

Journal of Organometallic Chemistry, 73 (1974) C39—C42
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

LABILITÉ DE LA LIAISON PLATINE—OLEFINE DANS DES COMPLEXES DU TYPE *trans*-[PtCl₂(OLÉFINE)(PYRIDINE)]

D. MANSUY*, J.F. BARTOLI

*Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie Associé au C.N.R.S. no. 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)***

et J.C. CHOTTARD

Université Paris V, UER Études Médicales et Biologiques, Paris (France)

(Reçu le 20 mars 1974)

Summary

Olefin substitution in some *trans*-[PtCl₂(olefin)(pyridine)] complexes by free olefin or pyridine is markedly slowed down by the presence of *ortho* substituents on the pyridine. The *trans* configuration is established for the [PtCl₂(pyridine)₂] complexes isolated; the mechanism of their formation is discussed.

Introduction

Pour des complexes du type *trans*-[PtCl₂(oléfine)(pyridine)], la présence de substituants en positions *ortho* sur le ligand pyridinique diminue notablement la vitesse d'échange de ce ligand avec diverses amines [1]. Le travail présenté ici concerne l'influence de cet effet stérique sur les réactions de substitution du ligand oléfinique par une oléfine ou une pyridine.

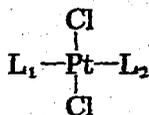
Résultats et discussion

Échange oléfine—oléfine

Les échanges d'une oléfine coordonnée avec une oléfine libre ont été étudiés pour divers complexes du platine(II) [2—4]. Nous avons montré que l'échange entre l'éthylène coordonné dans le complexe I et l'éthylène libre, dans CDCl₃ à

*À qui adresser toute correspondance.

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



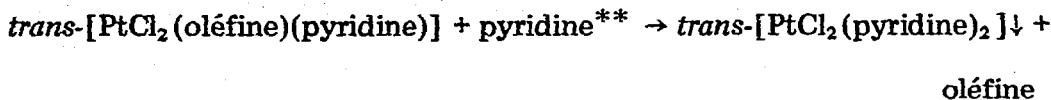
- I: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{pyridine (P)}$;
 II: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{triméthyl-2,4,6 pyridine (P}_{2,4,6}\text{)}$;
 III: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{méthyl-4-pyridine (P}_4\text{)}$;
 IV: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{quinoléine (Q)}$;
 V: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{diméthyl-2,4 pyridine (P}_{2,4}\text{)}$;
 VI: $\text{L}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{L}_2 = \text{diméthyl-2,6 pyridine (P}_{2,6}\text{)}$;
 VII: $\text{L}_1 = \text{Décène-1}, \text{L}_2 = \text{P}$;
 VIII: $\text{L}_1 = \text{P}, \text{L}_2 = \text{P}$;
 IX: $\text{L}_1 = \text{P}_4, \text{L}_2 = \text{P}_4$;
 X: $\text{L}_1 = \text{Q}, \text{L}_2 = \text{Q}$.

température ambiante, est rapide par rapport au phénomène RMN* [proportions molaires C_2H_4 libre/I 1/1; singulet pour les protons éthyléniques à δ 5.17 ppm, valeur moyenne entre δ (C_2H_4 libre) 5.41 ppm et δ (C_2H_4 de I) 4.93 ppm]. Par contre, dans les mêmes conditions, l'échange entre l'éthylène coordonné dans le complexe II et l'éthylène libre est lent [coexistence du triplet de C_2H_4 de II: δ 4.8 ppm, $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 60 Hz, avec le singulet de C_2H_4 libre].

Substitution oléfine—pyridine

La réaction de la pyridine, P, sur le complexe I, libère l'éthylène coordonné et conduit à la formation d'un complexe (PtCl_2P_2) [5, 6].

Nous avons étudié les réactions:



Les résultats sont dans le Tableau.

La formation d'oléfine libre a été mise en évidence en RMN pour les réactions des complexes I, VII et III. La structure des complexes VIII, IX et X a été établie par spectrométrie de masse et IR (configuration *trans* démontrée par

TABLEAU 1
RESULTATS DES REACTIONS 1

Complexe de départ ^a	Température (°C)	Temps	Conversion (%) ^b
I	25	45 h	90
VII	25	100 h	90
III	25	24 h	70
IV	25	>15 j	ϵ ^c
IV	50	20 h	80
V			
VI	25	>15 j	ϵ
II	50	20 h	ϵ

^a Rapport molaire complexe/pyridine 1/1. 50 mg de complexe dans 0.5 ml de CDCl_3 . ^b Déterminée en RMN avec étalonnage interne ($\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$); le rendement en complexe dipyridinique est égal à la conversion du complexe de départ. ^c ϵ : conversion inférieure à la limite décelable par RMN.

* RMN Varian A 60, référence interne TMS.

