

## ETUDE DES REACTIONS DU TETRACHLOROPLATINATE(II) DE POTASSIUM AVEC DES OLEFINES $\alpha$ -ALCOOL

J. HUBERT et T. THEOPHANIDES\*

*Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Stat. A, Montréal, Québec, H3C 3V1 (Canada)*

(Reçu le 17 décembre 1974)

### Summary

The reactions between potassium tetrachloroplatinate(II) and 2-propenol, 2-butenol, 3-buten-2-ol have been investigated. First the complex  $[\text{PtCl}_3(\text{olefin})]^-$  is formed, followed by a rearrangement of this into a *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{diolefin})]$  complex. The mechanism of the reaction and the structure of the complexes formed have been studied by NMR.

### Résumé

Les réactions entre le tétrachloroplatinate(II) de potassium avec les propène-2-ol, butène-2-ol et butène-3-ol-2 ont été étudiées en solution aqueuse. Dans une première étape, il se forme un complexe de type  $[\text{PtCl}_3(\text{oléfine})]^-$ . Ce complexe se réarrange pour donner un complexe de type *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{dioléfine})]$ . Le mécanisme des réactions et la structure des complexes ont été étudiés par RMN.

### Introduction

De nombreux complexes du platine(II) avec des oléfines substituées ou non ont été isolés [1,2]. Peu de travaux concernant l'interaction entre un sel de platine et une oléfine  $\alpha$ -alcool ou ses dérivés ont été publiés. Venanzi et Hartley [3] rapportent les constantes de formation en solution de complexes de type  $[\text{PtCl}_3(\text{ol})]^-$  dans lesquels ol = propène-2-ol et butène-2-ol. Jensen [4] rapporte la formation du complexe *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{diallyléther})]$  obtenu par réaction entre  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  et l'éther diallylique. Jones [5] a étudié le spectre RMN de ce complexe en solution et lui attribue la configuration de la Figure 1a.

Dans le cadre d'une étude des réactions de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  et de certains alcools insaturés, nous avons été amenés à étudier les réactions de ce sel avec les oléfines  $\alpha$ -alcool suivantes: propène-2-ol, butène-2-ol et butène-3-ol-2.

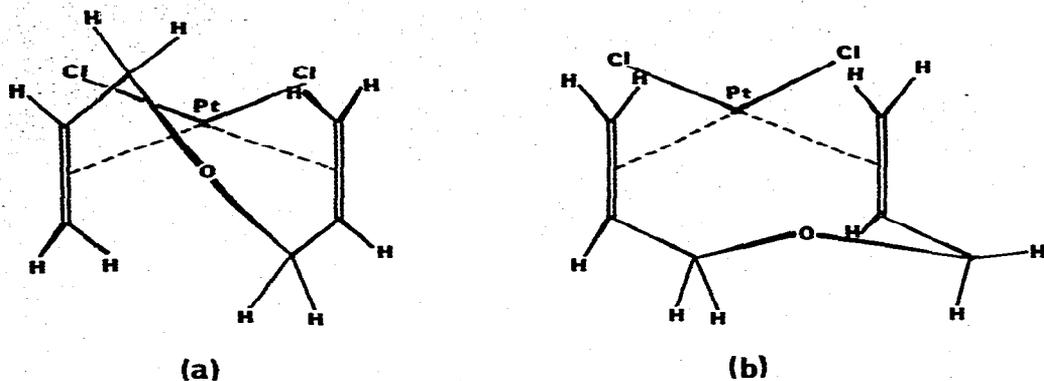


Fig. 1. Conformations possibles pour le complexe *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)] [5].

## Partie expérimentale

### Réactifs

Le tétrachloroplatinate(II) de potassium (Johnson, Matthey et Mallory) a été recristallisé dans l'eau distillée.

Les ligands: *trans*-butène-2-ol (Matheson Col.), butène-3-ol-2 (Baker Chem.), propène-2-ol (Eastman Chem.) et diallyléther (Baker Chem.), ont été utilisés sans purification additionnelle.

### Préparation des complexes

#### Composés du type [PtCl<sub>3</sub>(ol)]<sup>-</sup>

A une solution de 0.5 g (1.2 mmol) de tétrachloroplatinate(II) de potassium dans 2 à 5 ml d'eau distillée, on ajoute environ 0.1 ml (1.2 mmol) d'alcool insaturé. La solution est chauffée au bain-marie vers 50°C. Au bout de 10 à 30 min, la solution passe du rouge au jaune et est alors refroidie sous courant d'eau. Le résidu obtenu par évaporation à sec de la solution est lavé à l'éther, puis extrait par l'acétone et recristallisé dans un mélange acétone/éther. Le produit obtenu est alors séché sous vide à 56°C.

#### Composés du type [(PtCl<sub>2</sub>(dioléfine))]

**Méthode A.** A une solution de 0.5 g (1.2 mmol) de tétrachloroplatinate(II) de potassium dans 2 à 5 ml d'eau distillée, on ajoute de 0.5 à 1 ml (6 à 12 mmol) d'alcool insaturé. On chauffe au bain-marie vers 50°C jusqu'à coloration jaune de la solution. On laisse la solution à température de la pièce pendant plusieurs jours. Après un jour environ un précipité blanc commence à se former. Les cristaux sont lavés à l'eau, l'acétone et l'éther et éventuellement recristallisés dans le chloroforme.

**Méthode B.** On dissout environ 0.5 g (1.2 mmol) de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> dans 2 à 5 ml d'eau distillée et on ajoute environ 0.5 ml (3 mmol) d'éther de l'alcool insaturé. Au bout d'environ 2 h il se forme un précipité blanc et la solution se décolore progressivement. Le précipité recueilli est recristallisé dans le chloroforme (Rendement ≈ 90%).

### Spectres RMN, spectres IR et mesures de conductivité

Les spectres RMN ont été pris en solution dans D<sub>2</sub>O ou CDCl<sub>3</sub> (Merck Sharp et Dohme, Canada) sur les appareils suivants: Varian A-60, Jeol 100 MHz et Varian HR-220 MHz.

Les spectres IR ont été pris sur des pastilles (KBr) ou sur des suspensions du produit dans le nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 621.

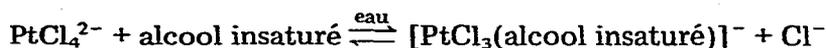
Les conductivités ont été mesurées sur un appareil Metrohm E365B.

