

## Preliminary communication

---

### MISE EN EVIDENCE DE COMPLEXES DIPLATINIQUES INSTABLES POSSEDANT UN SEUL PONT CHLORE

R. PICHON, R. RUMIN\* et J.Y. SALAÜN

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

(Reçu le 26 octobre 1984)

#### Summary

Opening of the chloro-bridged diplatonic complex [ {PtCl<sub>2</sub>(2,4,6-trimethylpyridine)}<sub>2</sub> ] by substituted pyrazines has allowed us to detect for the first time the existence of singly chloro-bridged diplatonic species. The formation of such compounds involves rapid attack of the first pyrazine molecule on the starting complex.

---

Les réactions de coupure de complexes diplatiniques à ponts halogène [ {PtX<sub>2</sub>L }<sub>2</sub> ] par des ligands variés sont bien connues [1,2] et présentent un intérêt synthétique considérable dans la mesure où elles permettent d'accéder à des complexes mixtes [PtX<sub>2</sub>LL']. L'équation de vitesse pour l'attaque nucléophile est analogue à celle des réactions de substitution des complexes monomères plan-carrés du platine(II) [3,4] et la configuration des produits obtenus dépend essentiellement de la nature du ligand L. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux réactions de complexes du type [ {PtCl<sub>2</sub>(amine)}<sub>2</sub> ] [5,6] et tout récemment à leur coupure par des ligands mono- ou bidentates utilisés dans des conditions non stoechiométriques [7].

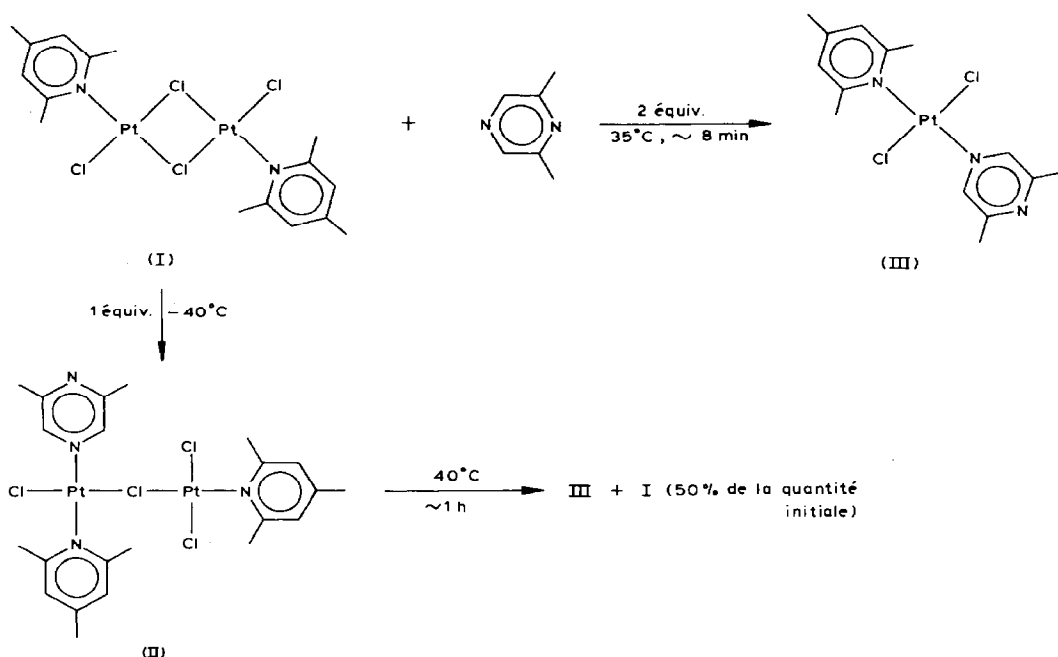
Dans ce travail, nous donnons les premiers résultats obtenus par action de pyrazines substituées sur le complexe diplatiniq[ue [ {PtCl<sub>2</sub>(triméthyl-2,4,6 pyridine)}<sub>2</sub> ]].

#### Résultats et discussion

*Réaction avec la diméthyl-2,6 pyrazine.* Les principaux résultats sont rassemblés dans le Schéma 1.

---

\*A qui adresser toute correspondance.



