

PHOTOCHEMIE DE COMPLEXES DU PLATINE(II) DU TYPE {PtCl₂(PYRIDINE)(L)}: MODIFICATION DE LA PHOTORÉACTIVITÉ DU LIGAND L PAR COORDINATION

RENÉ RUMIN et PIERRE COURTOT

Laboratoire de Photochimie, Chimie et Electrochimie Moléculaires de l'Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire associé au CNRS 322, 6 avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cédex (France)

(Reçu le 15 février 1982)

Résumé

L'étude du comportement photochimique de complexes du type {*trans*-PtCl₂(pyridine)(L)} (L ≡ *cis*- et *trans*-styryl-4 pyridines et *cis*- et *trans*-cinnamylamines) a été réalisée, dans le but d'examiner la modification de la réactivité du ligand L apportée par la coordination. La photoisomérisation *cis-trans* réversible de ce ligand est, sinon la seule, du moins la principale réaction observée chez ces complexes. Les rendements quantiques d'isomérisation ont été déterminés à plusieurs longueurs d'onde. Si, dans le cas où L ≡ styryl-4 pyridine, il est difficile de déterminer avec certitude quel est ou quels sont les états excités réactifs, lorsque L ≡ *trans*-cinnamylamine la forte variation du rendement quantique d'isomérisation en fonction de la longueur d'onde d'excitation implique l'intervention de plusieurs états excités non interconvertibles.

Summary

The photochemical behaviour of *trans*-{PtCl₂(pyridine)(L)} complexes (L ≡ *cis*- and *trans*-4-styryl pyridines and *cis*- and *trans*-cinnamylamines) was examined to study the modification of the ligand reactivity induced by coordination. These complexes undergo a reversible *cis-trans* isomerization of the ligand L as their only important photoreaction. Isomerization quantum yields were measured at several excitation wavelengths. With L ≡ 4-styryl pyridine it is difficult to determine the precise nature of the reactive excited state, but with L ≡ *trans*-cinnamylamine the marked dependence of the quantum yield on the excitation wavelength shows the occurrence of several non-interconvertible excited states.

1. Introduction

Nous avons entrepris l'étude du comportement photochimique de complexes plan-carrés du platine(II), essentiellement du type *cis*- ou *trans*-

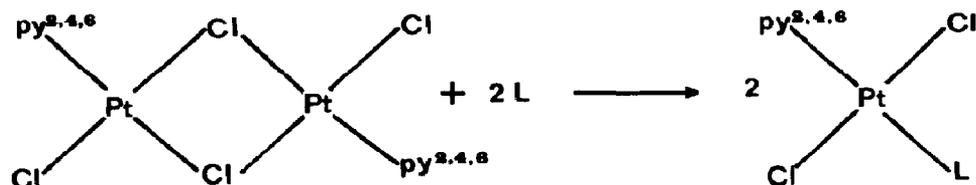
{PtCl₂(oléfine)(amine)}, en nous intéressant plus particulièrement à l'influence de la nature du solvant [1] et de la longueur d'onde d'irradiation [2]. Il était également intéressant de voir si le fait de coordiner des ligands organiques tels les oléfines à du platine, non directement mais par l'intermédiaire d'un hétéroatome (en l'occurrence un atome d'azote), était susceptible d'en modifier la photoréactivité. Nous avons choisi comme premier type de ligand les *cis*- et *trans*-styryl-4 pyridines (ou stilbazoles-4) dont le comportement photochimique a déjà été étudié, que ce soit à l'état libre [3] ou à l'état complexé avec différents métaux [4 - 7]. La double liaison centrale de ce ligand étant conjuguée avec le noyau pyridinique coordonné au platine par l'azote, nous avons choisi un autre type de ligand, la cinnamylamine (*cis* ou *trans*), pour lequel cette conjugaison n'existe plus.

Afin d'éviter des réactions d'isomérisation *cis-trans* du complexe lui-même, nous avons choisi comme deuxième ligand organique la triméthyl-2,4,6 pyridine (py^{2,4,6}). Les complexes étudiés sont donc les suivants: *trans*-{PtCl₂(py^{2,4,6})(L)}, avec L ≡ *cis*- ou *trans*-styryl-4 pyridine et *cis*- ou *trans*-cinnamylamine.

2. Résultats

2.1. Synthèse des complexes

Les ligands mis en oeuvre sont préparés selon les méthodes décrites dans la littérature. Les complexes sont alors synthétisés en faisant réagir le ligand sur le dimère aminé {Pt₂Cl₄(py^{2,4,6})₂} selon une méthode précédemment décrite par nous [8]:



L'encombrement stérique dû aux méthyles en *ortho* de la triméthyl-2,4,6 pyridine fait que l'on obtient uniquement les complexes de stéréochimie *trans*. Des détails complémentaires concernant la synthèse de ces composés sont donnés en Appendice A.

2.2. Spectres électroniques

Les Figs. 1 et 2 représentent les spectres d'absorption UV des *trans*- et *cis*-styryl-4 pyridines à l'état libre et à l'état complexé. La complexation entraîne un déplacement bathochrome de 21 à 22 nm (dans CHCl₃) ainsi qu'un effet hyperchrome de 28000 à 38500 pour le composé *trans* et de 10500 à 15000 pour le composé *cis*. Le complexe avec le stilbazole-4