### Résultats et discussion

#### Formation de complexes de type [PtCl<sub>3</sub>(ol)]<sup>-</sup>

Les réactions entre le tétrachloroplatinate(II) de potassium et les alcools insaturés suivants: propène-2-ol, *trans*-butène-2-ol et butène-3-ol-2, ont été étudiées.

Lorsqu'on mélange le tétrachloroplatinate(II) de potassium et l'alcool insaturé en léger excès dans l'eau, il y a formation rapide (30 min) d'un complexe soluble, selon la réaction générale:



Le sel de potassium de ce complexe est récupéré par évaporation du solvant et recristallisation dans l'éthanol ou l'acétone. Tous les sels de potassium de ces complexes sont peu stables et très hygroscopiques. Plusieurs tentatives de stabilisation de ces composés par de "gros cations" tels que les ions Cs<sup>+</sup>, tétraméthylammonium ou tétraéthylammonium n'ont pas permis d'isoler de composés stables et bien définis.

Les sels de potassium sont des composés de couleur jaune et les principales caractéristiques, qui ont pu être déterminées, sont rassemblées sur les Tableaux 1 et 2.

TABLEAU 1

SPECTRES INFRAROUGES (cm<sup>-1</sup>) DES COMPLEXES K[PtCl<sub>3</sub>(ol)]

Composé	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Pt-Cl})^b$	Réf.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]		1623 m 1510 f 1250 f	336 F,c 328 F,c 302 F,t	7
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -OH <sup>c</sup> K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O)] <sup>d</sup>	3620 F 3460 L	1648 m 1480 f 1220 f	335 F,c 330 F,c 305 (ép),t	
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OH <sup>c</sup> K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O)] <sup>e</sup> CH <sub>2</sub> =CHCH(CH <sub>3</sub> )OH <sup>c</sup> K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O)] <sup>d</sup>	3603 F 3602 F 3450 L	1670 m 1640 m 1510 f 1230 f	335 F,c 325 F,c 295 (ép),t	

<sup>a</sup>F, fort; f, faible; m, moyenne; L, large; ép, épaulement. <sup>b</sup>c se rapporte aux liaisons Cl-Pt-Cl en *cis* de l'insaturé; t se rapporte à la liaison Pt-Cl en *trans* de l'insaturé. <sup>c</sup>Solution à 5% dans CCl<sub>4</sub>. <sup>d</sup>Pastille de KBr ou suspension dans le nujol. <sup>e</sup>Décomposition rapide du produit.

TABLEAU 2

SPECTRE RMN DES COMPLEXES  $K[PtCl_3(ol)]^c$ 

Complexe	$R^1(H^1)$	$H^2$	$H^3$	$R^4(H^4)$	$H^5$
$CH_2=CHCH_2OH^a$	5.05d	5.20d	5.90m	4.03d	4.03d
$K[PtCl_3(C_3H_6O)]^b$	4.3d	4.2d		3.8d	3.8d
$CH_3CH=CHCH_2OH^a$	1.65d	5.6m	5.6m	3.99d	3.99d
$K[PtCl_3(C_4H_8O)]$	1.73				
$CH_2=CHCH(CH_3)OH^a$	4.99d	5.14d	5.85m	1.24d	4.20m
$K[PtCl_3(C_4H_8O)]^b$	4.73d	4.67d	5.7m	1.34d	4.08m

<sup>a</sup>Valeurs pour le liquide pur. <sup>b</sup>Valeurs pour une solution d'environ 20 mg de complexe dans 0.5 ml d'acétone- $d_6$ . <sup>c</sup>Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et sont définis par rapport au TMS. Les protons sont identifiés sur la Figure 2. s = singulet; d = doublet; m = multiplet.

Sur les spectres infrarouges, on trouve les vibrations caractéristiques d'une oléfine coordinée par la double liaison. En effet les bandes observées vers 1500 et 1250  $cm^{-1}$  sont attribuées aux fréquences de vibration  $\nu(C=C)$  et de déformation  $\delta(=CH_2)$  dans les complexes  $\pi$  platine(II)-oléfine [6-8]. Les déplacements chimiques observés sont également comparables à ceux observés pour des complexes analogues [9].

On retrouve également sur le spectre infrarouge les bandes caractéristiques d'un groupement  $PtCl_3$ . En effet les deux bandes observées vers 330 et 335  $cm^{-1}$  ont été attribuées respectivement aux vibrations symétrique et antisymétrique d'un groupe  $Cl-Pt-Cl$  en *cis* d'un insaturé [10] et la bande située vers 305  $cm^{-1}$  a été attribuée à la vibration  $Pt-Cl$  en *trans* d'un insaturé.

Dans ces complexes, le platine est donc entouré de trois atomes de chlore situés aux sommets d'un plan carré et l'oléfine est perpendiculaire au plan de coordination.

On note aussi un abaissement de la fréquence de vibration  $\nu(O-H)$  dans le complexe à l'état solide.

#### Formation de complexes de type *cis*- $[PtCl_2(\text{dioléfine})]$

Lorsqu'on laisse la réaction précédente se poursuivre (1 à 2 jours), on observe la formation d'un précipité blanc. Cette réaction se fait plus rapidement et plus complètement lorsqu'on ajoute un excès d'alcool (5 à 10 fois plus).

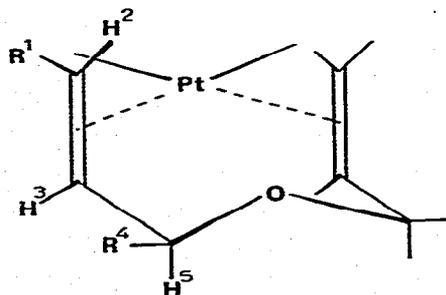


Fig. 2. Numérotation des protons.

TABLEAU 3

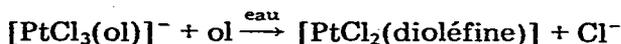
ANALYSES ELEMENTAIRES, POINTS DE FUSION ET CONDUCTIVITES DES COMPLEXES [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)] ET [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)]

Complexe	Analyse tr. (calc.) (%)				P. moléculaire tr. (calc.)	Point de fusion <sup>c</sup> (°C)	Concentration (mol/l)	Conductivité <sup>d</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup> )
	Pt	Cl	C	H				
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	52.99	20.05	20.19	2.53	364 <sup>a</sup>	172-175	4 × 10 <sup>-4</sup>	0.35
	(53.57)	(19.50)	(19.78)	(2.77)	(364.14)		2 × 10 <sup>-4</sup>	0.40
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O)	50.00	17.96	25.01	3.45	420 <sup>b</sup>	179-184	5 × 10 <sup>-4</sup>	0.20
	(49.74)	(18.08)	(24.48)	(3.57)	(392.19)		1 × 10 <sup>-4</sup>	0.38

<sup>a</sup> Position du pic moléculaire avec l'isotope <sup>195</sup>Pt sur le spectre de masse. <sup>b</sup> Méthode isopiétique en solution dans le chloroforme. <sup>c</sup> Point de décomposition. <sup>d</sup> Dans le nitrométhane à 25°C.