SCHEMA 1

A température ambiante, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , en présence de deux équivalents de diméthyl-2,6 pyrazine, on observe la formation rapide du complexe monomère III attendu, qui est identifié par RMN, IR et spectrométrie de masse. L'attaque se fait au niveau de l'azote non encombré en *ortho* de la diméthyl-2,6 pyrazine, et la présence de triméthyl-2,4,6 pyridine sur le complexe I entraîne une configuration *trans* pour le produit d'ouverture [5]. Les principales caractéristiques de III sont les suivantes: masse  $M^+$ : = 495 (amas isotopique entre 492 et 499; IR:  $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$   $352\text{ cm}^{-1}$ ; RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm) TMS):  $1\text{CH}_3$  à 2.35 (en 4 sur la pyridine);  $2\text{CH}_3$  à 2.58 (en 2 et 6 sur la pyrazine);  $2\text{CH}_3$  à 3.38 (en 2 et 6 sur la pyridine),  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  14 Hz; 2 H à 6.98 (en 3 et 5 sur la pyridine); 2 H à 8.65 (en 3 et 5 sur la pyrazine),  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  35 Hz.

L'étude cinétique de la réaction en présence d'un seul équivalent de diméthyl-2,6 pyrazine a pu être suivie par RMN, en solution dans  $\text{CDCl}_3$  (ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), à différentes températures\*. La Fig. 1 représente une étude réalisée à  $-40^\circ\text{C}$ . On observe l'apparition rapide d'un composé original, auquel nous attribuons la formule II, d'après l'examen de ses caractéristiques RMN. Celles-ci sont les suivantes ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm) TMS): pour la diméthyl-2,6 pyrazine:  $2\text{CH}_3$  à 2.66 (singulet) et 2H en 3 et 5 à 8.73 (singulet + satellites,  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  34 Hz); pour les triméthyl-2,4,6 pyridines:  $1\text{CH}_3$  en 4 à 2.31 et  $1\text{CH}_3$  en 4 à 2.38 (singulet large);  $2\text{CH}_3$  en 2 et 6 à 3.02 (singulet + satellites,  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  14 Hz);  $2\text{CH}_3$  en 2 et 6 à 3.48 (singulet + satellites,  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  13 Hz); 2H en 3 et 5 à 6.86 et 2H en 3 et 5 à 6.98. L'étude cinétique RMN a pu être réalisée par intégration du signal à 3.02 ppm par rapport à l'ensemble des signaux

\*Tous les spectres ont été enregistrés sur un appareil de type JEOL FX 100 à transformée de Fourier.

situés vers 7 ppm, avec contrôle possible par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilisé en référence interne et par l'ensemble des signaux compris entre 3.1 et 3.6 ppm. De plus, les hydrogènes en 3 et 5 de la diméthyl-2,6 pyrazine sont suffisamment distincts dans le cas du ligand libre et des composés II et III pour permettre un dosage précis dans cette région spectrale. Le complexe I a déjà été décrit [8], il présente des signaux en RMN ( $\delta$ (ppm) TMS,  $\text{CDCl}_3$ ), à 2.36 ( $\text{CH}_3$  en 4); 3.52 ( $\text{CH}_3$  en 2 et 6) et 6.92 (2H en 3 et 5).

Au début de la réaction, le complexe monomère III n'existe pas en solution. La vitesse de disparition du composé de départ I est élevée en début de cinétique, mais il ne nous a pas été possible de la suivre avec assez de précision tout au long de la réaction. Si l'on poursuit cette réaction à  $+40^\circ\text{C}$ , le complexe monoponté II disparaît totalement en une heure et le mélange réactionnel est alors uniquement constitué du monomère III et du complexe de départ I (dont on retrouve 50% de la quantité initiale).