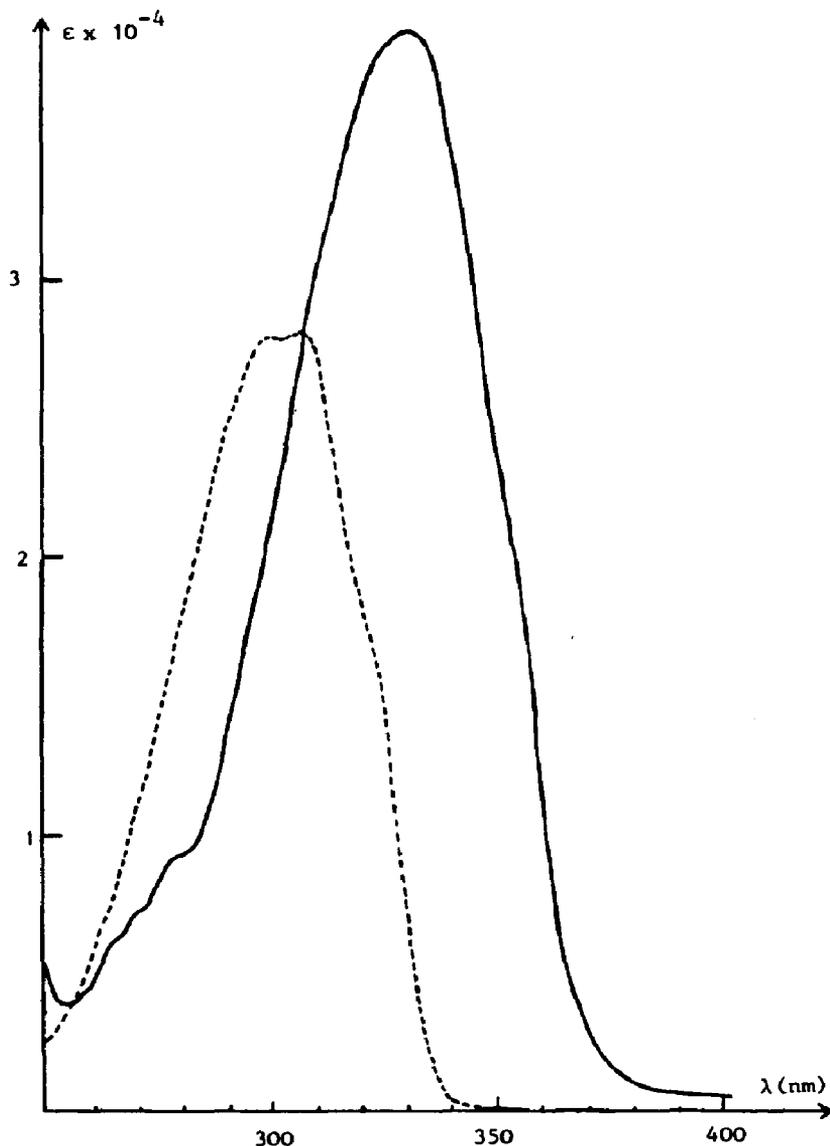


Fig. 1. Spectres d'absorption UV dans CHCl_3 , à la même concentration, des *trans*-stilbazole-4 (---) et *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans}\text{-stilbazole-4})\}$ (—).

présente un autre maximum d'absorption à 277 nm qui peut être attribué à l'autre ligand (triméthyl-2,4,6 pyridine).

Un effet de solvant a été réalisé sur le complexe $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans}\text{-stilbazole-4})\}$ (Fig. 3). Sur cette figure le spectre UV du *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^4)_2\}$ ($\text{py}^4 \equiv$ méthyl-4 pyridine) (dans CHCl_3) est également reproduit à titre de comparaison.

Dans le cas de la *trans*-cinnamylamine (Fig. 4), on observe seulement un faible effet bathochrome (2 nm), mais comme chez le complexe précé-

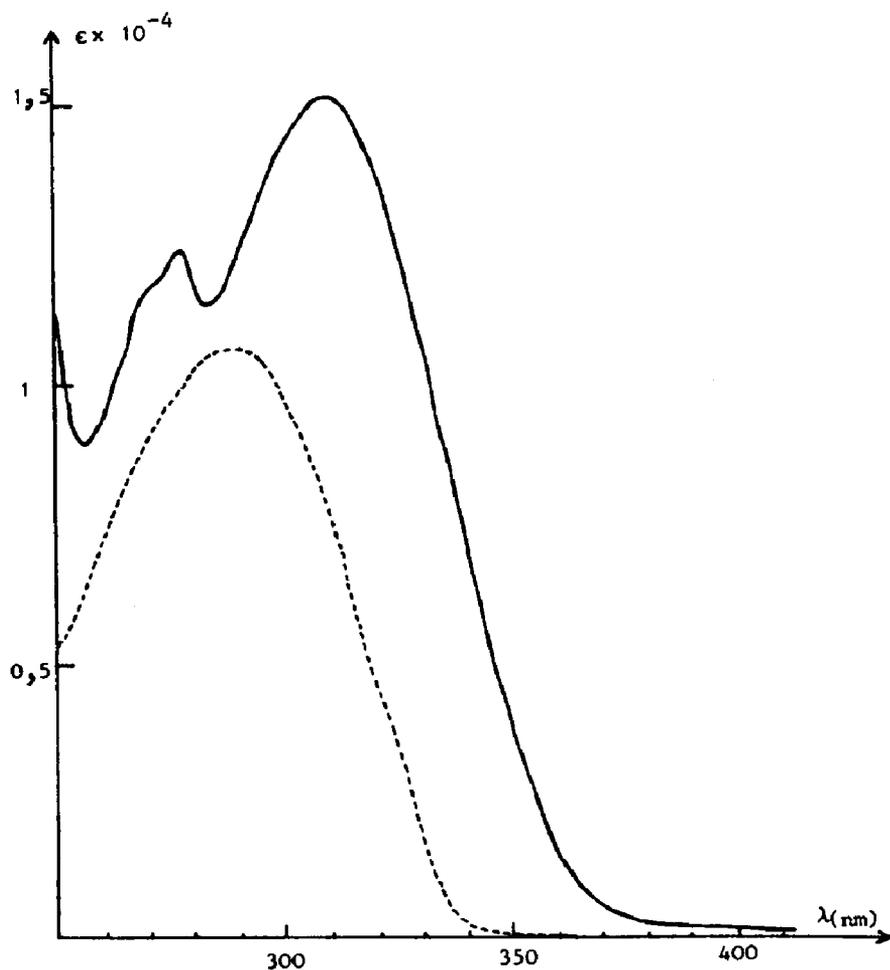


Fig. 2. Spectres d'absorption UV dans CHCl_3 , à la même concentration, des *cis*-stilbazole-4 (---) et *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{cis-stilbazole-4})\}$ (—).

dent le coefficient d'extinction moléculaire augmente très sensiblement (de 12000 à 22000). On observe de plus sur le spectre du complexe la présence de deux épaulements, vers 320 et 380 nm (dans CHCl_3). La Fig. 5 met en évidence la modification du spectre d'absorption en fonction de la nature du solvant, modification surtout sensible vers les grandes longueurs d'onde.

Aucune émission lumineuse n'a été décelée pour ces complexes, que ce soit à température ambiante ou en matrice rigide à 77 K[†].

[†]Ces mesures ont été effectuées par l'équipe du Professeur F. Scandola et du Dr. C. Bartocci (Ferrare, Italie), que nous remercions bien vivement, dans le cadre d'une collaboration sur programme.

