

Preliminary communication

COUPURE DE LIAISONS SILICIUM—CARBONE, DANS DES ALKYL- ET ARYL-SILANES, PAR LE COMPLEXE *trans*-{PtCl₂(H₂C=CH₂)[(CH₃)₃C₅H₂N]} EN PRESENCE D'ACIDE TRIFLUOROACETIQUE

D. MANSUY et J.F. BARTOLI

*Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de chimie associé au CNRS no. 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)**

J.C. CHOTTARD

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

(Reçu le 20 mars 1974)

Summary

Silicon—carbon (alkyl or aryl) bonds in tetrasubstituted silanes are cleaved by the complex *trans*-{PtCl₂(C₂H₄)[(CH₃)₃C₅H₂N]} in the presence of trifluoroacetic acid. NMR evidence for the formation of σ -(alkyl- or aryl)-platinum complexes is provided.

L'étude en RMN**, dans CDCl₃ à température ambiante, de la réaction entre le complexe *trans*-{PtCl₂(H₂C=CH₂)[(CH₃)₃C₅H₂N]} (I), et l'acide trifluoroacétique, mole à mole [1]***, révèle la disparition progressive des signaux de la collidine et de l'éthylène coordonnés, accompagnée de l'apparition de ceux de la collidine protonée (δ (*o*-Me) 2.84, δ (*p*-Me) 2.60, δ (*m*-H) 7.35 ppm) et d'un signal large dans la région des protons éthyléniques (l'intégration de l'ensemble des protons éthyléniques reste constante au cours de la réaction). La conversion du complexe I, de l'ordre de 50%, devient pratiquement totale avec un rapport CF₃CO₂H/I 2/1.

Lorsque cette réaction est effectuée en présence d'un silane (CH₃)₃SiR (II) (R = CH₃ ou C₆H₅) et d'une quantité stoechiométrique d'eau****, elle est suivie d'une réaction sur le silane conduisant dans les deux cas étudiés à la formation

*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. Adresser toute correspondance à M. D. Mansuy.

**Varian A 60, δ déterminés par rapport au TMS.

***50 mg de complexe I dans 0.5 ml de solvant, étalon interne CHCl₂—CHCl₂.

****L'emploi d'une quantité stoechiométrique d'eau permet de piéger les intermédiaires (CH₃)₃SiX (X = Cl ou CF₃CO₂) formés; un défaut d'eau permet de les mettre en évidence (vide infra).

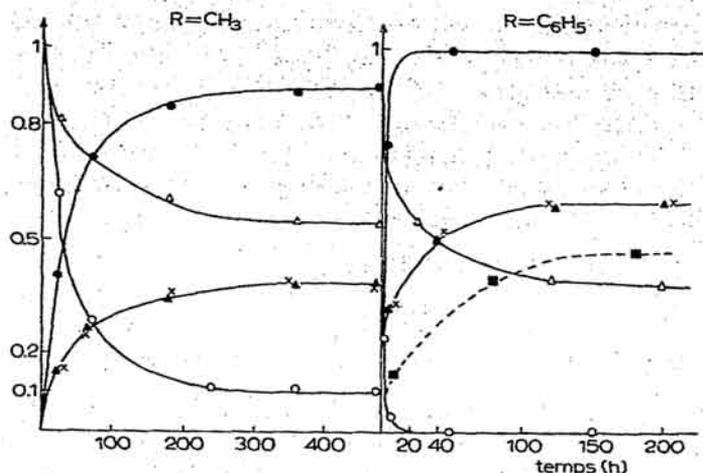


Fig. 1. Réaction: $\text{trans-}\{PtCl_2(C_2H_4)\}[(CH_3)_3C_5H_2N]\} + (CH_3)_3SiR + CF_3CO_2H$
(I) (II)

(rapports molaires 1/1/1). O: disparition du complexe I; ●, formation de $(CH_3)_3C_5H_2NH^+$; △, disparition du silane II; ▲, formation du siloxane III; un excès du silane II par rapport au complexe I accroît la vitesse des réactions et le rendement final en siloxane III; X, formation de Pt-R; ■, formation de $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ dans la réaction: $(CH_3)_3SiC_6H_5 + CF_3CO_2H$.

d'hexaméthyl disiloxane (III) (identifié par RMN (δ 0.06 ppm) et CPV) et de nouveaux complexes du platine (Fig. 1).