L'analyse de ce composé a montré qu'il s'agissait d'un complexe de type [PtCl<sub>2</sub>(dioléfine)], où la dioléfine est un éther réarrangé ou non de l'alcool de départ.

Le schéma global de la réaction s'écrit comme suit:



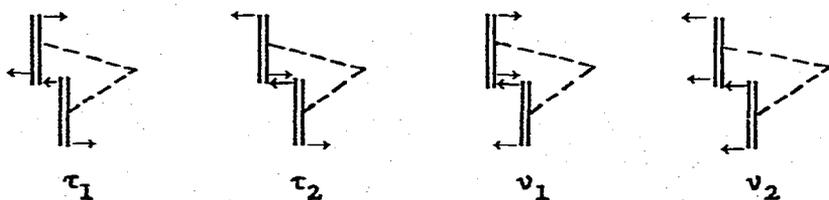
Le propène-2-ol conduit au complexe [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)] (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O = di-propène-2-oxy-1,1'). Ce complexe a été préparé par Jensen [4] par réaction directe entre le sel de platine et l'éther diallylique et par Jones par interaction entre K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> et l'alcool allylique [5].

Le butène-2-ol et le butène-3-ol-2 conduisent tous deux à un composé de formule [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)] (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O = dibutène-3-oxy-2,2'). La comparaison des spectres RMN et infrarouge de ces produits montre qu'il s'agit du même composé quel que soit l'alcool de départ.

Les analyses, points de fusion, masses moléculaires et conductivités des deux composés [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)] et [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)] sont donnés sur le Tableau 3.

Les deux complexes sont des monomères en solution et ne sont pas des électrolytes dans le nitrométhane.

Pour les deux complexes, on trouve des bandes infrarouge à 1512 et 1240, et 1508 et 1225 cm<sup>-1</sup>, bandes qui ont été attribuées à ν(C=C) + δ(=CH<sub>2</sub>) [6-11]. La partie infrarouge lointain révèle les bandes caractéristiques des vibrations Pt-C. Ces bandes situées à 594, 470, 463, 389 cm<sup>-1</sup> [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)] et 580, 460, 402 cm<sup>-1</sup> [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)] ont été attribuées aux modes de vibration Pt-C suivants [11].



Le spectre infrarouge du composé  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  ne nous permet pas de conclure quant à la composition exacte de ce composé. L'étude au microscope de ce composé révèle la présence de deux types de cristaux bien définis. Les points de fusion de ces cristaux sont très légèrement différents ( $179\text{-}184^\circ\text{C}$  et  $177\text{-}180^\circ\text{C}$ ) cependant étant donné qu'il s'agit de points de décomposition, la différence est peu significative. Une étude par diffraction de rayons-X de cristaux de chaque type a montré que les cristaux appartenaient à deux groupes différents: l'un est triclinique ( $P1$  ou  $P\bar{1}$ ), l'autre monoclinique ( $Cc$  ou  $C2/c$ ). Dans le cas du composé monoclinique, les clichés indiquaient également l'existence d'un désordre dans la structure et celle-ci n'a pu être résolue. Par contre le cristal triclinique a été entièrement étudié et l'on a trouvé que dans le cristal, le ligand organique est le dibutène-3-oxy-2,2' [12].

L'isomérisation du butène-2-ol en butène-3-ol-2 dans de telles conditions ayant été observée pour la première fois, une étude des grandes étapes du mécanisme d'isomérisation a été entreprise par RMN.

### Mécanisme de réaction

#### Interaction entre $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ et le butène-2-ol

A une solution d'environ 50 mg de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  dans 0.4 ml d'eau lourde (concentration approximative 0.2 mol), on a additionné des quantités variables de butène-2-ol (0.01 à 0.1 ml). La réaction a été suivie par RMN à température de la pièce ( $t \sim 25^\circ\text{C}$ ).

La solution de départ est rouge et son spectre RMN est représenté sur la Fig. 3a. Ce spectre a été enregistré environ cinq minutes après le mélange des deux réactifs, il représente essentiellement le spectre du butène-2-ol, (Tableau 2). Après environ trente minutes, la solution se colore en jaune, et le spectre ne présente pas de grands changements, si ce n'est un léger élargissement des signaux dus aux protons éthyléniques. Au bout d'une dizaine d'heures il apparaît un doublet centré à 1.24 ppm. Ce doublet est attribuable aux protons du groupe méthyle du butène-3-ol-2 (Tableau 2). Environ un jour après le début de la réaction, il se dépose des cristaux blancs, qui ont été identifiés comme étant le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$ . Le spectre RMN ne présente aucun grand changement, si ce n'est une augmentation des signaux dus aux protons du butène-3-ol-2.

TABLEAU 4

POURCENTAGE DES PRODUITS OBTENUS PAR REACTION ENTRE  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  ET LES ALCOOLS INSATURES<sup>a</sup>

$\text{K}_2\text{PtCl}_4$ (mg)	Alcool de départ (ml)		Pourcentage à la fin de la réaction <sup>b</sup>	
	Butène-2-ol	Butène-3-ol-2	Butène-2-ol	Butène-3-ol-2
50	0.01		40	60
50	0.02		32	68
50	0.10		37	63
50		0.03	36	64

<sup>a</sup>Solutions dans 0.4 ml de  $\text{D}_2\text{O}$ . <sup>b</sup>Pourcentages déterminés à partir des rapports des intégrations faites sur les protons méthyles des deux alcools.