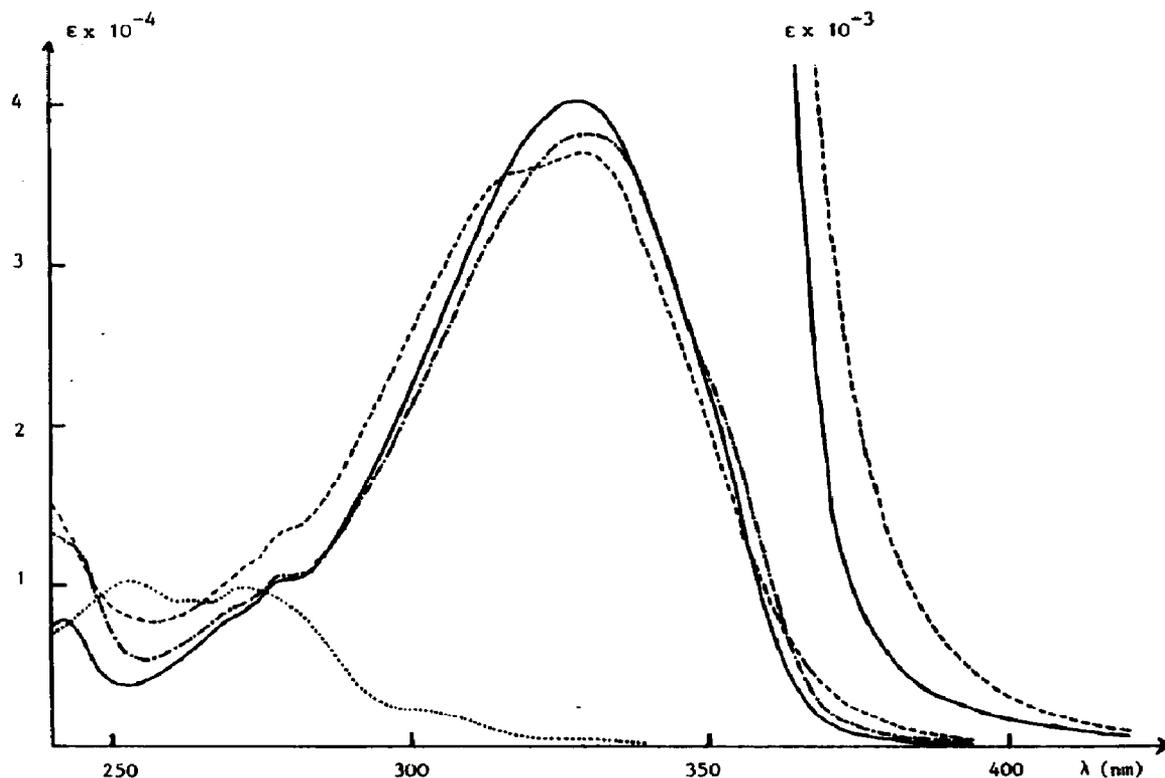


Fig. 3. Spectres d'absorption UV du $\text{trans-}\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans-stilbazole-4})\}$ dans CHCl_3 (— · —), dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CHCl}_3$ (95:5) (—) et dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (— — —), et du $\text{trans-}\{\text{PtCl}(\text{py}^4)_2\}$ (.....) à la même concentration.

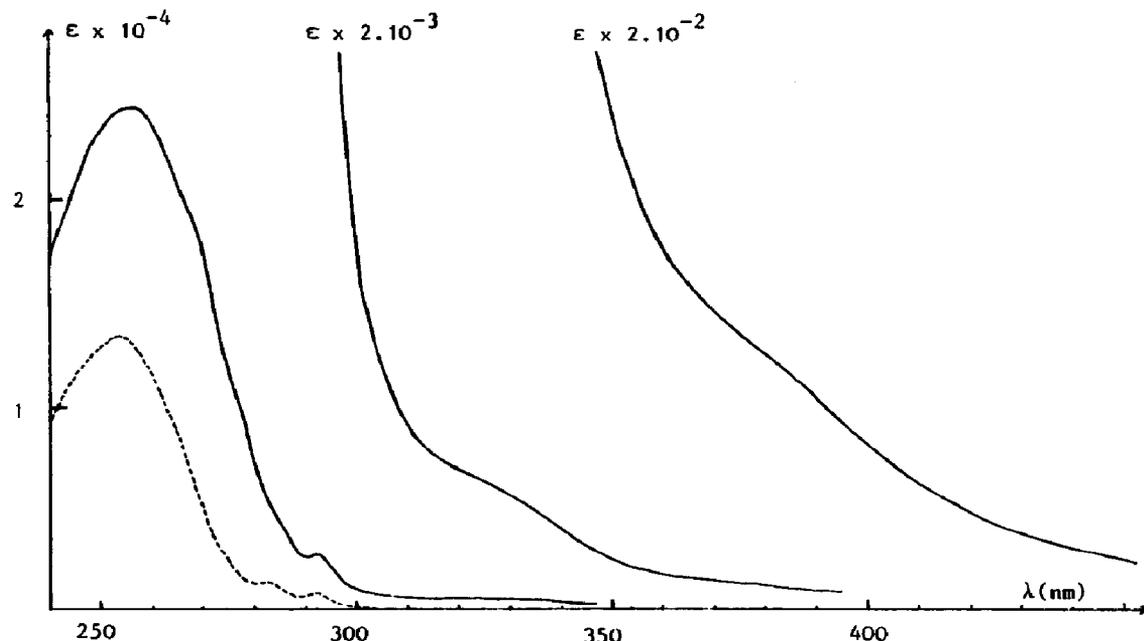


Fig. 4. Spectres d'absorption UV dans CHCl_3 , à la même concentration, des $\text{trans-cinnamylamine}$ (— — —) et $\text{trans-}\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans-cinnamylamine})\}$ (—).

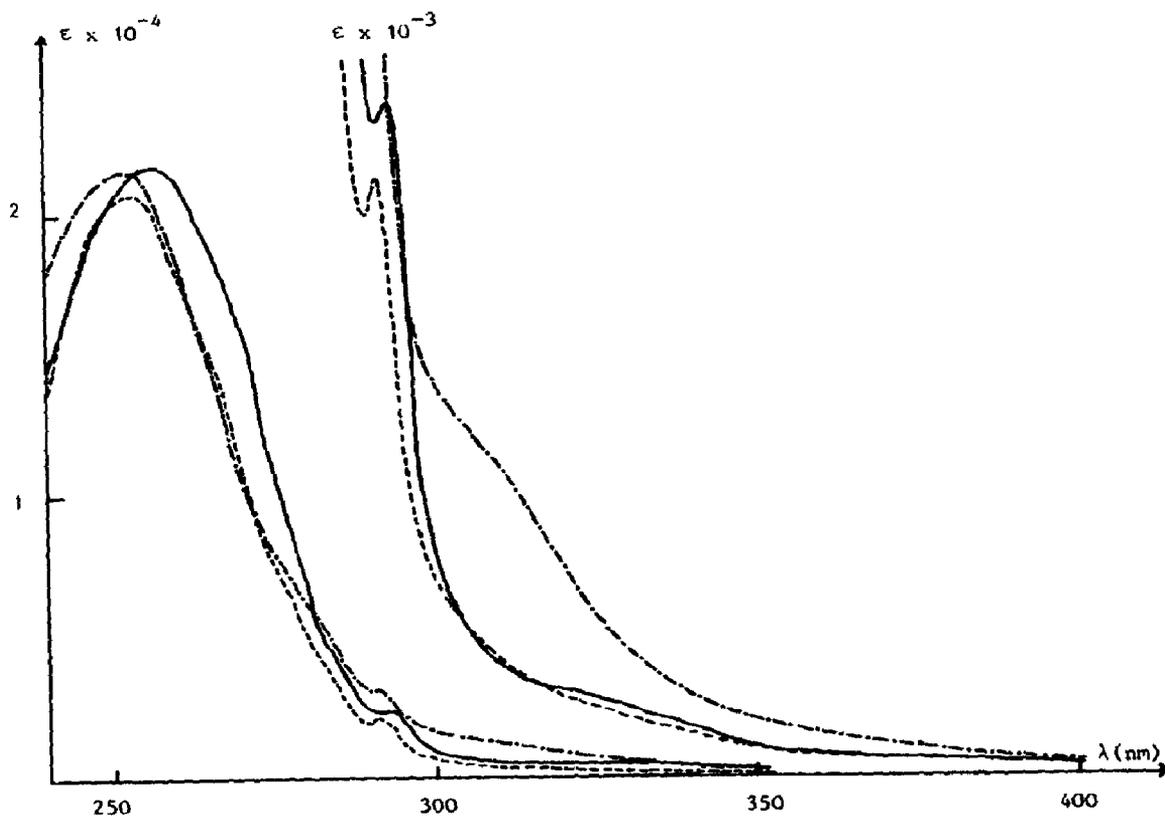
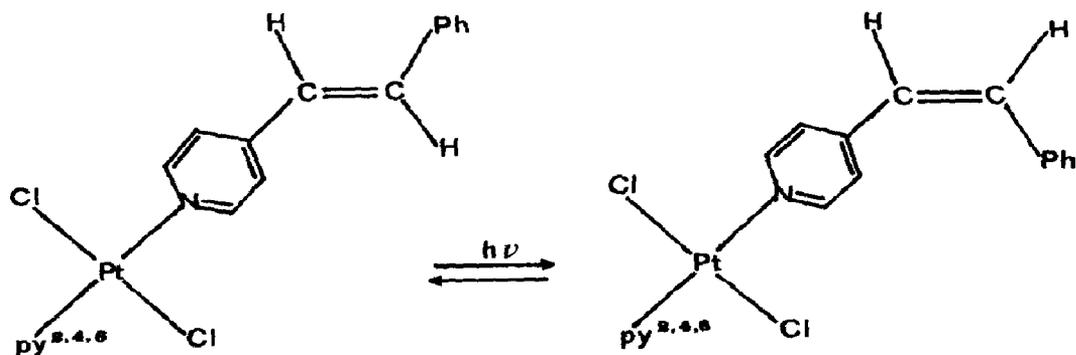


