

ETUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DE COMPLEXES {PtCl₂(oléfine)(amine)}, INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OLEFINE ET DE LA CONFIGURATION DU COMPLEXE

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

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

(Reçu le 5 juillet 1977)

Summary

Irradiation of complexes {PtCl₂(olefine)(amine)} leads to the departure of the olefinic ligand forming a dimeric compound {PtCl₂(amine)}₂ which has a *trans* configuration. The same behaviour is observed at different irradiation wavelengths, with variation of the nature of the coordinated olefin and with a *cis* or *trans* configuration of the starting compound. Experimental results show that the primary photochemical reaction pathway arises probably via a ($d \rightarrow \pi^*$ C₂H₄) charge transfer excited state. A simultaneous *cis* → *trans* photoisomerization is observed in the case of the *cis* complexes.

Résumé

L'irradiation des complexes {PtCl₂(oléfine)(amine)} résulte en départ du ligand oléfinique et provoque la formation d'un composé dimère {Pt₂Cl₄(amine)₂} de configuration *trans*. Le même comportement a été observé: (1) par l'irradiation avec longueurs d'onde différentes; (2) en changeant la nature de l'oléfine coordonnée; (3) avec un composé de départ *cis* ou *trans*. Les résultats expérimentaux montrent que l'étape réactionnel primaire photochimique se produit probablement d'un passage par un état excité ($d \rightarrow \pi^*$ C₂H₄). Une photoisomérisation simultanée *cis* → *trans* a été observée dans le cas des complexes *cis*.

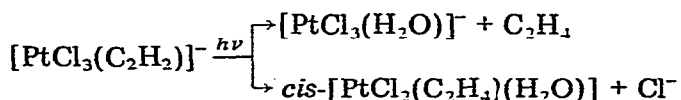
Introduction

Dans une communication préliminaire [1] nous donnions les premiers résultats obtenus sur la photochimie de quelques complexes du platine(II). Nous nous proposons d'exposer plus en détail les différents aspects de ces réactions photochimiques. Le but de cette étude était d'évaluer chez ces composés les différences existant entre réactivité à l'état fondamental et réactivité à l'état excité notam-

ment en ce qui concerne les réactions d'échange intermoléculaire. Ce comportement particulier de certains complexes oléfiniques du platine(II) porteurs de coordinats amines est caractérisé par l'échange, réalisé par voie thermique, des deux ligands organiques: soit l'oléfine, soit l'amine [2-6].

Ces réactions d'échange intermoléculaire n'ont été étudiées qu'à l'état fondamental, aussi avons nous entrepris l'examen systématique du comportement photochimique d'une série de complexes $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{amine})]$ afin de voir dans quelle mesure le passage par un état excité pouvait modifier le cours des réactions d'échange réalisées par voie thermique. Si à l'état fondamental, l'échange peut intervenir soit avec l'amine, soit avec l'éthylène, il nous a semblé intéressant de déterminer ce qu'il en était photochimiquement.

Il n'existe que peu d'études relatives au comportement photochimique de complexes du platine(II). Cependant, les travaux concernant la photoaquation du sel de Zeise [7] laissent prévoir un comportement différent de celui qui est observé à l'état fondamental. Les auteurs ont en effet montré que l'irradiation en solution aqueuse du sel de Zeise $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ provoquait la substitution par une molécule d'eau soit de la molécule d'éthylène soit de l'un des atomes de chlore situés en position *cis* par rapport à l'éthylène.



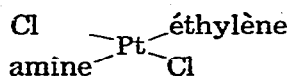
Ce type de photoaquation diffère donc de la réaction observée thermiquement et qui est contrôlée par "l'effet *trans*" [8]: substitution par une molécule d'eau, de l'atome de chlore situé en position *trans* par rapport à l'éthylène

Résultats et discussion

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement photochimique de complexes *trans* avec l'éthylène comme oléfine puis, afin de déterminer le mécanisme de la réaction photochimique observée, nous avons considéré d'une part le cas de complexes *trans* porteurs d'oléfines diversement substituées et d'autre part celui de complexes de configuration *cis*.

(1) Irradiation de complexes *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{amine})]$

Les complexes suivants (Ia-Ij), ont été synthétisés et leurs propriétés photochimiques examinées de façon systématique:



(I)

Ia, triméthyl-2,4,6 pyridine (Py-2,4,6); Ib, diméthyl-2,6 pyridine (Py-2,6); Ic, diméthyl-2,4 pyridine (Py-2,4); Id, méthyl-2 pyridine (Py-2); Ie, méthyl-3 pyridine (Py-3); If, méthyl-4 pyridine (Py-4); Ig, pyridine (Py); Ih, pipéridine; Ii, t-butylamine; Ij, p-méthoxyaniline

Les bandes d'absorption relevées dans le spectre UV de cette série de complexes (Fig. 1) peuvent être essentiellement attribuées à des transferts de charge $d \rightarrow \pi^*$ du métal vers l'éthylène d'une part [9] et vers le noyau pyridinique [10] d'autre part.

