

Preliminary communication

PHOTODIMERISATION DE COMPLEXES DU TYPE *trans*-[PtCl₂ (oléfine)(amine)] ; SYNTHÈSE DE COMPLEXES DU TYPE *cis*-[PtCl₂ (oléfine)(amine)]

P. COURTOT*, A. PERON, R. RUMIN

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

J.C. CHOTTARD et D. MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, Rue Lhomond, 75231 Paris-Cédex 05 (France)

(Reçu le 20 juillet 1975)

Summary

By irradiation of [PtCl₂ (olefin)L] (L = amine) complexes the olefinic ligand is expelled faster when the olefin is more substituted; [Pt₂Cl₄L₂] dimers are obtained by this reaction. When L = amine, this is a convenient synthesis of these dimers, which can easily be cleaved by olefins. In the absence of steric crowding of L, when L is an amine ligand, ethylene cleavage leads to a facile synthesis of *cis*-[PtCl₂ (C₂H₄)L] complexes.

Introduction

Une observation tout récemment publiée par Pesa et Orchin [1] concernant le cas particulier du complexe *trans*-[PtCl₂ (C₂H₄)(isoquinoléine)], nous incite à décrire le comportement photochimique original que nous avons observé indépendamment pour une série de composés analogues: il s'agit de la photodimérisation de complexes du type [PtCl₂ (oléfine)(amine)] ainsi que de la réaction d'ouverture de ces dimères par des oléfines.

Résultats et discussion

Irradiation de complexes du type trans-[PtCl₂ (oléfine)(amine)]

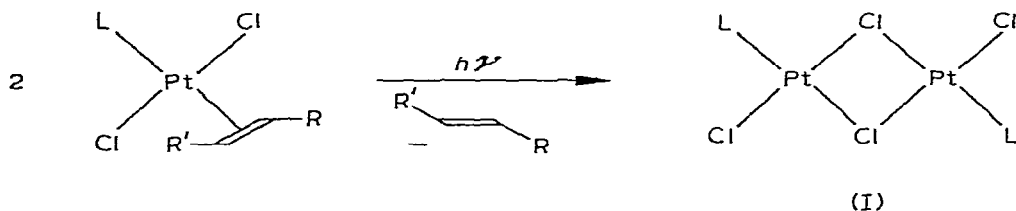
On ne trouve dans la littérature que très peu d'éléments concernant le comportement photochimique des complexes oléfiniques du platine(II): outre l'observation faite par Pesa et Orchin [1] lors de l'étude d'échange de

* A qui adresser toute correspondance.

ligand azoté dans le complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(isoquinoléine)], on ne connaît que le travail de Natarajan et Adamson [2] sur la photoaquation du sel de Zeise [PtCl₃(C₂H₄)]⁻.

Par une approche systématique du comportement photochimique de complexes [PtCl₂(oléfine)(amine)], nous souhaitons étudier les labilités relatives des deux ligands organiques. Nous avons donc synthétisé une série de composés *trans*-[PtCl₂(oléfine)(amine)] (oléfine = éthylène, styrène, *t*-butyl-éthylène, *trans*-phényl-1 propène, stilbène; amine = pyridine (Py), méthyl-2 pyridine (Py(2)), méthyl-4 pyridine (Py(4)), diméthyl-2,4 pyridine (Py(2,4)), diméthyl-2,6 pyridine (Py(2,6)), triméthyl-2,4,6 pyridine (Py(2,4,6)), quinoléine (Q), *t*-butylamine, pipéridine, diméthylamine, *p*-anisidine).

Lors d'essais préliminaires d'irradiation à longueur d'onde déterminée nous avons suivi l'évolution du spectre UV d'une solution de *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(Py(2,4,6))]. Il y a disparition progressive de l'absorption initiale à 300 nm, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation (336, 313, ou 254 nm). Dans le cas général, à l'échelle préparative*, nous mettons en évidence l'apparition d'éthylène (ou d'oléfine) libre dans le milieu réactionnel (lorsqu'il s'agit d'éthylène, un barbotage d'azote dans la solution permet de l'éliminer au fur et à mesure de sa dissociation). L'oléfine est libérée d'autant plus rapidement qu'elle est plus substituée. Lorsqu'il ne reste plus d'oléfine coordonnée au platine, nous obtenons un composé qui a été identifié par ses caractéristiques spectrales (masse, IR et RMN ¹H et ¹³C**) comme étant un dimère ponté [Pt₂Cl₄(amine)₂] de structure probable *trans*-I [1, 3].



Le rendement de la dimérisation étant quantitatif***, cette méthode constitue une excellente voie d'accès aux dimères aminés I, pour lesquels la seule préparation connue était celle de Chatt et Venanzi [3]. Il est d'ailleurs probable que la réaction décrite par ces auteurs (laisser les monomères se décomposer lentement en solution) est en fait d'origine photochimique.

Le Tableau 1 indique quelques données spectrales IR [4] (bandes ν (Pt-Cl) dans le Nujol) et RMN (déplacement chimique des méthyles pyridiniques et couplage $J(^{195}\text{Pt}-\text{CH}_3)$) pour quelques dimères [Pt₂Cl₄L₂].

* On utilise dans ce cas soit un arc à vapeur de mercure haute pression (de type Philips "HPK 125" ou Hanau "TQ 150") muni d'une gaine de verre "Pyrex" soit un arc basse pression (de type Hanau "TNN 15/32"). 200 mg de complexe sont dissous dans 100 ml de mélange chloroforme-pentane. La réaction est complète en 30 min environ.