Fig. 5. Spectres UV du $\text{trans}\text{-}\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans}\text{-cinnamylamine})\}$ aux mêmes concentrations dans CHCl_3 (—), dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (---) et dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CHCl}_3$ (95:5) (-·-·-).

3. Photochimie

3.1. $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans}\text{-stilbazole-4})\}$ et $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{cis}\text{-stilbazole-4})\}$

La seule réaction observée chez ces complexes est une photoisomérisation *cis-trans* réversible du ligand stilbazole-4:



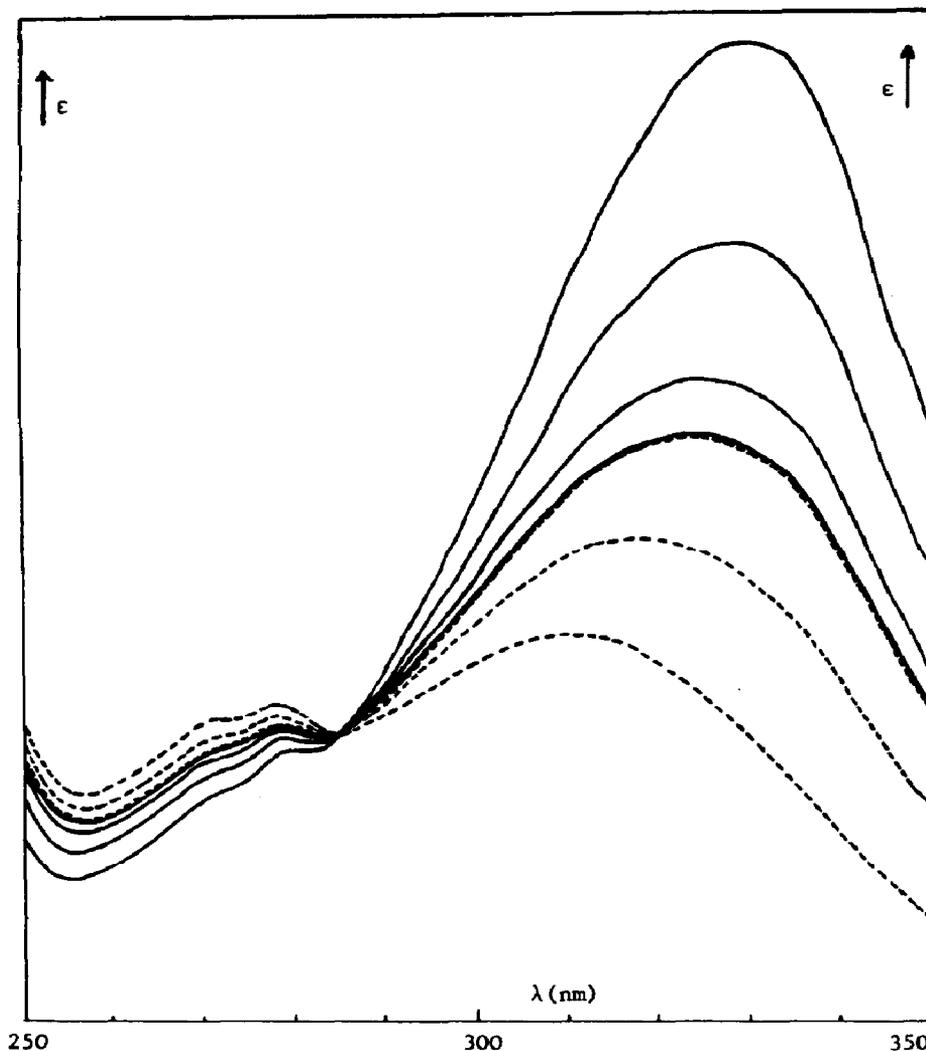


Fig. 6. Irradiations à 313 nm dans CHCl_3 , à la même concentration, des $\text{trans}\text{-}\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans}\text{-stilbazole-4})\}$ (—) et $\text{trans}\text{-}\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{cis}\text{-stilbazole-4})\}$ (---).

Ceci est confirmé par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par la présence en UV d'un point isobestique, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. La Fig. 6 représente une cinétique d'irradiation des deux complexes isomères réalisée à 313 nm. A chaque longueur d'onde utilisée, on obtient un équilibre photostationnaire (Tableau 1).

Les rendements quantiques d'isomérisation $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ ($\phi_{c \rightarrow t}$) et $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ ($\phi_{t \rightarrow c}$) ont été déterminés à ces diverses longueurs d'onde pour différentes concentrations initiales (Tableau 2).