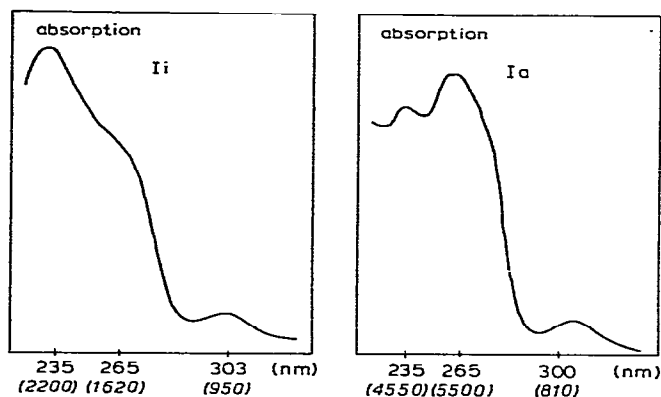


Fig. 1. Spectres d'absorption des complexes Ii et Ia en solution dans l'éthanol.

L'absorption observée ici vers 300 nm ne saurait être attribuée aux seules transitions $d-d$ car ceci n'est guère compatible avec la valeur élevée ($800-900 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) du coefficient d'extinction moléculaire, le coefficient d'extinction moléculaire pour de telles transitions étant généralement inférieur à $200 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [11]. Par ailleurs, la bande d'absorption située à 265 nm est plus intense dans le complexe Ia ($\epsilon 5500$) que dans le complexe Ii ($\epsilon 1620$). Cette différence est due à la présence du motif pyridinique dont l'absorption de type $\pi \rightarrow \pi^*$ se superpose aux bandes de transfert de charge.

Nous avons irradié au monochromateur à 366, 313 et 254 nm le complexe Ia en solution dans le chloroforme ou le diméthoxyéthane. Quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation utilisée, le résultat final est identique *: l'évolution du spectre d'absorption se traduit par la disparition progressive de la bande d'absorption située à 300 nm, avec une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 265 nm.

L'examen du spectre de RMN du complexe Ia (en solution dans le chloroforme deutérié) au cours de l'irradiation ** met en évidence la disparition progressive des signaux caractéristiques de l'éthylène coordiné ($\delta 4.80 \text{ ppm}$; $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}) 61 \text{ Hz}$) au profit du singulet de l'éthylène libre ($\delta 5.41 \text{ ppm}$). Il en est de même en ce qui concerne les complexes Ib, Ic, Id et Ii. Par contre, dans le cas des complexes tels que Ie, If ou Ig qui présentent un échange éthylène libre-éthylène coordiné, on observe dès le début de l'irradiation une coalescence des deux signaux correspondant à l'éthylène libre et à l'éthylène coordiné.

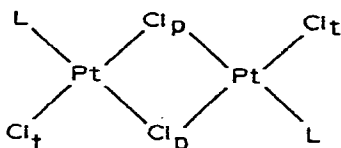
Dans les conditions d'irradiation employées, nous ne décelons qu'un seul produit ainsi que l'indiquent les spectres de RMN ^1H et ^{13}C et les résultats de chromatographie sur couche mince. Le produit d'irradiation est essentiellement caractérisé par l'absence d'éthylène coordiné, le spectre de RMN ne comporte que les protons du ligand amine (protons qui sont couplés avec l'isotope 195 du

* Il faut cependant noter que la réaction est beaucoup plus lente à 366 nm et ceci à cause de la faible valeur du coefficient d'extinction moléculaire.

** Un tel comportement n'est observé que si l'irradiation est effectuée sans barbotage d'azote en tube RMN (solution environ 0.2 M). Dans ce cas il reste dans la solution de l'éthylène libéré photochimiquement.

platine); ce dernier est donc coordonné à l'ion métallique. Dans le cas de complexes porteurs de pyridines méthylées en *ortho* il y a modification du déplacement chimique des méthyles (δ 3.18 \rightarrow 3.52 ppm).

Ces diverses caractéristiques associées aux résultats de spectrométrie de masse montrent que les produits issus de l'irradiation des complexes de la série I possèdent une formule dimère pontée du type $\{\text{PtCl}_2(\text{amine})\}_2$. Il reste à déterminer la configuration *cis* ou *trans* de ce composé dimère. Il est généralement admis que les composés dimères du platine(II) à ponts chlore n'existent que sous la configuration *trans* [12–15]. Par ailleurs l'examen des caractéristiques IR (notamment les vibrations $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$) d'une série de dimères $\{\text{PtCl}_2\text{L}\}_2$ de configuration *trans* où L est un ligand neutre [14] indique l'existence de trois vibrations $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$: l'une associée à l'atome de chlore terminal est située entre 365 et 340 cm^{-1} , les deux autres provenant des atomes de chlore en pont sont comprises dans les intervalles 335–310 cm^{-1} (Cl_p en *trans* de Cl_t) et 300–250 cm^{-1} (Cl_p en *trans* de L).



Ces trois types de bandes d'absorption sont présentes * dans le spectre IR (Tableau 1) des produits obtenus lors de l'irradiation des complexes *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{amine})\}$ ce qui constitue une bonne indication en faveur de la configuration *trans* pour ces composés dimères.

