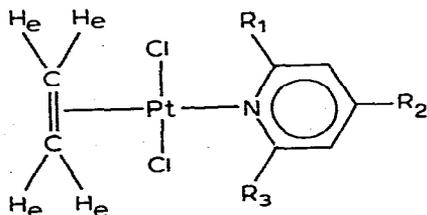
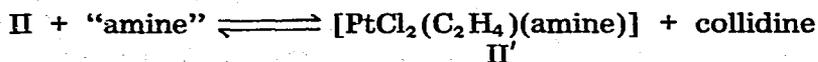


Fig. 1. I: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H (pyridine = P); II: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub> (collidine = P<sub>2,4,6</sub>); III: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = H (lutidine-2,4 = P<sub>2,4</sub>); IV: R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H (lutidine-2,6 = P<sub>2,6</sub>).

Cette remarquable stabilité du complexe II vis à vis de solvants qui sont des ligands potentiels comme l'acétone [8], l'acétonitrile [9], le méthanol [10] et le DMF, nous a incités à étudier son comportement en présence de ligands plus basiques comme les amines, dont on connaît l'aptitude à réaliser des échanges de ligands [11]. Les spectres RMN à température ambiante, dans CDCl<sub>3</sub>, d'un mélange équimoléculaire du complexe II avec les différentes amines étudiées, révèlent l'intervention de l'équilibre suivant:



Le Tableau 1 présente les données RMN ( $\delta$  en ppm par rapport au TMS, et  $J$  en Hz) des principaux protons de I' "amine" libre et du complexe II' en équilibre, ainsi que l'ordre de grandeur du rapport des concentrations (collidine libre)/(collidine coordonnée dans II), observés moins d'une heure après le mélange des constituants. Les signaux observés pour le complexe II ( $\delta(\text{H}_e)$  4.8;  $J(\text{Pt}-\text{H}_e)$  61;  $\delta(o\text{-Me})$  3.15;  $J(\text{Pt}-o\text{-Me})$  12) et la collidine libre ( $\delta(o\text{-Me})$  2.47) en équilibre, sont dans tous les cas étudiés, identiques à ceux des composés seuls dans CDCl<sub>3</sub>.

\*Température de la sonde: 36°C.

\*\*Rapport molaire 1/1 avec le complexe II en solution dans CDCl<sub>3</sub>.

\*\*\*Évolution lente du spectre avec disparition des signaux de II après 6 jours (en cours d'étude).

TABLEAU 1

## DONNEES RMN DU COMPLEXE II EN PRÉSENCE DE NUCLEOPHILES

Nucléophiles	II'				"amine" libre	(collidine)
	$\delta(\text{H}_e)$	$J(\text{Pt}-\text{H}_e)$	$\delta(o\text{-Me})$	$J(\text{Pt}-o\text{-Me})$	$\delta(o\text{-Me})$	(II)
$\text{Et}_3\text{N}^a$	4.60	61				0.05
$\text{Ph}-\text{NH}_2^{a,c}$	$d$	$d$				0.05
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NHMe}^a$	4.56	60				2
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2^{a,c}$	4.58	60				6
$n\text{-Pr}-\text{NH}_2^a$	4.63	60				5
$\text{P}_{2,4}$	4.78	61	2.77 <sup>b</sup>	aucun	2.77 <sup>b</sup>	0.7
$\text{P}_{2,6}$	4.81	60	3.21	12	2.52	0.8
$\text{P}_{2,4,6}$	4.80	61	3.15	12	2.47	1

<sup>a</sup>Modification ultérieure lente des spectres (après plusieurs jours) avec apparition d'un précipité dans certains cas (en cours d'étude). <sup>b</sup> $\delta$  moyen ( $\delta(o\text{-Me})$  pour III 3.13;  $\delta(o\text{-Me})$  pour  $\text{P}_{2,4}$  libre 2.44). <sup>c</sup>Les complexes II' correspondants sont décrits [19]. <sup>d</sup>Non déterminable dans nos conditions.

Les résultats précédents indiquent que dans tous les cas du Tableau 1, l'échange de la collidine du complexe II est lent par rapport au phénomène RMN\*; de plus il n'y a pas d'échange rapide de l'éthylène. On doit noter que dans le cas où "amine" =  $\text{P}(d_5)$  pour lequel on a disparition des couplages  $J(\text{Pt}-\text{H}_e)$  et  $J(\text{Pt}-o\text{-Me})$  (le spectre se compose de quatre signaux très larges:  $\delta$  6.87; 4.90; 2.53; 2.28), on observe un phénomène d'échange proche de la coalescence\*\*. Enfin les résultats obtenus apportent des informations sur la stabilité d'un certain nombre de complexes II'. Ainsi le complexe II' avec  $\text{P}_{2,4}$  (III), est en échange rapide avec l'amine  $\text{P}_{2,4}$ ; par contre le complexe II' avec  $\text{P}_{2,6}$  (IV), est en échange lent avec l'amine  $\text{P}_{2,6}$ . Nous avons confirmé ces conclusions en étudiant dans  $\text{CDCl}_3$  l'échange des ligands aminés des complexes III et IV, préparés indépendamment, opposés à une quantité stoechiométrique de leur amine respective. Cette différence de comportement de deux complexes contenant des ligands pyridiniques de  $pK$  voisins ( $pK_a$  de  $\text{P}_{2,4}$  = 6.80;  $pK_a$  de  $\text{P}_{2,6}$  = 6.72 [13]), ainsi que les autres résultats présentés ici, indiquent une plus grande influence de l'encombrement stérique de l'amine que de sa basicité ( $pK_a$  de  $\text{P}$  = 5.30;  $pK_a$  de  $\text{P}_{2,4,6}$  = 7.63 [13]) pour la réaction d'échange des ligands aminés dans les complexes étudiés. Ceci suggère pour cette réaction un état de transition (Fig. 2) pentacoordiné dont l'énergie dépendrait des interactions stériques entre les substituants situés au voisinage de l'azote pour les deux amines en présence. Un tel état de transition a déjà été proposé pour des échanges analogues de ligands situés en *trans* d'un ligand  $\pi$  dans des complexes plan carré [11, 14]. De plus des complexes pentacoordinés du  $\text{Pt}^{\text{II}}$  comportant des ligands oléfinique et aminés ont été récemment isolés [15, 16].