Les dosages ont été effectués par UV, en utilisant la méthode par différence qui donne les résultats les plus précis pour des taux d'isomérisation

TABLEAU 1

Equilibre photostationnaire pour les *cis*- et *trans*-styryl-4 pyridines coordonnées, en fonction de la longueur d'onde

λ (nm)	Equilibre photostationnaire des stilbazoles-4	
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)
254	31	69
313	58	42
366	78	22
405	82	18
436	78	22

TABLEAU 2

Influence de la longueur d'onde et de la concentration initiale sur les rendements quantiques de photoisomérisation des styryl-4 pyridines coordonnées

λ (nm)	$\phi_{c \rightarrow t}$	$\phi_{t \rightarrow c}$	[M] (mol l ⁻¹)
254	0,17	0,13	5×10^{-4}
313	0,125	0,085	5×10^{-4}
313	0,12	0,085	5×10^{-3}
366	0,17	0,125	5×10^{-4}
366	0,17	0,12	5×10^{-3}
405	0,06	0,12	5×10^{-2}
436	0,025	0,05	1×10^{-1}
436	0,025	0,05	2×10^{-1}

TABLEAU 3

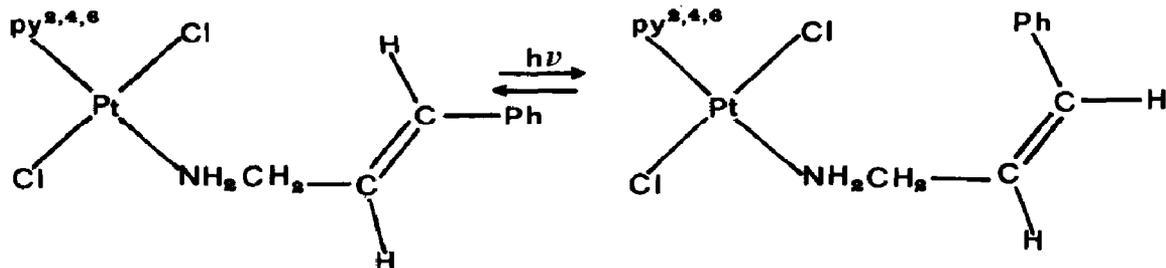
Influence de l'oxygène sur les rendements quantiques de photoisomérisation des styryl-4 pyridines coordonnées

Conditions opératoires	$\phi_{c \rightarrow t}$	$\phi_{t \rightarrow c}$
Sous barbotage N ₂	0,055	0,12
Sous barbotage O ₂	0,06	0,12
En solution dégazée sous 5×10^{-3} Torr (sept cycles)	0,06	0,125

faibles. Les mesures ont été contrôlées par RMN pour des taux d'isomérisation plus importants.

Afin de déterminer s'il y a une influence de l'oxygène, des essais ont été effectués sous barbotage d'oxygène et en solution dégazée, à 405 nm (Tableau 3).

3.2. $\{PtCl_2(py^{2,4,6})(trans\text{-cinnamylamine})\}$ et $\{PtCl_2(py^{2,4,6})(cis\text{-cinnamylamine})\}$



Pour le complexe avec la *trans*-cinnamylamine la seule réaction observée en début d'irradiation, à différentes longueurs d'onde, est une isomérisation *trans* → *cis* du ligand cinnamylamine. Ceci est confirmé par l'obtention en UV d'un point isobestique, ainsi que par RMN ^{13}C et 1H . Par contre, lors de l'irradiation du complexe avec la *cis*-cinnamylamine on n'obtient pas de point isobestique, bien que l'étude en RMN ^{13}C indique que la réaction essentielle est une isomérisation *cis* → *trans* du ligand. Les produits formés secondairement n'ont pas été identifiés.

Le rendement quantique d'isomérisation *trans* → *cis* de la cinnamylamine coordonnée a été déterminé à différentes longueurs d'onde (Tableau 4), les dosages étant effectués par UV (en utilisant la méthode par différence).

A 313 nm, la *trans*-cinnamylamine est isomérisée à environ 75%. A cette même longueur d'onde, le rendement quantique d'isomérisation *cis* → *trans* est de l'ordre de 0,05.

TABLEAU 4

Influence de la longueur d'onde sur le rendement quantique de photoisomérisation de la *trans*-cinnamylamine coordonnée

λ (nm)	$\phi_{t \rightarrow c}$	[M] (mol l^{-1})
254	0,13	10^{-4}
313	0,25	8×10^{-3}
366	0,38	3×10^{-2}
405	0,04	6×10^{-2}

4. Discussion

4.1. Complexes $\{PtCl_2(py^{2,4,6})(stilbazole-4)\}$

L'effet bathochrome résultant de la coordination du *trans*-stilbazole-4 au platine(II) est tout à fait comparable à celui indiqué par Wrighton *et al.* [6] dans le cas des complexes $\{XRe(CO)_3(stilbazole-4)_2\}$. Ces chercheurs

constatent en outre que ce même effet bathochrome est obtenu par protonation du ligand libre, et ils en concluent que l'état excité de plus basse énergie pour ces complexes du rhénium(I) est un état excité de type intraligand ($\pi-\pi^*$) légèrement perturbé. Dans le cas de ces complexes, l'effet hyperchrome provient de la présence de deux chromophores par atome de rhénium. Pour les complexes du platine(II), alors que l'on a un seul chromophore par atome de platine, l'effet hyperchrome intense (28000 à 38500) semble indiquer une perturbation nettement plus grande de l'état excité de type intraligand.

Dans le cas du complexe du tungstène(0) $\{W(CO)_4(\text{stilbazole-4})_2\}$ Pdungsap et Wrighton [7] obtiennent un spectre d'absorption différent: la transition $\pi-\pi^*$ du stilbazole-4 n'est pratiquement pas modifiée par complexation, mais il apparaît à plus grande longueur d'onde (vers 465 nm dans le benzène) une autre absorption attribuée à un transfert de charge métal \rightarrow ligand qui subit un effet hypsochrome en milieu plus polaire. Les transitions d-d se situeraient vers 400 nm pour ce complexe.

Whitten et ses collaborateurs [4] ont obtenu le même type de spectre d'absorption pour des complexes du ruthénium(II) $\{Ru(\text{bipyridine-2,2}')_2(\text{stilbazole-4})_2\}^{2+}$ et $\{Ru(\text{bipyridine-2,2}')_2(\text{stilbazole-4})Cl\}^+$ (transitions $\pi-\pi^*$ du stilbazole peu perturbées et apparition à plus grandes longueurs d'onde de bandes de transfert de charge ruthénium(II) \rightarrow stilbazole).

Dans le cas du complexe du tungstène(0) $\{W(CO)_5(\text{trans-stilbazole-4})\}$ [5], il apparaît que le plus bas état excité est de type d-d (bande centrée à 408 nm avec un coefficient d'extinction de 7865, très élevé pour ce type de transition). Ici encore, la transition $\pi-\pi^*$ du stilbazole est peu perturbée par complexation.

Tous ces chercheurs ont mesuré des rendements quantiques d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* (et parfois *cis* \rightarrow *trans*) du stilbazole coordonné, à différentes longueurs d'onde. Les principaux résultats figurent dans les Tableaux 5 et 6, dans lesquels nous avons également inclus les nôtres.