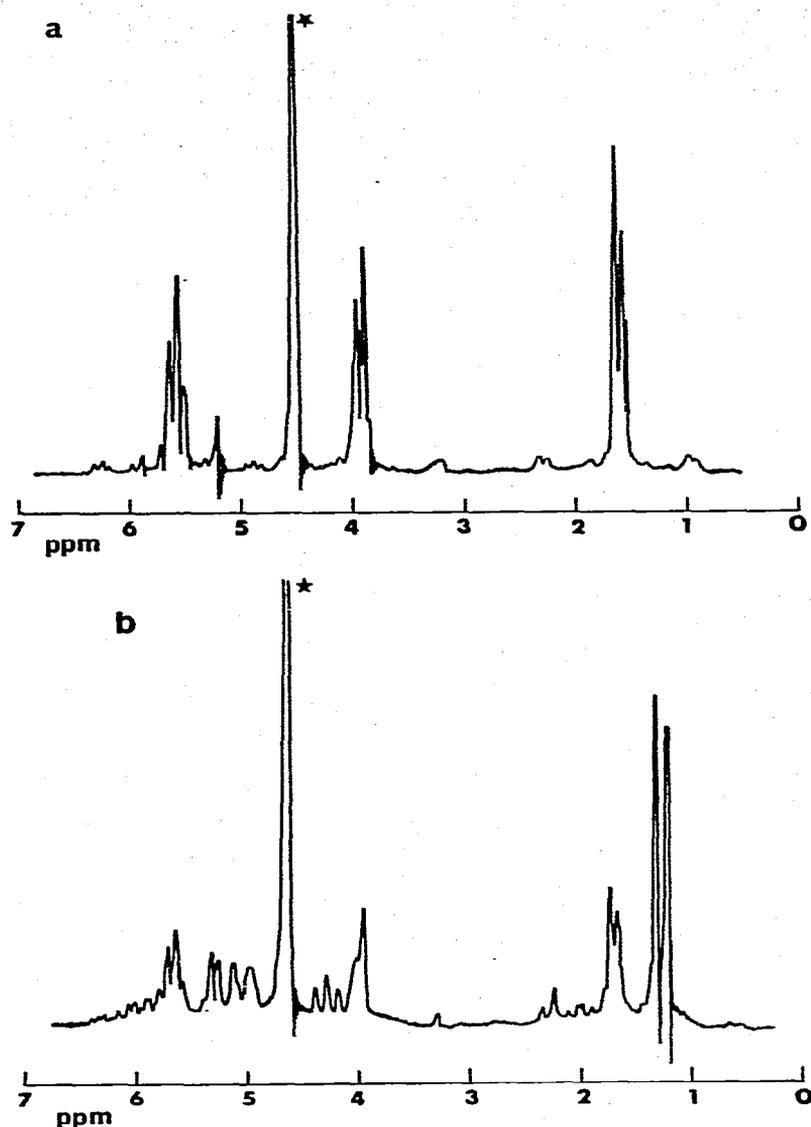


Fig. 3. Etude de la réaction entre  $K_2PtCl_4$  et le butène-2-ol. a) Spectre après 5 min. b) Spectre final. \* Signal du aux protons de  $D_2O$ .

La réaction évolue ainsi pendant plusieurs jours et le nombre de cristaux augmente lorsqu'on est en présence d'un excès important d'alcool (10 fois) par rapport au sel de platine et ceci jusqu'à décoloration totale de la solution. Lorsqu'on ne dispose pas d'un tel excès d'alcool, la solution reste colorée en jaune. Au bout d'une dizaine de jours, le spectre RMN est celui de la Fig. 3b. On constate alors que les deux alcools se retrouvent dans les proportions suivantes: 30 à 40% de butène-2-ol et 60 à 70% de butène-3-ol-2. On obtient sensiblement les mêmes proportions quel que soit le volume d'alcool de départ (Tableau 4).

On note aussi sur ce spectre un pic vers 2.1 ppm. Si l'on garde le mélange réactionnel plus longtemps, il y a formation de "noir de platine" et le spectre RMN du mélange n'est plus interprétable.

La solution aqueuse en fin de réaction (avant décomposition et formation de platine(0)) a été extraite par l'éther et la solution étherée a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatogramme obtenu comprend deux pics majeurs qui correspondent aux deux buténols étudiés. Quelques petits pics (~ 1%) ont également été observés.

Les divers spectres obtenus résultent essentiellement de la superposition des spectres RMN des deux alcools.

Le solide formé au cours de la réaction étant insoluble dans l'eau n'interfère pas avec le spectre observé. Ceci a été vérifié en comparant les spectres RMN d'un mélange avant et après filtration des cristaux.

#### *Interaction entre $K_2PtCl_4$ et le butène-3-ol-2*

La réaction décrite précédemment a été reprise avec le butène-3-ol-2 dans les mêmes conditions expérimentales.

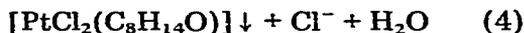
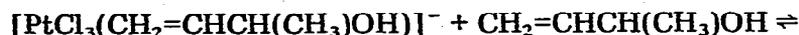
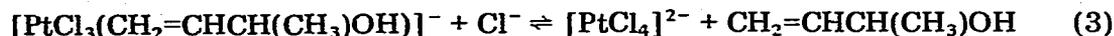
On observe la même évolution générale: le spectre RMN du produit de départ est essentiellement celui du butène-3-ol-2, la solution passe ensuite du jaune sans modifications importantes du spectre RMN, il se forme des cristaux blancs du complexe  $[PtCl_2(C_8H_{14}O)]$  et finalement on obtient un spectre RMN semblable au spectre final obtenu précédemment (Fig. 4a-b).

On constate encore la présence du pic vers 2.1 ppm et un certain élargissement des bases des pics, puis formation de "noir de platine".

Le pic observé vers 2.1 ppm pourrait être attribué à des protons d'un groupe alkyle en  $\alpha$  d'un carbonyle [13]. En effet, la formation de "noir de platine" indique qu'il y a eu réduction du platine(II) en platine(0) et l'alcool a donc très probablement été oxydé en cétone ou aldéhyde. Les sels de palladium peuvent oxyder l'éthylène en aldéhyde (Procédé Wacker) [14] et il est permis de penser que les sels de platine peuvent également réagir de cette manière.