Dans cette hypothèse on a les relations suivantes entre les interactions  $\text{R}/\text{R}'$  et les échanges observés:

$\text{R}_3 = \text{H}/\text{R}'_3 = \text{H} (\text{P}/\text{P}; \text{P}_{2,4}/\text{P}_{2,4}) \rightarrow$  échanges rapides;

$\text{R}_3 = \text{H}/\text{R}'_3 = \text{Me} (\text{P}/\text{P}_{2,4,6}; \text{P}_{2,4}/\text{P}_{2,4,6}) \rightarrow$  coalescence et échanges lents

respectivement;

$\text{R}_3 = \text{Me}/\text{R}'_3 = \text{Me} (\text{P}_{2,6}/\text{P}_{2,6}; \text{P}_{2,6}/\text{P}_{2,4,6}; \text{P}_{2,4,6}/\text{P}_{2,4,6}) \rightarrow$  échanges lents.

\* $\delta(o\text{-Me})$  fixe et  $J(\text{Pt}-o\text{-Me})$  observé. La comparaison des différentes vitesses d'échange, par détermination des températures de coalescence correspondantes, est en cours.

\*\*On peut évaluer dans ces conditions la durée de vie minimale de la liaison  $\text{Pt}-\text{N}$  dans II à  $\tau \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$  s [12].

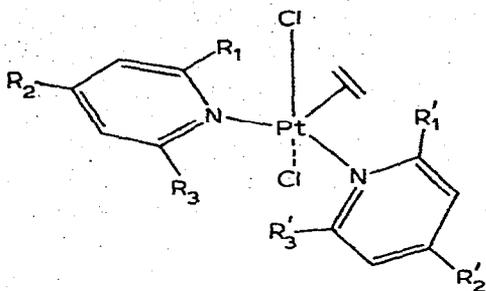


Fig. 2.

Toutefois nos résultats ne sont pas incompatibles avec une réaction dont la première étape serait l'attaque du nucléophile sur l'oléfine coordonnée, qui a été mise en évidence par ailleurs [17, 18].

### Conclusion

La présence de substituants méthyles en position *ortho* sur la pyridine, stabilise les complexes *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(oléfine)(pyridine)] vis à vis de l'échange du ligand pyridinique et du ligand éthylénique. La présence de substituants plus encombrants en position *ortho* sur la pyridine, voir même sur l'oléfine\*, devrait aller dans le sens d'une stabilisation accrue du complexe.

### Bibliographie

- 1 M. Herberhold, Metal  $\pi$ -complexes, vol. II, part I, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- 2 F.R. Hartley, Chem. Rev., 69 (1969) 799.
- 3 M.L.H. Green, Organometallic compounds, Vol. 2, The transition elements, 3e éd., Chapman and Hall, London, 1968, p. 222.
- 4 P.D. Kaplan, P. Schmidt, A. Brause et M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 85.
- 5 J. Powell et D.G. Cooper, J.C.S. Chem. Commun., (1973) 486.
- 6 A.R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 2661.
- 7 J.C. Chottard, résultats non publiés.
- 8 J. Chatt et A.A. Williams, J. Chem. Soc., (1951) 3061.
- 9 L. Spaulding, B.A. Reinhardt et M. Orchin, Inorg. Chem., 11 (1972) 2092.
- 10 D.G. McMane et D.S. Martin, Inorg. Chem., 7 (1968) 1169.
- 11 F. Basolo et R.G. Pearson, Mechanisms of inorganic reactions, 2e éd., Wiley, London, 1967, p. 359 et suivantes.
- 12 L.M. Jackman et S. Sternhell, Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry, 2e éd., Pergamon press, Oxford, 1969, p. 55.
- 13 N. Ikekawa, Y. Sato et T. Maeda, Pharm. Bull. (Japan), 2 (1954) 205.
- 14 F.R. Hartley, Chem. Sci. Rev., 2 (1973) 163.
- 15 L. Cattalini, F. Gasparini, L. Maresca et G. Natile, J.C.S. Chem. Commun., (1973) 369.
- 16 H.C. Clark et L.E. Manzer, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 3812.
- 17 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 4175.
- 18 D. Hollings, M. Green et D.V. Claridge, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 399.
- 19 T.A. Weil, P.J. Schmidt et M. Orchin, Inorg. Chem., 8 (1969) 2139.

\*Le ralentissement de l'échange de la collidine quand on passe du complexe II à un complexe du type II où l'éthylène est remplacé par le décène-1, a été observé au laboratoire et est en cours d'étude.