Dans presque tous les cas, on observe une dépendance entre les rendements quantiques et la longueur d'onde d'irradiation, mais on constate par contre que les résultats diffèrent énormément selon le complexe étudié: alors que Pdungsap et Wrighton [7] trouvent un état excité de transfert de charge métal \rightarrow stilbazole pratiquement inerte vis-à-vis de l'isomérisation (ainsi que vis-à-vis de la photosubstitution), par contre pour les complexes étudiés par Whitten et ses collaborateurs [4] cet état excité est très réactif, particulièrement vis-à-vis de l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans*. Cette réactivité est expliquée par le fait que le ligand se comporte comme un anion radical (le métal étant partiellement oxydé) qui subit alors une isomérisation préférentiellement dans le sens *cis* \rightarrow *trans*.

Le spectre UV du *trans*- $\{PtCl_2(\text{py}^4)_2\}$ (Fig. 3) n'indique pas la présence de bandes d'absorption intenses au-delà de 310 nm [9]; il en est d'ailleurs de même pour les complexes $\{PtCl_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\}$ [10]. L'absorption correspondant à une transition de type d-d est donc très faible chez ce composé; il doit en être de même pour le complexe avec le stilbazole-4. Il n'y a pas non

TABLEAU 5

Rendements quantiques d'isomérisation *trans* → *cis* du stilbazole-4 en fonction de la longueur d'onde pour différents complexes

Complexe	$\phi_{t \rightarrow c}$					Référence
	$\lambda = 436$ nm	$\lambda = 405$ nm	$\lambda = 366$ nm	$\lambda = 313$ nm	$\lambda = 254$ nm	
{W(CO) ₄ (<i>t</i> -4) ₂ }	0,001		0,02	0,1	0,05	[7]
{ClRe(CO) ₃ (<i>t</i> -4) ₂ }			0,54	0,49		[6]
{BrRe(CO) ₃ (<i>t</i> -4) ₂ }			0,51	0,64		[6]
{W(CO) ₅ (<i>t</i> -4)}	0,49		0,34	0,26	0,21	[5]
{ClRu(bpy) ₂ (<i>t</i> -4)} ⁺	0,035			0,09		[4]
{Ru(bpy) ₂ (<i>t</i> -4) ₂ } ²⁺	0,05		0,05	0,15		[4]
{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>t</i> -4)}	0,05	0,12	0,12	0,085	0,13	Ce travail
<i>t</i> -4 libre				0,38	0,39	[3, 6]

t-4 ≡ *trans*-stilbazole-4.

TABLEAU 6

Rendements quantiques d'isomérisation *cis* → *trans* du stilbazole-4 en fonction de la longueur d'onde pour différents complexes

Complexe	$\phi_{c \rightarrow t}$					Référence
	$\lambda = 436$ nm	$\lambda = 405$ nm	$\lambda = 366$ nm	$\lambda = 313$ nm	$\lambda = 254$ nm	
{ClRu(bpy) ₂ (<i>c</i> -4)} ⁺	0,665			0,123		[4]
{Ru(bpy) ₂ (<i>c</i> -4)} ²⁺	0,51		0,15	0,156		[4]
{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>c</i> -4)}	0,025	0,06	0,17	0,12	0,17	Ce travail

c-4 ≡ *cis*-stilbazole-4.

plus de bande intense de transfert de charge à grande longueur d'onde. Ceci peut expliquer pourquoi on n'observe pas de forte augmentation du rendement quantique d'isomérisation *cis* → *trans* lorsque l'on irradie à 436 nm, contrairement à ce qui est observé chez les complexes du ruthénium(II) [4].

Pour le complexe du platine(II) étudié, le rapport $\phi_{t \rightarrow c} / \phi_{c \rightarrow t}$ reste constant entre 405 et 436 nm, mais en passant de 366 à 405 nm $\phi_{c \rightarrow t}$ diminue considérablement, $\phi_{t \rightarrow c}$ restant le même.

On constate également que le rendement quantique d'isomérisation $\phi_{t \rightarrow c}$ est sensiblement le même à 254, 366 et 405 nm (ce qui est également le cas pour $\phi_{c \rightarrow t}$ à 254 et 366 nm), plus grand qu'à 313 nm. La valeur trouvée à 313 nm ($\phi_{t \rightarrow c} = 0,085$) est faible par rapport aux valeurs obtenues pour le ligand libre ($\phi_{t \rightarrow c} = 0,38$) et pour le complexe du rhénium(I) ($\phi_{t \rightarrow c} = 0,49$) [6]. Il est logique d'essayer de rapprocher nos résultats de ceux obtenus pour le complexe ayant le même type d'absorption en UV {ClRe(CO)₃(*trans*-stilbazole-4)₂} [6], mais les chercheurs n'ont déterminé que des rendements quantiques d'isomérisation *trans* → *cis* et à deux longueurs

d'onde seulement (313 et 366 nm), tout en indiquant que la réaction se produit également à 436 nm. Si l'on suppose que, pour les complexes du platine(II), c'est également l'état excité intraligand de type $\pi-\pi^*$ qui est responsable de l'isomérisation, pour expliquer les valeurs nettement plus faibles des rendements quantiques il faut envisager que la bande d'absorption UV du complexe platine(II)-stilbazole-4 centrée à 330 nm est due à la superposition de deux transitions: une du type intraligand $\pi-\pi^*$ et une seconde probablement du type transfert de charge qui ne donnerait pas de réaction d'isomérisation du ligand. Un effet de solvant réalisé sur le composé $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{trans-stilbazole-4})\}$ permet de mettre en évidence un léger dédoublement de la principale bande d'absorption en utilisant $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ comme solvant (Fig. 3), mais les modifications observées sur le spectre UV ne nous semblent pas suffisantes pour conclure avec certitude.

Aucune luminescence n'a été observée pour ces complexes du platine(II) avec le stilbazole-4, que ce soit à température ambiante ou à 77 K. Il en est d'ailleurs de même pour les composés du rhénium(I) et du tungstène(0). Il n'a pas non plus été possible de mettre en évidence l'existence d'intermédiaires réactionnels à courte durée de vie par photolyse à éclairs laser[†].

4.2. Complexes $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{cinnamylamine})\}$

Il n'y a à notre connaissance dans la littérature aucune étude concernant le comportement photochimique de ce type de complexe. La longueur d'onde du maximum d'absorption du ligand est peu modifiée par la coordination au platine (2 nm), mais on observe un fort effet hyperchrome (ϵ passe de 12000 à 22000), et il apparaît deux faibles épaulements à plus grandes longueurs d'onde.

Il n'est pas possible d'expliquer la forte variation du rendement quantique d'isomérisations *trans* \rightarrow *cis* en fonction de la longueur d'onde d'irradiation en faisant intervenir un seul état excité du complexe: une excitation de type intraligand pourrait être responsable de l'isomérisation à 254 nm ($\phi_{c \rightarrow t}^{254} = 0,13$) (bien que dans les mêmes conditions d'irradiation le ligand libre ne s'isomériser pas mais se décompose), mais à 313 nm, le rendement quantique $\phi_{t \rightarrow c}$ ayant pratiquement doublé, il faut faire intervenir un nouvel état excité qui pourrait correspondre à l'épaulement observé sur le spectre UV du complexe vers 320 nm (dans CHCl_3).