#### *Mécanisme des réactions*

A partir des observations faites et décrites précédemment, nous pouvons décrire la réaction comme étant constituée des principaux équilibres suivants:



La première étape (éqn. 1) consiste en la formation du complexe de type  $\pi$  avec le butène-2-ol. Ce complexe est peu stable, comme nous l'avons vu précédemment. Le butène-2-ol utilisé était le produit commercial, qui est essentiellement sous forme d'isomère *trans* (la chromatographie en phase gazeuse de cet alcool ne nous révèle qu'un seul pic). Orchin et Joy [15] ont trouvé que les complexes avec des oléfines *trans* sont moins stables que les complexes avec des oléfines *cis*. L'isomérisation du butène-2-ol en butène-3-ol-2 abaisse l'interaction

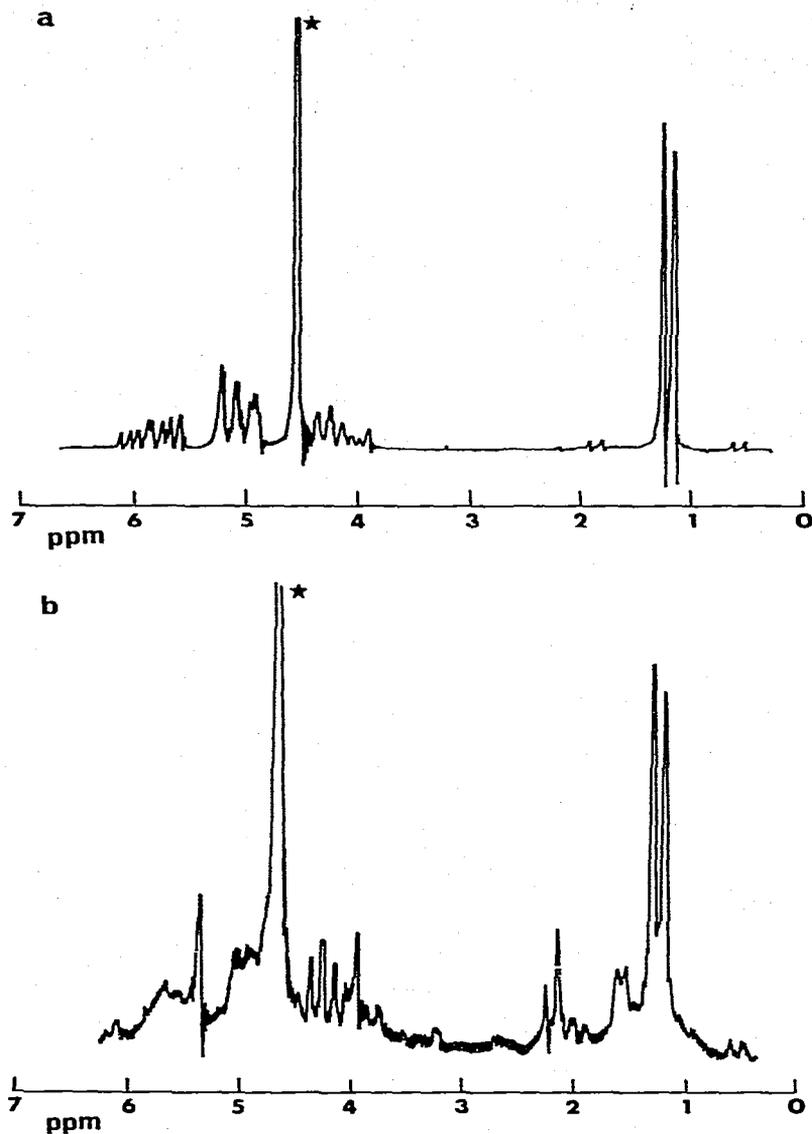


Fig. 4. Etude de la réaction entre  $K_2PtCl_4$  et le butène-3-ol-2. a) Spectre après 5 min. b) Spectre final.  
\* Signal du aux protons de  $D_2O$ .

stérique entre le groupe méthyle et l'atome de platine, et de ce fait, stabilise le complexe.

La deuxième étape (éqn. 2) de la réaction sera donc probablement l'isomérisation du butène-2-ol en butène-3-ol-2 dans le complexe.

Un mécanisme possible de cette réaction est représenté sur la Fig. 5. Allen et Théophanides [16] ont montré que le chlore en *trans* d'un ligand insaturé était très labile et facilement déplacé par une molécule d'eau et ceci même en présence d'un très grand excès d'ions chlorures. Dans ce mécanisme, nous avons fait intervenir le chlore en *trans* de l'insaturé étant donné que c'est l'atome

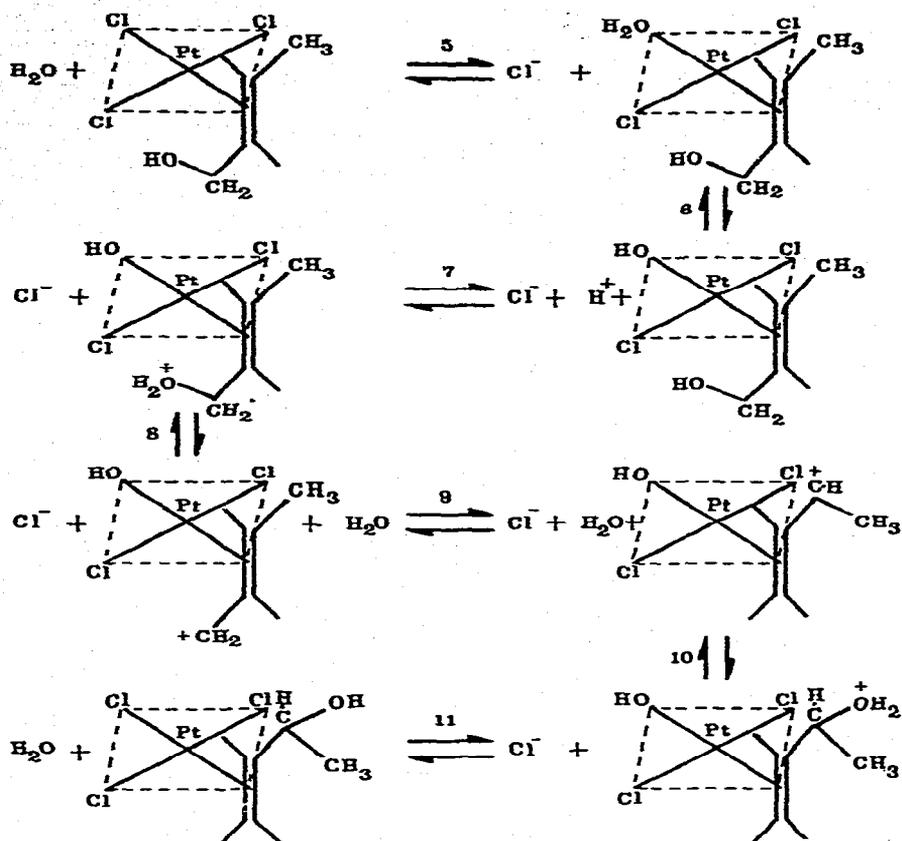


Fig. 5. Mécanisme d'isomérisation du butène-2-ol en butène-3-ol-2.

de chlore le plus labile. Si la substitution se faisait en *cis*, le résultat global serait le même étant donné que le chlore ne participera pas directement à la réaction d'isomérisation proprement dite.