Ce comportement photochimique des complexes *trans* (rupture de la liaison platine-éthylène et formation de composé dimère ponté) est identique à celui qu'ont observé récemment et indépendamment de nous Orchin et Pesa [18] en irradiant le complexe *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{isoquinoléine})\}$. Le composé dimère avec la pipéridine avait déjà été isolé à partir d'une solution de complexe *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{pipéridine})\}$ laissée au repos pendant deux mois (sans précautions spéciales contre la lumière) [19]. Le dimère $\{\text{PtCl}_2(\text{pyridine})\}_2$ a également été obtenu dans des conditions analogues [20]. Il est probable qu'il s'agissait dans ces deux derniers cas de réactions photochimiques parasites plutôt que de réactions thermiques lentes, mais les auteurs n'avaient pas tiré de conclusions en ce sens.

(2) Influence de la nature de l'oléfine

Dans la mesure où l'irradiation de ce type de complexes se traduit par le départ de l'oléfine on peut se demander sous quelle forme ce ligand est expulsé et si en particulier il ne s'agit pas d'un état excité triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'oléfine, niveau qui serait attent par transfert d'énergie du complexe à l'état excité vers l'oléfine. (L'énergie de l'état singulet étant ici trop élevée pour que cette hypothèse puisse être prise en considération.)

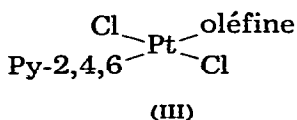
* En fait, au voisinage de ces bandes $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ nous observons l'existence d'absorptions parasites apparaissant sous forme d'épaulements. Ceci pourrait selon certains auteurs être attribué soit à l'isotope ^{37}Cl [16], soit à la déformation par rapport au plan du noyau ponté [17].

TABLEAU 1

BANDES D'ABSORPTION (cm^{-1} ; nujol) RELEVÉES ENTRE 400 et 250 cm^{-1} POUR LES PRODUITS IRRADIÉS

Composé	L	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_t)$	Cl_p en <i>trans</i> de Cl_t	Cl_p en <i>trans</i> de L
IIa	Py-2,4,6	360	317	290
IIb	Py-2,6	350	320	300
IIc	Py-2,4	350	312	290
IId	Py-2	349	322	303
IIe	Py-3	345	325	305
IIf	Py-4	345	315	280
IIg	Py	350	325	300
IIh	Pip.	348	325	303

Afin d'examiner cette éventualité du passage par l'état excité ($\pi \rightarrow \pi^*$)³ (qui devrait se traduire par une photoisomérisation autour de la double liaison) nous avons donc irradié des complexes porteurs d'oléfines substituées. Les complexes suivants ont été retenus:



oléfine = styrène (IIIa), diméthyl-3,3 butène-1 (IIIb), *trans*-phényl-1 propène (IIIc), *cis*-butène-2 (IIId), *trans*-butène-2 (IIIe)

Ces complexes irradiés en solution dans le chloroforme donnent la même réaction photochimique que le complexe éthylénique Ia correspondant: rupture de la liaison platine—oléfine et formation du dimère IIa.

L'irradiation étant suivie par RMN nous observons la rupture de la liaison platine—oléfine et l'apparition des signaux caractéristiques de l'oléfine libre. Cette dernière possède la même configuration que l'oléfine initiale. Elle est donc très probablement expulsée dans l'état fondamental.

L'irradiation simultanée de solutions équimoléculaires de ces complexes de la série III permet de mettre en évidence un ordre de photoréactivité qui est obtenu en évaluant la quantité de dimère formé dans chacune de ces solutions en fonction du temps (les courbes correspondantes sont données sur la Fig. 2).

Globalement, hormis le cas particulier du complexe avec l'éthylène, l'influence du degré de substitution de l'oléfine sur la vitesse de photodimérisation se répercute de manière identique sur la stabilité thermique.

En effet, la présence de substituants a notamment pour effet de diminuer l'efficacité de la liaison π en retour. De ce fait, les complexes oléfiniques du platine(II) sont thermiquement d'autant plus stables que l'oléfine est moins substituée [21].

Il en est de même en ce qui concerne la réactivité des complexes avec les deux isomères du butène; le complexe porteur de l'isomère *trans* est moins stable vis-à-vis de l'irradiation que son homologue avec la forme *cis*. Ceci est également en accord avec ce que l'on observe thermiquement: la constante de stabilité des complexes à oléfines *cis* est plus élevée que celle des complexes porteurs de l'oléfine *trans* correspondante [22].

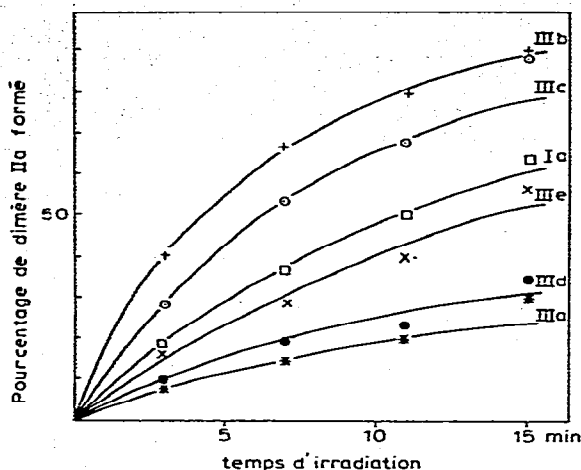
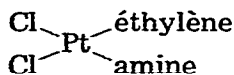


Fig. 2. Pourcentage de dimère IIIa formé en fonction du temps lors de l'irradiation (en tube RMN) de solutions 0.1 M des complexes III.