Le rendement quantique $\phi_{t \rightarrow c}$ augmentant encore considérablement à 366 nm ($\phi_{t \rightarrow c}^{366} = 0,38$) il est probable qu'un nouvel état excité réactif intervient. Il est intéressant de noter que l'on observe sur le spectre UV (dans CHCl_3) un faible épaulement vers 380 nm, qui pourrait correspondre à une transition électronique efficace vis-à-vis de l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*. Ces deux épaulements se retrouvent aux mêmes longueurs d'onde chez le complexe du platine(II) avec la *cis*-cinnamylamine, ce ligand absorbant lui-même à plus faible longueur d'onde que son isomère *trans*. Entre 366 et 405 nm, il y a une très forte diminution du rendement quantique d'isomérisation

[†] Voir la note sur p. 110.

($\phi_{t \rightarrow c}^{405} = 0,04$) indiquant qu'à cette longueur d'onde les photons ne sont sans doute plus assez énergétiques.

L'effet de solvant réalisé (Fig. 5) met en évidence des modifications sensibles du spectre UV, essentiellement vers les grandes longueurs d'onde. L'absence de bandes d'absorption bien nettes rend toutefois très difficile une attribution systématique.

Il est intéressant de remarquer que pour ce type de complexe, le site photoréactif du ligand n'étant pas conjugué avec l'ensemble de la molécule, une activation de ce site est donc nécessaire, aux longueurs d'onde où le ligand n'absorbe pas.

5. Conclusion

Les résultats obtenus lors de cette étude diffèrent sensiblement de ceux publiés par d'autres chercheurs sur des complexes avec d'autres métaux. Sur le spectre UV-visible de complexes du type $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{stilbazole-4})\}$ les autres bandes d'absorption sont masquées par la transition très intense $\pi-\pi^*$ liée à la présence du ligand stilbazole. Cette transition $\pi-\pi^*$ est cependant fortement perturbée par la proximité du platine(II). Il est donc difficile dans ce cas de déterminer avec certitude si un seul ou plusieurs états excités sont responsables de la photoisomérisation du ligand. Par contre, si le ligand est la *trans*-cinnamylamine, l'absorption principale est décalée vers les faibles longueurs d'onde et l'on voit apparaître des épaulements sur le spectre UV, épaulements dont la position varie avec la nature du solvant. Pour ce complexe, la forte variation du rendement quantique d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* en fonction de la longueur d'onde d'excitation implique l'intervention de plusieurs états excités entre lesquels il n'y a pas d'interconversion efficace.

Cette étude montre également que l'on peut, par complexation, rendre photoréactif un ligand à des longueurs d'onde où il n'absorbe pas la lumière à l'état libre.

Références

- 1 R. Rumin et P. Courtot, *J. Organomet. Chem.*, **169** (1979) 225.
- 2 R. Rumin et P. Courtot, *J. Organomet. Chem.*, **193** (1980) 407.
- 3 D. G. Whitten et M. T. McCall, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5097.
- 4 P. P. Zarnegar, C. R. Bock et D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4367.
- 5 M. S. Wrighton, G. S. Hammond et H. B. Gray, *Mol. Photochem.*, **5** (1973) 179.
- 6 M. S. Wrighton, D. L. Morse et L. Pdungsap, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2073.
- 7 L. Pdungsap et M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.*, **127** (1977) 337.
- 8 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J. P. Girault, *J. Organomet. Chem.*, **145** (1978) 343.
- 9 M. Textor et W. Ludwig, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 184.
- 10 D. A. Roberts, W. R. Mason et G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 789.

Appendice A

A.1. Synthèse des ligands

A.1.1. *Trans-styryl-4 pyridine*

Ce composé est obtenu par condensation de la méthyl-4 pyridine sur le benzaldéhyde [A1, A2]. Après recristallisation le composé est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant, CHCl_3).

A.1.2. *Cis-styryl-4 pyridine*

Par irradiation directe de la *trans*-styryl-4 pyridine dans du CHCl_3 , on obtient un mélange photostationnaire contenant environ 80% d'isomère *cis*. Ces deux isomères sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant, CHCl_3) [A3].

A.1.3. *Trans-cinnamylamine*

Ce composé a été préparé selon le mode opératoire décrit dans la littérature, à partir de l'aldéhyde *trans*-cinnamique, en passant par l'alcool [A4], le chlorure [A5], le phtalimide [A6] et le chlorhydrate d'amine correspondants.

A.1.4. *Cis-cinnamylamine*

L'aldéhyde phénylpropargylique [A7] est transformé en alcool puis en chlorure [A5], en phtalimide [A6] et en chlorhydrate d'amine correspondant, lequel est transformé en chlorhydrate de *cis*-cinnamylamine par hydrogénation catalytique partielle [A5]. Ce chlorhydrate est purifié par recristallisation dans l'isopropanol.

A.2. Synthèse des complexes

Les complexes du type *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{py}^{2,4,6})(\text{L})\}$ sont obtenus par coupure du dimère aminé $\{\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{py}^{2,4,6})_2\}$ [A8] en présence de deux équivalents du ligand L. Le dimère s'obtient aisément par photolyse du complexe $\{\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{py}^{2,4,6})\}$ [A9].

La réaction de coupure se fait en solution dans un mélange CH_3COCH_3 - CHCl_3 (ou chlorure de méthylène), ou dans l'un de ces solvants purs, sous agitation magnétique. Elle est totale en 4 h environ pour les stilbazoles-4 et en 45 min pour les cinnamylamines. Ces complexes sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant, CHCl_3). Ces composés sont sensibles à la lumière et doivent donc être manipulés à l'obscurité.

Les données pour les complexes sont rassemblées dans le Tableau A1.

A.3. Spectres

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans CDCl_3 sur des appareils JEOL C 60 HL et FX 100 par J. Y. Le Gall que nous remercions. Les déplacements chimiques sont donnés en δ ppm par référence au tétraméthyl silane. Les spectres UV sont enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 219.