La troisième étape de la réaction (éqn. 3) consisterait en la libération de l'oléfine isomérisée.

La quatrième étape (éqn. 4) consisterait en l'attaque par une molécule de l'alcool isomérisé du carbocation secondaire formé précédemment, élimination d'une molécule d'eau et formation du complexe avec l'éther.

Dans ce mécanisme, nous avons uniquement envisagé la formation de l'éther du butène-3-ol-2, étant donné que c'est le produit que nous avons détecté avec certitude. On peut évidemment utiliser le même mécanisme pour rendre compte de la formation éventuelle d'éthers du butène-2-ol seul ou du butène-2-ol et du butène-3-ol-2 (éther mixte).

Comme nous l'avons signalé Venanzi et Hartley [3] avaient étudié la constante de formation rattachée à l'équilibre (éqn. 1) sans détecter la présence de réactions parallèles d'isomérisation. Ce fait peut s'expliquer par le manque de sensibilité de la spectroscopie électronique pour distinguer entre les deux formes isomères du complexe  $[\text{PtCl}_3(\text{alcool insaturé})]^-$ .

L'isomérisation se fait dans le complexe et le platine est nécessaire à la réaction. En effet, l'alcool seul ne s'isomérisé pas dans des conditions aussi douces (température de la pièce, milieu neutre).

La libération de l'oléfine après isomérisation est possible, étant donné l'échange rapide qui est généralement observé pour les oléfines dans ce genre de complexes [17].

La formation de l'éther se fait également sur le complexe, et l'éther ainsi formé restera surtout coordonné au platine. En effet, lorsqu'on étudie la réaction directe entre le sel de platine et l'éther diallylique en proportions stoechiométriques, on constate que la réaction est presque quantitative. Ces éthers sont donc de bons agents complexants. De plus, le complexe avec l'éther est très stable en solution et les spectres RMN ne montrent pas de traces de décomposition comme nous le verrons plus loin.

Ce mécanisme et l'existence de deux types de cristaux du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$ , semblent indiquer la possibilité d'existence de plusieurs isomères ou (et) conformères de ce complexe. De plus les différentes conformations trouvées d'une part pour le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{all})]$  par étude de RMN [5] et d'autre part pour le complexe triclinique  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  par diffraction de rayons-X [12], nous ont incités à entreprendre l'étude de ces composés en solutions et ceci autant que possible dans les mêmes conditions par RMN.

#### Etude des complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{dioléfine})]$ en solution

Les spectres RMN sont du premier ordre et peuvent être entièrement analysés.

Les deux moitiés situées de part et d'autre de l'oxygène dans la partie organique du complexe sont équivalentes en RMN; une analyse d'une moitié est donc seulement requise. Les valeurs des déplacements chimiques pour les alcools et éther de départ et les complexes, sont données sur le Tableau 5.

Sur le spectre du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$ , on ne détecte pas de signaux

TABLEAU 5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (EN ppm) DES COMPLEXES *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{dioléfine})]$

Formule	R <sup>1</sup> (H <sup>1</sup> )	$\Delta\delta^1$	H <sup>2</sup>	$\Delta\delta^2$	H <sup>3</sup>	$\Delta\delta^3$	R <sup>4</sup> (H <sup>4</sup> )	$\Delta\delta^4$	H <sup>5</sup>	$\Delta\delta^5$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}^a$	5.05d		5.20d		5.90m		4.03d		4.03d	
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{O}^a$	5.08d		5.24d		5.90m		3.91d		3.91d	
		+0.03		+0.71		+0.12		+0.00		+0.13
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]^b$	5.05d		4.53d		5.78m		3.91d		3.78d	
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{O}^{a,d}$	5.14d		5.28d		5.87m		3.93d		3.93d	
		+0.32		+0.87		+0.24		+0.24		+0.37
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]^{c,d}$	4.82d		4.41d		5.63m		3.69d		3.56d	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}^a$	1.65d		5.6m		5.6m		3.99d		3.99d	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}^a$	4.99d		5.14d		5.85m		1.24d		4.20m	
		+0.08		+0.69		+0.05		-0.11		+0.13
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})]^b$	4.91d		4.45d		5.80m		1.35d		4.07m	

<sup>a</sup>Produit pur. <sup>b</sup>Solution saturée dans  $\text{CDCl}_3$  à 25°C. <sup>c</sup>Solution dans un mélange (1/1 v/v) de benzène/nitrobenzène à 110°C [5]. <sup>d</sup>Réf. 5.

des protons de l'éther du butène-2-ol ou de l'éther mixte du butène-3-ol-2. Ceci est très net dans la région comprise entre 1 et 2 ppm. Il n'y a aucun pic vers 1.7 ppm, position à laquelle on trouverait les signaux des groupes méthyles d'un éther symétrique ou mixte du butène-2-ol. Dans ce complexe on trouve donc exclusivement l'éther du butène-3-ol-2. L'étude cristallographique d'un type de cristaux nous avait montré que la molécule se trouve sous forme d'isomère *meso* et que la conformation est de type *bateau* [12].

En se basant sur les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage du ligand libre, les différents protons numérotés selon la Fig. 2, peuvent être identifiés sans ambiguïté dans le cas du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$ .

#### *Déplacements chimiques des protons éthyléniques*

On constate que les protons éthyléniques sont tous déplacés vers les champs forts dans les deux complexes. Les différences de déplacements chimiques  $\Delta\delta$  entre le ligand libre et le ligand complexé sont de 0.08 ppm pour  $\text{H}^1$ , 0.69 ppm pour  $\text{H}^2$  et 0.05 ppm pour  $\text{H}^3$  dans le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  et de 0.03 ppm pour  $\text{H}^1$ , 0.71 pour  $\text{H}^2$  et 0.12 ppm pour  $\text{H}^3$  dans le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$ .

Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues par Fritz et al. [9] pour des complexes de type  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{ol})]$ , celles obtenues par Lazzaroni et al. [18,19] pour des complexes du type *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{ol})(\text{py})]$ , (ol = oléfine, py = pyridine), et celles obtenues par Jones [5] pour le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$ , on constate que:

(i) dans la plupart des cas, les protons éthyléniques sont déplacés vers les champs forts (signe positif pour les valeurs  $\Delta\delta$  des différences des déplacements chimiques entre l'oléfine libre et l'oléfine complexée) dans le complexe.

(ii) la valeur numérique de la différence des déplacements chimiques est très variable selon la nature du complexe.

Braterman [20] a expliqué ce déplacement des protons éthyléniques vers les champs forts dans les complexes comme une conséquence du passage d'une hybridation  $sp^2$  pure pour les carbones de la double liaison (oléfine libre) à une hybridation présentant un certain caractère  $sp^3$  (complexe).

Fritz et al. [9] ont interprété ce déplacement en fonction de la distance platine-proton: plus la différence des déplacements chimiques est grande pour un proton donné, plus ce proton est éloigné du platine.

La diversité des valeurs obtenues ne permet pas, à notre sens, une interprétation aussi simple, étant donné que, dans une même série de composés [18] on constate à la fois des déplacements positifs et négatifs.

#### *Constantes de couplage des protons éthyléniques*

Les constantes de couplage et leurs variations, pour les protons éthyléniques des composés étudiés sont rassemblées sur le Tableau 6. Dans les deux complexes étudiés, on trouve que  $J(\text{H}^1-\text{H}^3) = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H}^2-\text{H}^3) = 14.4 \text{ Hz}$  dans le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  et  $J(\text{H}^1-\text{H}^3) = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H}^2-\text{H}^3) = 14.0 \text{ Hz}$  dans le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$ .

On constate que les constantes de couplage entre protons éthyléniques ( $J(\text{H}^1-\text{H}^3)$ ,  $J(\text{H}^2-\text{H}^3)$ ) sont toujours plus petites dans le complexe que dans le

TABLEAU 6

CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES COMPLEXES *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(dioléfine)]<sup>a</sup>  
 Constantes de couplage proton—proton

Formule	$J(H^1-H^3)$	$J(H^2-H^3)$	$J(H^3-H^4)$	$J(H^3-H^5)$	$J(H^4-H^5)$
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	9.0	15.0	5.0	5.0	
(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	10.0	16.0	6.0	6.0	
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	9.0	14.0		3.0	16.0
(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	10.5	17.0	5.5	5.5	
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O) <sup>b</sup>	9.3	14.8		2.5	16.5
CH <sub>2</sub> =CHCH(CH <sub>3</sub> )OH	10.0	15.0		4.0	7.5
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O)	8.7	14.4		3.1	5.6

Constantes de couplage platine—proton

Formule	$J(Pt-H^1)$	$J(Pt-H^2)$	$J(Pt-H^3)$	$J(Pt-H^4)$	$J(Pt-H^5)$
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	65.0	50.0	60.0	44.0	0.0
	66.0	50.0	58.0	40.0	0.0 <sup>b</sup>
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O)	66.4	52.0	60.0	9.3	

<sup>a</sup> Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. <sup>b</sup> Réf. 5.

ligand libre [5,9,18]. Ceci a été mis en corrélation avec une distorsion de l'éthylénique dans le complexe. En effet, ces constantes de couplage sont intermédiaires entre celles observées pour des protons sur deux carbones  $sp^2$  ( $J(H^2-H^3) \sim 15$  Hz) purs et celles observées pour des protons sur deux carbones voisins  $sp^3$  ( $J(H^2-H^3) \sim 9$  Hz) [13] purs.

On constate aussi que, dans la plupart des cas, il y a couplage entre les protons éthyléniques et le <sup>195</sup>Pt (abondance naturelle 34%,  $I \frac{1}{2}$ ). Les valeurs obtenues sont respectivement de  $J(Pt-H^1) = 66.4$  Hz,  $J(Pt-H^2) = 52.0$  Hz,  $J(Pt-H^3) = 60.0$  Hz dans le complexe [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)] et  $J(Pt-H^1) = 65.0$  Hz,  $J(Pt-H^2) = 50.0$  Hz,  $J(Pt-H^3) = 60.0$  Hz dans le complexe [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)].

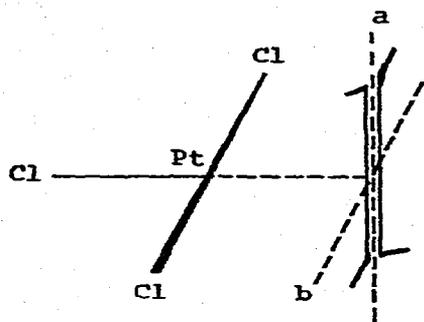
Ceci est une indication que ces molécules ont une configuration relativement figée, du moins en ce qui concerne la position de la double liaison par rapport au platine et qu'il n'y a pas d'échange rapide du ligand.

On constate que les constantes de couplage platine—proton sont dans l'ordre  $J(Pt-H^1) \sim J(Pt-H^3) > J(Pt-H^2)$  et ceci est également vrai pour les autres complexes [5,9,18].

Plusieurs auteurs [5,21,22] ont supposé que ces valeurs varient proportionnellement à la distance platine—proton. De cette relation, on déduit que les protons ne sont pas tous équidistants du platine dans ces complexes. Les protons H<sup>1</sup> et H<sup>3</sup> devraient donc être plus proches du platine que le proton H<sup>2</sup>. Ce résultat peut être obtenu en admettant que dans le complexe, l'oléfine a tourné autour des axes a et b sans se déformer (voir figure ci-dessous) [9] ou en admettant une distorsion de type  $sp^3$  des carbones des doubles liaisons. Il est probable que les différences sont dues à une superposition de ces deux effets.

#### Déplacements chimiques pour les protons non-éthyléniques

Si l'on considère les différences des déplacements chimiques pour les protons non-éthyléniques, on constate qu'il n'y a pas de variation bien systématique



d'un type de complexe à l'autre. Les valeurs trouvées pour le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  sont de:  $\Delta\delta_4 -0.11$  ppm,  $\Delta\delta_5 +0.13$  ppm et de  $\Delta\delta_4 0.00$  ppm,  $\Delta\delta_5 +0.13$  ppm pour le complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$ .

La même remarque tient pour les constantes de couplage entre ces protons et le  $^{195}\text{Pt}$ ; il n'est donc pas possible de tirer de règle générale quant à leurs variations.

A partir des données précédentes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes quant à la structure des deux complexes  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$  et  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  en solution.