(3) Influence de la configuration du complexe

Afin de déterminer si la nature du ligand situé en *trans* de l'éthylène a une influence sur leur comportement photochimique, nous avons irradié les complexes IV ayant la configuration *cis*.



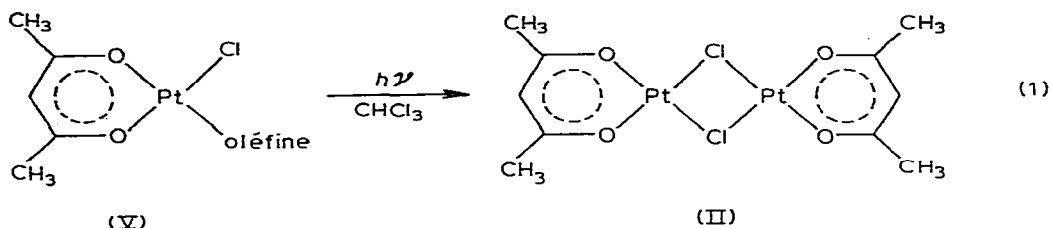
(IV)

amine = Py-2,4 (IVc), Py-2 (IVd), Py-3 (IVe), Py-4 (IVf), Py (IVg), pipéridine (IVh), *p*-méthoxyaniline (IVj)

De manière générale, ces complexes IV irradiés en solution dans le chloroforme présentent un comportement photochimique identique à celui des isomères *trans* correspondants: rupture de la liaisons platine—éthylène et formation d'un dimère de configuration *trans*. Cependant, l'examen du spectre de RMN d'une solution de complexe *cis* au cours de l'irradiation montre la présence simultanée du composé de départ, du dimère mais aussi de l'isomère *trans* correspondant*. Les deux isomères sont en effet faciles à distinguer en RMN, le déplacement chimique et la constante de couplage $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ de l'éthylène coordiné étant différents.

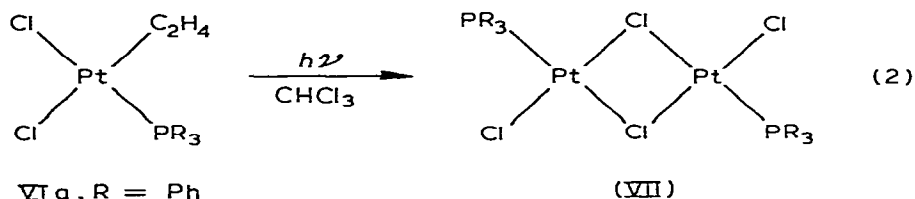
Ce comportement photochimique (rupture de la liaison platine—oléfine et formation de composé dimère) n'est pas spécifique aux complexes oléfiniques porteurs de coordinats amine car cette photodimérisation est également observée lors de l'irradiation de complexes chélatés avec l'acétylacétone. (éq. 1), ainsi que pour les complexes suivants porteurs de ligands phosphine (éq. 2). Il est à noter qu'en ce qui concerne cette dernière réaction les composés dimères III obtenus photochimiquement à partir des complexes *cis* $\{\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)\}$ possèdent

* Nous avons vérifié que dans les conditions opératoires utilisées, il n'y a pas d'isomérisation *cis* = *trans* d'origine thermique.



VI a , oléfine = C_2H_4

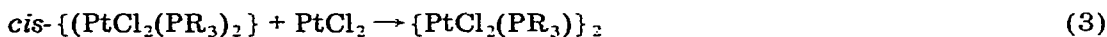
VI b , oléfine = $CH_3-C(OH)=CH-C(=O)-CH_3$



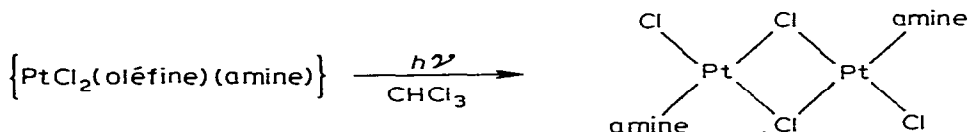
VI a , R = Ph

VI b , R = Et

des caractéristiques physiques (RMN, IR) analogues à celles des composés dimères $\{PtCl_2(PR_3)\}_2$, obtenus selon la réaction 3 [23]:



Dans les conditions d'irradiation employées, le composé dimère $\{PtCl_2(\text{amine})\}_2$ est le produit final obtenu par photolyse des complexes $\{PtCl_2(\text{oléfine})(\text{amine})\}$ quelle que soit la nature de l'oléfine et de l'amine ainsi que la configuration du complexe.