La RMN permet de mettre en évidence:

(a) un signal que nous attribuons au groupe R coordiné au platine, dont l'intégration correspond à celle du siloxane III formé simultanément (R = CH₃, CH₃-Pt: triplet à δ 0.6 ppm, $J(^{195}Pt-H)$ 81 Hz; R = C₆H₅, C₆H₅-Pt: multiplet centré à δ 6.97 ppm; en accord avec les données de la littérature relatives à des complexes σ du platine(II) analogues [2]; R = CH₃ [3, 4, 5]; R = C₆H₅ [2, 6])*;

(b) un signal que nous attribuons à un éthylène coordiné au platine, dont l'intégration correspond dans un cas à un CH₃-Pt, dans l'autre cas à un C₆H₅-Pt (R = CH₃, π -(C₂H₄)-Pt: triplet à δ 4.53 ppm, $J(^{195}Pt-H)$ 66 Hz; R = C₆H₅, π -(C₂H₄)-Pt: triplet à δ 4.53 ppm, $J(^{195}Pt-H)$ 66.5 Hz; ce signal coexiste avec un signal large, δ compris entre 4.8 et 3.7 ppm). L'intégration de l'ensemble des protons éthyléniques reste constante au cours de la réaction.

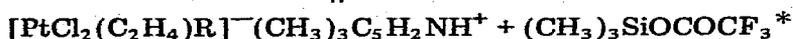
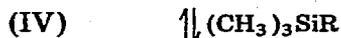
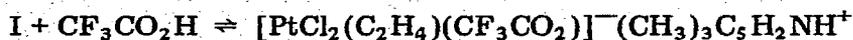
(c) dans le cas R = C₆H₅, si on élimine sous vide le silane et le siloxane, puis reprend le résidu avec CDCl₃, les signaux attribués à C₆H₅-Pt et (C₂H₄)-Pt restent inchangés. Le traitement de cette solution par NaBH₄ en excès conduit à la formation de benzène (RMN, CPV).

Nous avons vérifié que les mélanges équimoléculaires TMS/CF₃CO₂H, TMS/complexe I et (CH₃)₃SiC₆H₅/complexe I, dans CDCl₃, ne conduisaient à aucune transformation du silane après un mois. La réaction de (CH₃)₃SiC₆H₅ avec CF₃CO₂H, mole à mole, qui conduit à la formation de (CH₃)₃SiOCOCF₃ et C₆H₆ est plus lente que la réaction faisant intervenir le complexe I (Fig. 1).

Des exemples de coupure de liaisons Si-C par des complexes du platine sont

* A noter que pour des complexes σ du platine(II) du type PtSi(CH₃)₃, $J(^{195}Pt-H)$ 24.6 Hz [7].

décrits dans la littérature. Ce sont d'une part des réactions d'échange de substituants entre deux composés siliciés: alkyle/Cl [10], alkyle/H [12, 14], $\text{CH}_3/(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ [13], catalysées le plus souvent par H_2PtCl_6 à des températures comprises entre 100 et 250°C , d'autre part des réactions de coupure Si—C dans des alkényl- [9, 11] ou alkynyl- [11] silanes par $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ou $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ à température ambiante. Dans notre cas les résultats observés pourraient s'interpréter par la succession des réactions suivantes:



Le complexe IV, ou un intermédiaire du type $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{solvant}]$ ou $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, permettrait l'addition oxydante du silane [8], suivie de l'élimination réductrice de $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou CF_3CO_2) conduisant à la formation d'un complexe σ du platine. La détermination de la nature du complexe permettant la coupure Si—C est en cours.

À notre connaissance les réactions décrites ici constituent les premiers cas de cassure, par un complexe du platine(II), de liaisons $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ —alkyle et $(\text{CH}_3)_3$ —aryle, dans des conditions aussi douces**, et de mise en évidence, dans ces réactions, de la formation de complexes σ du platine.

Bibliographie

- 1 J.C. Chottard, D. Mansuy et J.F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C19.
- 2 G.W. Parshall et J.J. Mrowca, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 157.
- 3 F.H. Allen et A. Pidcock, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2700.
- 4 J.D. Ruddick et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2801, 2964.
- 5 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, J.B. Stothers et J.E.H. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8578.
- 6 C.R. Kistner, J.H. Hutchinson, J.R. Doyle et J.C. Storie, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1255.
- 7 F. Glockling et K.A. Hooton, *Chem. Commun.*, (1966) 218.
- 8 C.S. Cundy, B.M. Kingston et M.F. Lappert, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 253.
- 9 E.M. Haschke et J.W. Fitch, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C33.
- 10 K.R. Beck et R.A. Benkeser, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P35.
- 11 J.E. Poist et C.S. Kraihanzel, *Chem. Commun.*, (1968) 607.
- 12 C.G. Pitt et K.R. Skillern, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 525.
- 13 M.R. Stober, M.C. Musolf et J.L. Speier, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1651.
- 14 D.R. Weyenberg et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2618.

* Dans cette étape les rôles des groupes Cl et CF_3CO_2 pourraient être interchangés. L'équilibre $2(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{III} + 2\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ a été mis en évidence indépendamment.

** Des expériences en cours nous ont montré que cette réaction devient catalytique en platine(II) avec le complexe $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ à température ambiante, dans le chloroforme.