** Pyridine: terme général pour P, $\text{P}_{2,4,6}$, Q etc.; pour chaque réaction le ligand pyridinique et la pyridine ajoutée sont identiques.

comparaison avec les spectres IR des deux isomères dipyridiniques authentiques, dans chaque cas [7-9].

Ainsi pour les complexes étudiés, les vitesses de substitution de l'oléfine par la pyridine correspondante, peuvent être classées selon la nature de celle-ci: $P_4 > Q \gg P_{2,4}, P_{2,6}, P_{2,4,6}$ *.

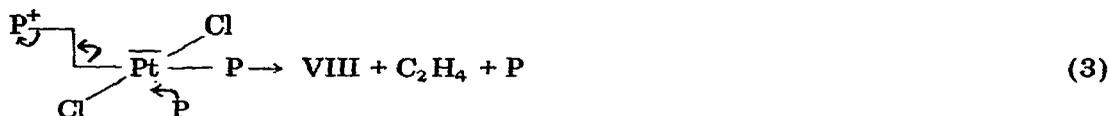
Le processus de substitution directe de l'oléfine par la pyridine, par un mécanisme associatif [11] analogue à celui de l'échange pyridine-pyridine [1], permettrait d'interpréter ces résultats. On peut s'attendre à ce que cette substitution de l'éthylène, ligand à fort effet *trans*, par la pyridine, soit très lente [12]; il n'existe pas à notre connaissance, pour de tels complexes, d'exemple de substitution d'un ligand éthylénique par un ligand à faible effet *trans*, pour lequel un mécanisme associatif ait été démontré.

La liaison (oléfine)-platine est considérée comme plus labile dans un complexe cationique [13]; dans notre cas on peut envisager un processus faisant intervenir un intermédiaire de ce type** (eqn. 2) mais l'existence probable du com-



plexe XI sous forme d'une paire d'ions dans CDCl_3 [15] devrait plutôt conduire au complexe *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{P}_2]$ ***.

On peut aussi envisager le remplacement de l'oléfine après attaque nucléophile de la pyridine sur l'oléfine coordonnée [6] (eqn. 3); un mécanisme semblable



a été proposé avec un complexe analogue du palladium(II) [17]. Il faut noter toutefois que le complexe σ intermédiaire n'a pu être observé qu'à une température inférieure à -35° dans le cas du complexe I en présence d'un excès de pyridine [6]. Pour notre part, après avoir confirmé cette observation, nous n'avons pu déceler, dans les mêmes conditions, un tel intermédiaire avec le complexe IV.

Conclusion

Nos résultats sur la réaction d'échange éthylène-éthylène, s'interprètent aisément dans l'hypothèse d'un mécanisme associatif [4, 1]. En ce qui concerne la réaction de substitution de l'oléfine par une pyridine, les différences remarquables observées selon la nature de cette dernière et que nous attribuons à des facteurs stériques, sont compatibles avec les trois mécanismes envisagés. L'étude en cours, avec d'autres amines, pourrait aider à choisir entre ces mécanismes.

*pK des pyridines considérées (25°C): P: 5.21; P₄: 4.99; Q: 4.94; P_{2,4}: 6.7; P_{2,6}: 6.64; P_{2,4,6}: 7.25 [10].

** Mis en évidence lors de l'isomérisation de complexes du type PtL_2Cl_2 [14, 15, 16].

*** Le traitement d'une suspension de *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{P}_2]$ dans CDCl_3 par un excès de pyridine, P (8/1, une semaine) ne conduit pas au complexe *trans* correspondant VIII.

Bibliographie

- 1 J.C. Chottard, D. Mansuy et J.F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C19.
- 2 A.Z. Rubezhov et S.P. Gubin, *Advan. Organometal. Chem.*, 10 (1972) 356.
- 3 T. Weil, L. Spaulding et M. Orchin, *J. Coord. Chem.*, 1 (1971) 25.
- 4 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 445.
- 5 J.S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, (1934) 971.
- 6 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4175.
- 7 G.B. Kauffman, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 249.
- 8 D.M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt et A.D. Westland, *J. Chem. Soc.*, (1963) 734.
- 9 M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand, *Spectrochim. Acta Part A*, 30 (1974) 331 et 341.
- 10 D.D. Perrin, *IUPAC Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Suppl. 1972*, Butterworth.
- 11 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3^{ème} édition, Wiley, 1972, p. 665.
- 12 C.H. Langford et H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, 1965, p. 33.
- 13 P. Uguagliati, U. Belluco, U. Croatto et R. Pietropaolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1336.
- 14 D.G. Cooper et J. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1102.
- 15 R. Poulet et C. Barbey, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2179.
- 16 J. Powell et D.G. Cooper, *Chem. Commun.*, (1973) 486.
- 17 C. Agami, J. Levisalles et F. Rose-Munch, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 401.