Le premier stade de cette réaction globale peut être interprété comme une photodissociation de la liaison platine—oléfine donnant naissance à un intermédiaire photochimique représenté par $\{PtCl_2(\text{amine})\}^*$. Dans les conditions de l'expérience (solvant, absence de nucléophiles) cet intermédiaire réagirait thermiquement pour donner l'espèce binucléaire.

Afin d'obtenir des éléments complémentaires concernant la nature du processus suivi, nous avons étudié l'influence de la concentration sur la vitesse de photodimérisation du complexe *trans*- $\{PtCl_2(C_2H_4)Py-4\}$ (If). Les résultats ainsi obtenus sont indiqués sur la Figure 3.

* Cet intermédiaire pourrait être soit tricoordiné, un site de coordination étant vacant, ou tétracoordiné (une molécule de solvant occupant la position laissée libre par le départ d'éthylène). Dans cette éventualité, l'existence d'un tel intermédiaire pouvait être mise en évidence par la modification de la vitesse de photodimérisation en présence de solvants tels que l'acétone, l'acétonitrile et le méthanol considérés comme des ligands potentiels (ce travail fait l'objet d'une publication ultérieure).

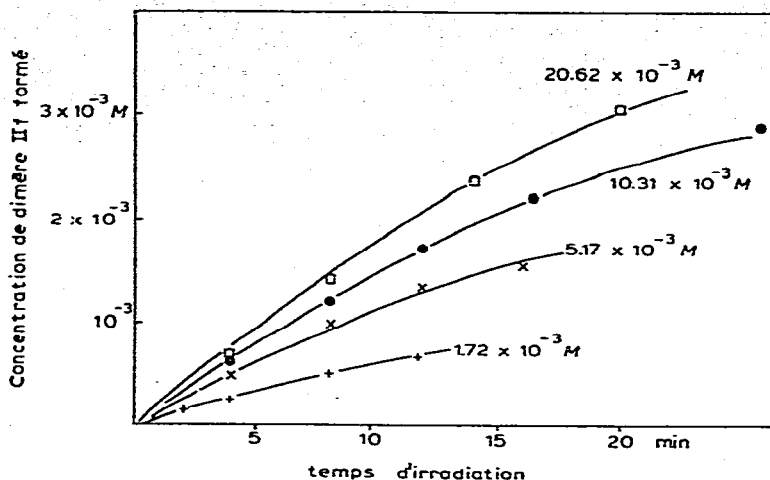
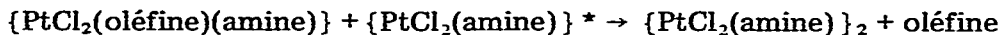
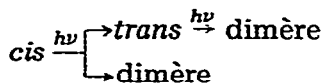


Fig. 3. Etude de l'influence de la concentration en complexe If sur la vitesse de formation du composé dimère III. (Les valeurs numériques indiquées sur les courbes correspondent aux concentrations initiales en complexe.)

L'analyse des résultats obtenus montre que la vitesse de photodimérisation du complexe If est d'autant plus élevée que sa concentration initiale est plus importante. Un tel comportement paraît compatible avec une réaction faisant intervenir l'intermédiaire excité et une molécule de complexe à l'état fondamental.



Lors de l'irradiation des complexes de configuration *cis*, nous avons mis en évidence l'existence d'une photodimérisation et d'une photoisomérisation en complexe *trans*. Afin de déterminer si ces deux réactions étaient soit simultanées:



soit successives:



nous avons réalisé une étude cinétique comparée de l'irradiation du complexe *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Py-4}\}$ (If) et du complexe *cis*- $\{\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Py-4}\}$ (IVf) à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux 2 et 3.

Globalement on constate que la vitesse de photodimérisation de l'isomère *cis* est plus élevée que celle de l'isomère *trans*. Ceci nous permet d'éliminer l'hypothèse de deux réactions successives: en effet, si tel était le cas, on devrait observer une photodimérisation moins rapide pour l'isomère *cis*.

Par ailleurs, au cours de l'irradiation de solutions du complexe *trans* If, réalisées à différentes concentrations, à température ambiante ou à -30°C , nous ne décelons pas d'isomère *cis* IVf (ce composé peut être détecté en RMN s'il est présent dans le mélange réactionnel à plus de 1%). S'il est logique de penser que

TABLEAU 2

CINETIQUE D'IRRADIATION DU COMPLEXE *trans*- $\{PtCl_2(C_2H_4)Py-4\}$ (If) ($\lambda > 300$ nm; CONCENTRATION INITIALE EN COMPLEXE If: 0.86×10^{-3} M)

Temps d'irradiation (min)	0	2	4	6	9	12	18
% complexe <i>trans</i>	100	83	69	56	42	30	13
% dimère ^a	0	17	31	44	58	70	87

^a Les réactions étant quantitatives les pourcentages indiqués correspondent aux rendements en dimère.

TABLEAU 3

CINETIQUE D'IRRADIATION DU COMPLEXE *cis*- $\{PtCl_2(C_2H_4)Py-4\}$ IVf ($\lambda > 300$ nm; CONCENTRATION INITIALE EN COMPLEXE IVf: 0.86×10^{-3} M).