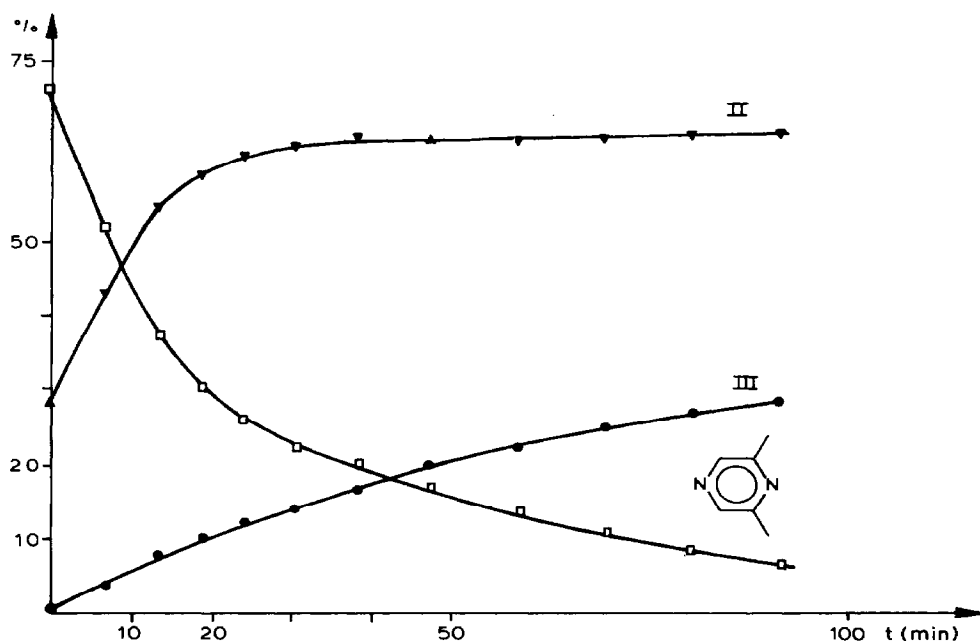


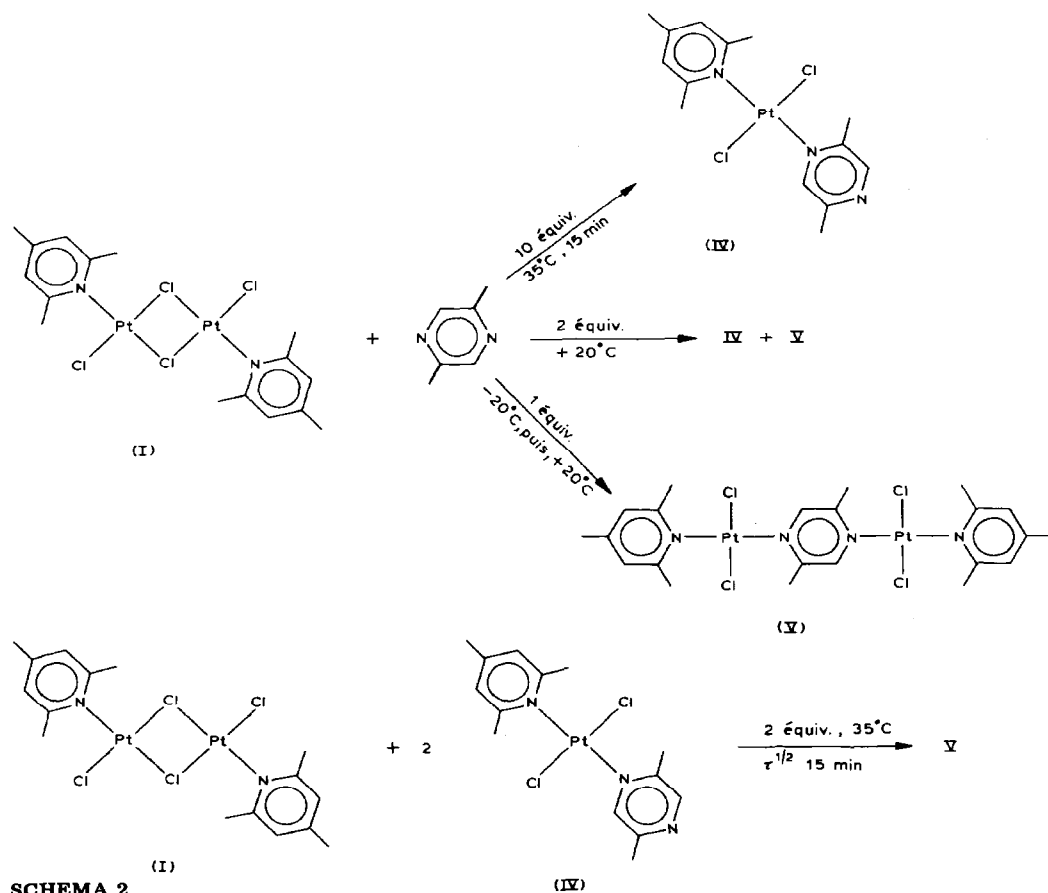
Fig. 1. Cinétique de formation des complexes II et III et de disparition de la diméthyl-2,6 pyrazine libre, dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à  $-40^\circ\text{C}$  (le temps zéro correspond au premier spectre de RMN enregistré).