** Spectre ¹³C enregistré pour amine = Py(2,4,6) sur Bruker WH 90 par le Dr. J.Y. Lallemand que nous remercions.

*** Si l'on irradie dans un mélange chloroforme-pentane, le dimère précipite en cours de réaction. Si l'irradiation est prolongée, le dimère se dégrade lentement et il apparaît deux nouveaux composés contenant le ligand amine, qui sont actuellement en cours d'identification. Cette dégradation est très nettement accélérée si l'on utilise le méthanol comme solvant d'irradiation.

TABLEAU 1

DONNEES SPECTRALES IR ET RMN POUR QUELQUES DIMERES $[Pt_2 Cl_4 L_2]$

L	$\nu(Pt-Cl)$ (cm^{-1})		$\delta(CH_3-o)^a$ (ppm)	$\delta(CH_3-p)$ (ppm)	$J(^{195}Pt-CH_3-o)$ (Hz)
	terminal	ponté			
Py	350	325, 300			
Py(2)	349	322, 303	3.38		13.5
Py(4)	345	315, 280		2.44	
Py(2,4)	350	312, 290	3.28	2.40	12
Py(2,6)	350	320, 300	3.62		15
Py(2,4,6)	360	317, 290	3.52	2.56	16
Q	350	323, 300			
Pipéridine	348	325, 303			

^aDans $CDCl_3$, par rapport au TMS.*Ouverture des dimères $[Pt_2 Cl_4 (amine)_2]$ par des oléfines*

Quelques réactions d'ouverture de dimères de ce type ont déjà été signalées dans la littérature: Chatt et Venanzi [5] ($[Pt_2 Cl_4 (pipéridine)_2]$) et plus récemment Pesa et Orchin [1] ($[Pt_2 Cl_4 (isoquinoléine)_2]$).

Il était intéressant d'examiner la possibilité d'accéder aux composés *cis*- $[PtCl_2 (amine)(oléfine)]$ par coupure des dimères I en présence d'un excès d'oléfine. Ces dimères étant d'accès très facile par la voie photochimique que nous décrivons, ce mode de synthèse de complexes *cis* serait bien supérieur à ceux décrits jusqu'à présent [6,7]. Nous avons ainsi obtenu les complexes *cis* avec un rendement quantitatif dans le cas des amines Py, Py(4) et pipéridine en faisant barboter à froid l'éthylène dans une solution de dimère dans le chloroforme ou l'acétone, et en laissant cette solution sous agitation pendant quelques jours à pression atmosphérique et température ambiante.

Par contre, si l'amine est encombrée (Py(2,6); Py(2,4,6); *t*-BuNH₂) nous obtenons exclusivement l'isomère *trans*. Dans des cas intermédiaires (Py(2) et Py(2,4)), il se forme un mélange des isomères *cis* et *trans* (environ 43 % de *cis* et 57 % de *trans* pour la méthyl-2 pyridine).

Ces réactions d'ouverture ont été effectuées quantitativement à partir du dimère $[Pt_2 Cl_4 (Py(2,4,6))_2]$, en utilisant d'autres oléfines: styrène, *t*-butyl-éthylène, *trans*-phényl-1 propène, et conduisent aussi aux complexes *trans*- $[PtCl_2 (oléfine)(Py(2,4,6))]$. La vitesse de la réaction varie en sens inverse du degré de substitution de l'oléfine.

Irradiation de complexes du type $cis-[PtCl_2 (C_2 H_4)L]$

Les complexes du type *cis*- $[PtCl_2 (C_2 H_4)L]$ avec L = Py, Py(4), *p*-anisidine, PPh₃ et PEt₃ ont été irradiés dans des conditions analogues à celles précédemment décrites. Le même type de photodimérisation est observé, avec départ d'éthylène. Les dimères $[Pt_2 Cl_4 (PEt_3)_2]$ et $[Pt_2 Cl_4 (PPh_3)_2]$ ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques [8,9], auxquels les auteurs ont attribué la structure *trans*. Pour L = amine, nous obtenons le même dimère qu'en partant de l'isomère *trans* correspondant (on ne peut exclure qu'il y ait une isomérisation *cis-trans* préalable du complexe de départ).

Conclusion

Nous avons montré que l'irradiation dans l'UV de complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})\text{L}]$ conduit dans tous les cas étudiés au départ de l'oléfine et que l'on obtient ainsi des dimères du type $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$. Dans le cas où $\text{L} =$ amine, cette méthode constitue une voie d'accès particulièrement simple vers ces composés jusqu'ici peu connus. L'ouverture par l'éthylène des dimères où L est une amine peu encombrée permet d'obtenir, avec un très bon rendement, les complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{amine})]$, précurseurs des complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{amine})]$ [7].

Remerciements

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour l'aide financière accordée dans le cadre du Contrat 73.7.1315.

Bibliographie

- 1 F. Pesa et M. Orchin, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 994.
- 2 P. Natarajan et A.W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 5599.
- 3 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2787.
- 4 R.J. Goodfellow et P.L. Goggin, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1897.
- 5 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3858.
- 6 A. de Renzi, G. Paiaro et A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.*, **102** (1972) 413.
- 7 A. Panunzi et G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4843.
- 8 F.R. Hartley et G.W. Searle, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1949.
- 9 M. Rycheck et M. Orchin, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 199.