Temps d'irradiation (min)	0	2	4	6	9	12
% complexe <i>cis</i>	100	66	48	31	14	5
% complexe <i>trans</i>	0	8	9	9	6	4
% dimère	0	26	43	60	81	91

la réaction de photodimérisation observée chez les complexes *cis* et *trans* provient du même intermédiaire (qui serait formé par rupture de la liaison platine—oléfine de ces complexes), on peut a priori envisager pour la réaction de photoisomérisation deux éventualités:

- soit une recombinaison de l'espèce tricoordinée ($PtCl_2Py-4$) avec l'éthylène
- soit l'intervention d'un intermédiaire excité de type pseudotétraédrique [24—26].

La première hypothèse paraît peu probable car on s'attendrait à observer également une isomérisation *trans* → *cis* (que nous n'avons pas décelée) mais nous ne disposons pas pour l'instant d'informations suffisantes pour donner une interprétation.

Conclusion

L'étude des réactions photochimiques des complexes $[PtCl_2(oléfine)L]$ ($L =$ amine, PR_3) permet de mettre en évidence un comportement différent de celui qui est observé thermiquement. La seule réaction photochimique primaire observée est une photodissociation de la liaison platine—oléfine. Dans les conditions de l'expérience (absence de nucléophiles, utilisation de solvants qui ne sont pas des ligands potentiels), le départ de l'oléfine hors de la sphère de coordination du métal provoque la formation d'un composé dimère $\{PtCl_2L\}_2$ de configuration *trans*.

En aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence le départ du ligand amine ou d'un atome de chlore. Un tel comportement est à rapprocher de celui que nous avons observé lors de l'irradiation des complexes *cis*- $\{PtCl_2(CO)(PR_3)\}$ *.

* L'irradiation en solution dans le chloroforme de ce type de complexes provoque le départ du ligand carbonyle et la formation du composé dimère $\{PtCl_2(PR_3)\}_2$. Il faut cependant noter que la réaction photochimique est beaucoup plus lente que dans le cas des complexes oléfiniques.

La généralité d'un tel phénomène est due probablement à la nature de la liaison platine—oléfine (liaison σ + liaison π en retour). Toutefois, l'irradiation de complexes *cis* à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm fait apparaître l'existence de deux réactions simultanées: d'une part une photodimérisation, d'autre part une photoisomérisation qui conduit à l'isomère *trans* (ce dernier étant ensuite dimérisé).

L'attribution proposée pour les bandes d'absorption observées dans le spectre UV des complexes $\{\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\}^-$ et *trans*- $\{\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$ [9] indique qu'à 254 nm l'absorption est due essentiellement à des transferts de charge $d \rightarrow \pi^*$ du métal vers l'oléfine; par contre, au delà de 280 nm, l'absorption peut être attribuée aussi bien à des transitions $d-d$ qu'à des transferts de charge $d \rightarrow \pi^*$ (plus précisément $5 d_{z^2} \rightarrow \pi^*$ (C_2H_4) ou à un transfert de charge du métal vers la pyridine ($5d \rightarrow \pi^*$ (Py) [10]).

Il est probable que la photodissociation de la liaison platine—oléfine qui conduirait à la formation de dimères $\{\text{PtCl}_2(\text{amine})\}_2$ est provoquée par l'irradiation dans les bandes d'absorption correspondant aux transitions $d \rightarrow \pi^*$ (transfert de charge du métal vers l'oléfine). Nous ne disposons cependant pas pour l'instant d'éléments suffisants pour pouvoir affirmer que la réaction de photodimérisation a lieu directement à partir de l'état excité $d \rightarrow \pi^*$ ou d'un état excité $d-d$ qui pourrait être atteint par conversion interne (cet état $d-d$ pourrait également être responsable de la réaction de photoisomérisation observée chez les complexes *cis*). Nous poursuivons actuellement l'étude du comportement photochimique de ces complexes oléfiniques du platine(II) afin d'obtenir d'autres renseignements sur la nature des états excités mis en jeu.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil JEOL C 60 HL dans le chloroforme deutérié. Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WH 90 du laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure par le Dr. J. Y. Lallemand que nous remercions. Les déplacements chimiques en δ ppm sont indiqués par rapport au TMS.

Les spectres IR sont enregistrés sur des spectromètres Perkin—Elmer 225 et Pye Unicam SP 2000, les composés étant en suspension dans le nujol.

Les spectres UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Leres—Spila.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de microanalyse du CNRS.

(A) Préparation des complexes *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{amine})]$

(1) *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{amine})]$. Les complexes Ia—Ij ont été préparés par action de l'amine correspondante sur le sel de Zeise [2,27].

(2) *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine substituée})(\text{triméthyl-2,4,6 pyridine})]$. La synthèse des complexes IIIb—IIIe a été réalisée suivant deux procédés différents.