Cette étude cinétique indique clairement que l'attaque d'une première molécule de diméthyl-2,6 pyrazine est rapide et conduit à un complexe diplatiniq ue possédant un seul pont chlore. A notre connaissance, aucun composé de ce type n'a jamais été mis en évidence, bien que son existence ait été postulée [9]. Le mécanisme habituellement proposé pour les réactions de coupure [3,4] de complexes diplatiniques à ponts halogène prévoit en effet une première attaque lente (soit par le nucléophile, soit par le solvant) qui détermine la vitesse de réaction, suivie de l'attaque rapide d'une seconde molécule de ligand. Il faut toutefois noter que ces études cinétiques ont été réalisées en présence d'un gros excès de nucléophile, afin d'obtenir une réaction du pseudo-premier ordre.

Dans le cas particulier que nous étudions, la seconde attaque est manifestement plus lente. N'ayant pu suivre avec suffisamment de précision la vitesse de disparition du complexe de départ tout au long de la réaction il est difficile de déterminer le pourcentage de composé monomère III qui proviendrait de l'attaque d'une deuxième molécule de pyrazine, ce composé se formant également (notamment en l'absence de pyrazine libre) par décomposition de l'intermédiaire II, deux entités  $[\text{PtCl}_2\text{py}^{2,4,6}]$  libérées se recombinant pour donner le complexe diplatinique I.

*Réaction avec la diméthyl-2,5 pyrazine.* La diméthyl-2,5 pyrazine possédant un méthyle en *ortho* de l'azote réagit plus lentement que son isomère diméthylé en 2,6 et il ne nous a pas été possible d'obtenir par RMN le même type de cinétique. L'essentiel des résultats obtenus avec ce ligand est schématisé ci-après.

Le composé IV a été caractérisé par IR, RMN et spectrométrie de masse. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes: Masse  $M^+$  = 495 (amas isotopique entre 492 et 499); IR:  $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$   $350\text{ cm}^{-1}$ ; RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm) TMS):  $1\text{CH}_3$  à 2.34 (en 4 sur la pyridine);  $1\text{CH}_3$  à 2.57 (en 5 sur la pyrazine);  $1\text{CH}_3$  à 3.22 (en 2 sur la pyrazine),  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  13 Hz;  $2\text{CH}_3$  à 3.40 (en 2 et 6 sur la pyridine),  $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  14.5 Hz;  $2\text{H}$  à 6.94 (en 3 et 5 sur la pyridine);  $1\text{H}$  à 8.40 (en 3 sur la pyrazine),  $^4J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  12 Hz;  $1\text{H}$  à 8.73 (en 6 sur la



pyrazine)  $^3J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$  32 Hz. Le complexe V est insoluble dans tous les solvants organiques, l'IR et l'analyse élémentaire sont en accord avec la formule proposée. (IR:  $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$  360  $\text{cm}^{-1}$ ; Analyse: Trouve: C, 29.84; H, 3.31; N, 6.24.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pt}_2$  calc.: C, 29.94; H, 3.43; N, 6.35%. Des composés de ce type ont par ailleurs été mis en évidence [10].

Ce composé V se ne forme pas en début de réaction à  $-20^\circ\text{C}$ , à cette température on observe par RMN l'apparition rapide de signaux qui correspondent selon toute évidence à la formation d'un intermédiaire monoponté du type II.

La réaction est également compliquée par le fait que le complexe monomère IV réagit rapidement sur le composé diplatinique de départ I à température ambiante ( $\tau^{1/2}$  15 min pour I à  $35^\circ\text{C}$ ), ce qui n'était pas le cas pour le composé III.

### Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence pour la première fois à notre connaissance, l'existence de complexes diplatiniques possédant un seul pont chlore. Ce travail est actuellement poursuivi en utilisant d'autres ligands et d'autres complexes diplatiniques de départ.

### Bibliographie

- 1 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3858.
- 2 (a) F.R. Hartley, *The Chemistry of platinum and palladium*, Applied Science, London, 1973;  
(b) U. Belluco, *Organometallic and coordination chemistry of platinum*, Academic Press, London, 1974.
- 3 G.K. Anderson et R.J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, 9 (1980) 185.
- 4 R.G. Pearson et M.M. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2163.
- 5 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J.P. Girault, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 343.
- 6 R. Rumin, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 351.
- 7 R. Pichon, R. Rumin et J.Y. Salaun, travaux non publiés.
- 8 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 357.
- 9 R.J. Cross et I.G. Phillips, *Inorg. Chim. Acta*, 54 (1981) L1.
- 10 F. Benayache, J. Jullien et D. Sogaldi, *J. Chem. Res.*, (1981) 1957.