(i) En solution comme à l'état solide, les deux double-liaisons forment un lien de même type que dans le sel de Zeise. En effet, les valeurs des constantes de couplage entre les protons éthyléniques et le platine sont très comparables à celles observées pour d'autres complexes  $\pi$  [5,9,18].

(ii) En solution, les deux complexes sont très stables, étant donné que le spectre RMN ne varie que très peu avec la température. Le spectre du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$  a été enregistré à  $110^\circ\text{C}$  [5],  $50$  et  $25^\circ\text{C}$ , et les spectres sont très semblables.

Le spectre du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  a été enregistré à  $50$ ,  $25$  et  $-50^\circ\text{C}$ , et les spectres obtenues sont très semblables. Ceci prouve également qu'il n'y a pas d'échange rapide du ligand.

La conformation du complexe  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  en solution est donc essentiellement la même qu'à l'état solide.

On ne peut pas distinguer les deux isomères *méso* I, forme *bateau*, et *méso* II, forme *chaise* possibles [12] par RMN étant donné la grande similitude des conformations en ce qui concerne la disposition relative des protons.

La solution peut donc comporter soit un mélange de ces deux isomères ou seulement l'un des deux pur.

On ne peut cependant pas avoir passage de l'un à l'autre, étant donné que cela supposerait une rupture de la liaison Pt—double-liaison ou alors une rotation des deux double-liaisons autour de l'axe platine—double-liaison, ce qui est très peu probable vu l'encombrement stérique de cette molécule.

Pour le composé  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$ , Jones [5] avait proposé la conformation *croisée* représentée sur la Figure 1a en se basant sur les arguments suivants.

(i) Le fort déplacement vers les champs élevés du proton  $\text{H}^2$  indiquait, selon lui, une proximité plus grande de ce proton du platine. Comme nous l'avons vu précédemment, il n'existe pas de relation simple entre le déplacement chimique et la distance proton—platine. Si toutefois l'on admet qu'une telle relation est

vérifiée pour ce complexe, une étude du modèle de Stuart des deux conformations (Figures 1a et b) montre que les distances Pt—H<sup>2</sup>, dans ces deux conformations, sont très proches.

(ii) Pour les protons H<sup>4</sup> et H<sup>5</sup>, on constate que l'un d'eux (H<sup>4</sup>) est couplé au platine et n'est pas couplé au proton H<sup>3</sup>; l'autre proton (H<sup>5</sup>) n'est pas couplé au platine mais est couplé au proton H<sup>3</sup>.

A partir de l'équation de Karplus [13]:  $J^3 = A + B \cos \Phi + C \cos 2 \Phi$  avec les coefficients trouvés pour les dérivés substitués de l'éthane, (A 4.22, B -0.5, C 4.5) Jones a calculé que les valeurs des constantes de couplage  $J(\text{H}^3\text{—H}^5)$  et  $J(\text{H}^3\text{—H}^4)$  sont respectivement de 0.7 et 2.2 Hz pour la conformation de la Figure 1a ( $\Phi$  50 et 70°), et de 2.2 et 8.2 Hz pour la conformation 1b ( $\Phi$  0 et 120°).

L'utilisation de l'équation de Karplus avec les constantes A, B, C, généralement utilisées pour l'éthane, nous semble peu appropriée pour ce type de complexes. Il serait plus juste de comparer les valeurs des constantes de couplage observées pour une série de complexes similaires.

Dans notre cas, on peut comparer les valeurs des constantes de couplage  $J(\text{H}^3\text{—H}^5)$  observées pour les deux complexes  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})]$  et  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$  qui sont respectivement 3.0 et 3.1 Hz. Nous constatons que ces deux valeurs sont identiques et que, par conséquent, les angles dièdres sont probablement très peu différents l'un de l'autre. Etant donnée la grande rigidité de la molécule  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})]$ , on peut admettre que ses conformations à l'état solide et en solution, diffèrent très peu l'une de l'autre. L'angle dièdre entre les protons H<sup>3</sup> et H<sup>5</sup> est estimé être de l'ordre de 23° dans le solide, ce qui est nettement différent de la valeur de 0° prévue par Jones [5] pour la conformation de la Figure 1b.

Un modèle moléculaire de Stuart de la forme *croisée* (Figure 1a) montre qu'il est impossible de rendre simultanément les deux double-liaisons perpendiculaires au plan de coordination sans distorsion importante de l'angle C—O—C.

Enfin, Pedone et al. [23] rejettent également la structure proposée par Jones sur la base des produits obtenus par réaction de ce complexe avec l'ion méthoxy et une amine optiquement active.

Il nous semble donc raisonnable de conclure que les deux composés adoptent la même conformation globale en ce qui a trait à la disposition de la double liaison par rapport au plan de coordination, et que la conformation générale est celle de la Figure 1b.

## Remerciements

Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada pour son appui financier et la compagnie Johnson Matthey et Mallory Canada pour le don du sel de platine.

## Bibliographie

- 1 F.R. Hartley, Chem. Rev., 69 (1969) 799.
- 2 R. Jones, Chem. Rev., 68 (1968) 785.
- 3 F.R. Hartley et L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. A, (1967) 330.
- 4 K.A. Jensen, Acta Chem. Scand., 7 (1953) 866.

- 5 R. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2477.
- 6 J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta A*, 25 (1969) 749.
- 7 J. Hubert, P.C. Kong, F.D. Rochon et T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1596.
- 8 D.B. Powell, J.G.V. Scott et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 327.
- 9 H.P. Fritz, K.E. Schwarzhan et D. Sellmann, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 551.
- 10 R.J. Goodfellow, P.L. Goggin et D.A. Duddell, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 504.
- 11 D.B. Powell et T.J. Leadham, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 337.
- 12 J. Hubert, A. Beauchamp et T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 604.
- 13 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971.
- 14 J. Schmidt, *Chem. Ind.*, (1962) 54.
- 15 M. Orchin et J.R. Joy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 319.
- 16 A.D. Allen et T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 290.
- 17 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 445.
- 18 R. Lazzaroni et C.A. Veracini, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 131.
- 19 R. Lazzaroni, P. Salvadori et P. Pino, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 233.
- 20 P.S. Braterman, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1085.
- 21 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4537.
- 22 B.F.G. Johnson, C.E. Holloway, G. Hulley et J. Lewis, *Chem. Commun.*, (1967) 1143.
- 23 E. Benedetti, A. De Renzi, A. Panunzi et C. Pedone, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 403.