La première méthode consiste à faire réagir deux équivalents de triméthyl-2,4,6 pyridine sur le dimère oléfinique $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})]_2$. Ce dernier composé est obtenu par une réaction d'échange analogue à celle décrite par Orchin et al. [28]: le composé dimère éthylénique $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})]_2$ (préparé selon la

méthode de Chatt et Searle [29]) en solution dans le chlorure de méthylène est agité pendant plusieurs jours en présence d'un excès d'oléfine; la substitution de l'éthylène par l'oléfine est suivie par chromatographie sur couche mince.

La deuxième méthode [30] consiste à faire réagir le composé dimère pyridinique IIa avec un excès d'oléfine dans le chlorure de méthylène.

Le complexe IIIa a été obtenu par substitution directe de l'éthylène par le styrène à partir du complexe Ia.

(3) *cis*-[PtCl₂(éthylène)amine]. Ces divers complexes IVc—Vj ont été préparés [30] par action de l'éthylène sur les composés dimères aminés correspondants obtenus par photolyse des complexes I.

(4) [PtCl(acac)(oléfine)]. Les complexes Va et Vb ont été préparés selon la méthode décrite par Lewis et al. [31,32].

(5) *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)(PR₃)]. La synthèse de ces complexes VIa et VIb consiste à faire réagir l'éthylène sur les composés dimères correspondants [PtCl₂(PR₃)₂] [23]. Ces derniers sont obtenus par chauffage des monomères *cis*-[PtCl₂(PR₃)₂] en présence de PtCl₂ dans le tétrachloroéthane.

(B) Photochimie

Dispositifs utilisés. (a) L'irradiation de ces complexes à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm a été effectuée à l'aide des deux dispositifs suivants: la solution (2.4×10^{-3} M de complexe dans CHCl₃) à irradier est placée

— soit dans une fiole plate en verre ou en pyrex, et irradiée avec un arc à vapeur de mercure (type Hanau TQ 150). Le refroidissement de l'ensemble du dispositif étant assuré par une circulation d'eau froide.

— soit dans un réacteur cylindrique muni d'un arc à vapeur de mercure haute pression (type Philips HPK 125 W) dont le refroidissement est assuré par une circulation d'eau froide dans une enveloppe à double paroi entourant le brûleur.

(b) Pour l'irradiation à 254 nm la solution (5.6×10^{-4} M dans 300 ml d'éther) est placée dans un tricol allongé et irradiée avec un arc à vapeur de mercure basse pression (type Hanau TNN 15/32) gainé de quartz et plongeant dans la solution par la tubulure centrale du tricol.

(c) Dans certains cas, l'irradiation a été réalisée directement en tube RMN de verre ou de quartz (concentration en complexe dans CDCl₃ 0.3 M).

(d) L'étude photochimique préliminaire a été effectuée avec un monochromateur à haute intensité "Bausch et Lomb". Le faisceau monochromatique converge sur la cuve de quartz contenant le composé à irradier et l'évolution de l'irradiation est suivie en enregistrant le spectre UV.

Mode opératoire. De manière générale, les irradiations ont été effectuées sur 100 mg de complexe en solution dans le chloroforme ou dans un mélange chloroforme/pentane. Après 20 min d'irradiation le solvant est évaporé sous pression réduite sans chauffer. L'examen du spectre de RMN du produit obtenu permet de savoir si la réaction a été complète. Dans l'éventualité où il reste du complexe de départ (spectre RMN comportant les signaux de l'éthylène coordonné) le mélange d'irradiation est repris avec un minimum de chloroforme. L'addition de pentane à cette solution provoque la formation d'un précipité orangé, le composé dimère. Celui-ci est récupéré par filtration ou centrifugation puis lavé à l'éther et au pentane. (L'évaporation du mélange de solvants chloroforme/pentane permet de récupérer le complexe de départ.)

Si l'irradiation est prolongée (au-delà de la disparition totale des signaux de l'éthylène coordonné), le spectre de RMN indique la présence de produits de décomposition. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer une chromatographie sur colonne (Florisil ou gel de silice) du produit d'irradiation obtenu. L'élution au chloroforme permet de récupérer le composé dimère à l'état pur.

Les composés dimères peuvent être obtenus avec un rendement quantitatif soit en irradiant dans un mélange chloroforme/pentane contenant juste assez de chloroforme pour dissoudre le complexe de départ (dans ce cas le dimère précipite et ne réagit pas photochimiquement, soit en arrêtant l'irradiation avant la disparition complète du complexe de départ (celui-ci étant soluble dans un mélange chloroforme/pentane est aisément séparé du dimère).

(C) Caractéristiques physiques des composés dimères

Di-μ-dichloro-af-dichlorobis(triméthyl-2,4,6 pyridine)diplatine(II) (IIa). UV: λ_{\max} (CHCl₃) 270 nm (12000). IR: ν (Pt-Cl) 360m, 335(ép), 317m, 290f. RMN ¹H: CH₃(ortho) (δ 3.52, J (¹⁹⁵Pt-H) 16 Hz); CH₃(para) (δ 2.36); 2 H(méta) (δ 6.92). RMN ¹³C: (découplage total) CH₃(para) (δ 21.0); CH₃(ortho) (δ 28.2, J (¹⁹⁵Pt-¹³C) 29 Hz); C(méta) (δ 124.6, J (¹⁹⁵Pt-¹³C) 37 Hz); C(para) (δ 151.6); C(ortho) (δ 161.2). Masse: M^+ 774; les amas isotopiques (dus à la présence des isotopes du platine et du chlore) sont centrés aux valeurs m/e suivantes: 736, 700, 603, 628, 579, 543, 508, 470, 435, 351, 314, 121.