TABLEAU A1

Tableau de données pour les complexes

<i>Trans</i> -{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>trans</i> -styryl-4 pyridine)}	
Spectre UV	$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 330 \text{ nm } (\epsilon = 38500)$
Spectre RMN	3 H (CH ₃ <i>para</i>) à 2,29 (singulet); 6 H (2 CH ₃ <i>ortho</i>) à 3,31 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 13 \text{ Hz}$); 2 H (H <i>mé</i> ta py ^{2,4,6}) à 6,72; 1 H (éthylénique) à 6,78 ($J_{\text{AB}} = 16 \text{ Hz}$); 8 H entre 7 et 7,5 (massif); 2 H (H <i>ortho</i> sur la pyridine du stilbazole) à 8,57 ($J = 6 \text{ Hz}$; $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 17 \text{ Hz}$)
Analyse (%)	Calculé: C, 44,37; H, 3,90; N, 4,93 Trouvé: C, 44,12; H, 4,11; N, 4,51
<i>Trans</i> -{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>cis</i> -styryl-4 pyridine)}	
Spectre UV	$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 310, 277 \text{ nm } (\epsilon = 15000, 12300)$
Spectre RMN	3 H (CH ₃ <i>para</i>) à 2,27 (singulet); 6 H (2 CH ₃ <i>ortho</i>) à 3,30 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 13 \text{ Hz}$); 1 H (éthylénique) à 6,27 ($J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$); 10 H entre 6,6 et 7,3 (massif); 2 H (H <i>ortho</i> sur la pyridine du stilbazole) à 8,52 ($J = 6 \text{ Hz}$; $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 17 \text{ Hz}$)
Analyse (%)	Calculé: C, 44,37; H, 3,90; N, 4,93 Trouvé: C, 43,55; H, 4,18; N, 4,70
<i>Trans</i> -{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>trans</i> -cinnamylamine)}	
Spectre UV	$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 256 \text{ nm } (\epsilon = 22000)$
Spectre RMN ¹ H	3 H (CH ₃ <i>para</i>) à 2,33 (singulet); 6 H (2 CH ₃ <i>ortho</i>) à 3,30 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 14 \text{ Hz}$); 2 H (CH ₂) à 3,75 (massif); 2 H (NH ₂) entre 2,9 et 4,5; 1 H (éthylénique) vers 6,45 (massif); 1 H (éthylénique) à 6,70 ($J_{\text{AB}} = 15 \text{ Hz}$); 2 H (H <i>mé</i> ta) à 6,90; 5 H (C ₆ H ₅) à 7,40 (massif)
Spectre RMN ¹³ C	20,5 (CH ₃ <i>para</i> py ^{2,4,6}); 27,05 (2 CH ₃ <i>ortho</i> py ^{2,4,6}) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 29 \text{ Hz}$); 48,5 (H ₂ N-CH ₂ -) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 16 \text{ Hz}$); 124,1 (C <i>mé</i> ta py ^{2,4,6}) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 29 \text{ Hz}$); 124,7 (H ₂ N-CH ₂ - $\overset{*}{\text{C}}\text{=C}\text{H}$) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 34 \text{ Hz}$); 126,6 (2 C, C ₆ H ₅); 128,2 (1 C, C ₆ H ₅); 128,6 (2 C, C ₆ H ₅); 134,5 ($=\overset{*}{\text{C}}\text{H}$); 136,1 (C quaternaire, C ₆ H ₅); 150,1 (C quaternaire, <i>para</i> py ^{2,4,6}); 160,3 (C quaternaire, <i>ortho</i> py ^{2,4,6})
Analyse (%)	Calculé: C, 39,24; H, 4,26; N, 5,38 Trouvé: C, 39,97; H, 4,53; N, 4,94
<i>Trans</i> -{PtCl ₂ (py ^{2,4,6})(<i>cis</i> -cinnamylamine)}	
Spectre UV	$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 244 \text{ nm } (\epsilon = 18600)$
Spectre RMN ¹ H	3 H (CH ₃ <i>para</i>) à 2,31 (singulet); 6 H (2 CH ₃ <i>ortho</i>) à 3,30 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) = 14 \text{ Hz}$); 2 H (CH ₂) à 3,75 (massif); 2 H (NH ₂) entre 2,8 et 4,4; 1 H (éthylénique) vers 6 (massif); 1 H (éthylénique) à 6,70 ($J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$); 2 H (H <i>mé</i> ta) à 6,90; 5 H (C ₆ H ₅) à 7,32
Spectre RMN ¹³ C	20,5 (CH ₃ <i>para</i> py ^{2,4,6}); 27,05 (2 CH ₃ <i>ortho</i> py ^{2,4,6}) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 29 \text{ Hz}$); 44,40 (H ₂ N-CH ₂ -) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 16 \text{ Hz}$); 124,1 (C <i>mé</i> ta py ^{2,4,6}) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 27 \text{ Hz}$); 126,6 (H ₂ N-CH ₂ - $\overset{*}{\text{C}}\text{=C}\text{H}$) ($J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 35 \text{ Hz}$); 127,6 (1 C, C ₆ H ₅); 128,5 (2 C, C ₆ H ₅); 128,7 (2 C, C ₆ H ₅); 132,7 ($=\overset{*}{\text{C}}\text{H}$); 135,9 (C quaternaire, C ₆ H ₅); 150,1 (C quaternaire, <i>para</i> py ^{2,4,6}); 160,3 (C quaternaire, <i>ortho</i> py ^{2,4,6})
Analyse (%)	Calculé: C, 39,24; H, 4,26; N, 5,38 Trouvé: C, 39,37; H, 4,72; N, 5,17

A.4. Rendements quantiques

Les rendements quantiques à 313, 366, 405 et 436 nm ont été déterminés à l'aide d'un monochromateur Bausch et Lomb haute intensité équipé d'une lampe à vapeur de mercure haute pression type HBO 200 W et d'un réseau à 1200 traits mm^{-1} donnant une bande passante de ± 5 nm. A 254 nm, une lampe à vapeur de mercure basse pression Hanau NK 4/4 a été utilisée. L'intensité lumineuse de la source d'irradiation est déterminée par actinométrie au ferrioxalate de potassium, le mode opératoire décrit [A10] ayant été légèrement modifié, de façon à se placer à pH 3,5, condition indispensable pour complexer quantitativement les ions ferreux [A11]. Pour les dosages en UV, la méthode par différence s'est avérée la plus précise: la solution à irradier est séparée en deux fractions placées dans des cellules en quartz dont l'une est placée sur le faisceau de référence du spectrophotomètre, l'autre étant irradiée pendant des intervalles de temps déterminés. La présence d'oxygène n'ayant pas d'influence sur le rendement quantique, il n'est pas nécessaire de dégazer les échantillons. En utilisant cette méthode, des taux de transformation n'excédant pas 5% donnent une précision suffisante, qui est de 10% environ. Le CHCl_3 (solvant utilisé) absorbant légèrement à 254 nm, nous nous sommes placés dans des conditions telles que le complexe absorbe au moins 100 fois plus de lumière que le solvant. Pour les dosages par RMN, la précision est moins bonne, d'autant plus qu'il faut atteindre des taux de transformation plus importants, mais les résultats obtenus par les deux méthodes sont toujours compatibles.

Références pour l'Appendice A

- A1 D. G. Whitten et M. T. McCall, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5097.
- A2 M. C. Chiang et W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, **10** (1945) 21.
- A3 G. Galliazzo, *Gazz. Chim. Ital.*, **95** (1965) 1322.
- A4 F. A. Hochstein et W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3484.
- A5 L. H. Klemm, R. A. Klemm, P. S. Santhanam et D. V. White, *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 2169.
- A6 W. G. Gensler et J. C. Rockett, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3262.
- A7 B. W. Howk et J. C. Sauer, *Org. Synth.*, **4** (1963) 801.
- A8 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J. P. Girault, *J. Organomet. Chem.*, **145** (1978) 343.
- A9 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organomet. Chem.*, **144** (1978) 357.
- A10 C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **235** (1956) 518.
- A11 J. Mahuteau, *Thèse de 3ème Cycle*, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 1971.