Di-μ-chloro-af-dichloro-bis(diméthyl-2,6 pyridine)diplatine(II) (IIb). RMN ¹H: CH₃(ortho) (δ 3.62, J (¹⁹⁵Pt-H): 15 Hz). IR: 350F, 320m, 300m, 275f. Analyse: Tr.: C, 22.92; Cl, 18.99; Pt, 52.03. C₁₄H₂₂Cl₄N₂Pt₂ calc: C, 22.53; Cl, 19.00; Pt, 52.28%.

Di-μ-chloro-af-dichlorobis(diméthyl-2,4 pyridine)diplatine(II) (IIc). RMN ¹H: CH₃(ortho) (δ 3.28, J (¹⁹⁵Pt-H) 12 Hz); CH₃(para) (δ 2.40). IR: 350F, 312m, 290 m, Analyse: Tr.: C, 23.19; Cl, 18.86; Pt, 51.36. C₁₄H₂₂Cl₄N₂Pt₂ calc.; C, 22.53; Cl, 19.00; Pt, 52.28%.

Di-μ-chloro-af-dichlorobis(méthyl-2 pyridine)diplatine(II) (IId). RMN ¹H: CH₃(ortho) (δ 3.38, J (¹⁹⁵Pt-H) 14 Hz). IR: 349F, 322m, 303m.

Di-μ-chloro-af-dichlorobis(méthyl-3 pyridine)diplatine(II) (IIe). RMN ¹H: CH₃(méta) (δ 2.40). IR: 345F, 325m, 305(ép).

Di-μ-chloro-af-dichlorobis(méthyl-4 pyridine)diplatine(II) (IIf). RMN ¹H: CH₃(para) (δ 2.44). IR: 345F, 315F, 280m. Analyse: Tr.: C, 20.69; Cl, 20.25. C₁₂H₁₈Cl₄N₂Pt₂ calcd.: C, 20.25; Cl, 19.74%.

Di-μ-chloro-af-dichlorobis(t-butylamine)diplatine(II) (IIi). Analyse: Tr: C, 14.12; Cl, 21.14; Pt, 56.98. C₈H₂₂Cl₄N₂Pt₂ calc.: C, 14.21; Cl, 20.97; Pt, 57.70%.

Di-μ-chlorobis(pentanedionato-2,4)diplatine(II) (IIk). IR: 228m, 320F, 435f, 478m, 648m, 664m, 710f, 785F, 935m, 1020F, 1198m, 1235f, 1280m, 1370TF, 1550TF.

Remerciements

Nous remercions bien vivement le Professeur J.C. Chottard et le Dr. D. Mansuy (Laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris) pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 P. Courtot, A. Peron, R. Rumin, D. Mansuy et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C59.
- 2 P.D. Kaplan, P. Schmidt, A. Brause et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 85.
- 3 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4537.
- 4 T. Weil, L. Spaulding et M. Orchin, *J. Coord. Chem.*, 1 (1971) 25.
- 5 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C39.
- 6 J.C. Chottard, D. Mansuy et J.F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C19.
- 7 P. Natarajan et A.W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1971) 5599.
- 8 F. Basolo et R.G. Pearson, *Substitution reactions of square planar complexes dans "Mechanism of inorganic reactions, IIe Ed., John Wiley and Sons, New-York, 1967.*
- 9 R.G. Denning, F.R. Hartley et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1322.
- 10 M.A. Meester, D.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 14 (1975) 33.
- 11 C.K. Jorgensen, *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- 12 S.F. Watkins, *J. Chem. Soc., A*, (1970), 168.
- 13 R.J. Goodfellow et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, (1965) 7533.
- 14 D.M. Adams et P.J. Chandler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 69.
- 15 M.J. Taylor, A.L. Odell et H.A. Raethel, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1855.
- 16 D.M. Adams et P.J. Chandler, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 588.
- 17 R.J. Goodfellow, P.L. Goggin et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1897.
- 18 F. Pesa et M. Orchin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 994.
- 19 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2787.
- 20 A. Allen et P. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 1551.
- 21 J.S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1042.
- 22 J.R. Roy et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 310.
- 23 M. Rycheck et M. Orchin, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 199.
- 24 V. Balzani et V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination compounds*, Academic Press, New-York, Londres, 1970.
- 25 E.L. Poplin, Ph.D., University of Arkansas, *Diss. Abstr. Int. B*, 36 (1975) 2798.
- 26 Sok Hwah Goh et Chup Yew Mok, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 531.
- 27 P. Schmidt et M. Orchin, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1260.
- 28 A.R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2661.
- 29 J. Chatt et M.L. Searle, *Inorg. Synth.*, 5, (1957) 210.
- 30 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, résultats non publiés.
- 31 C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1653.
- 32 D. Gibson, C. Oldham et J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 72.