

Preliminary communication

MISE EN EVIDENCE PAR RMN DYNAMIQUE DE LA MOBILITE DE L'ACETONE LIEE PAR L'OXYGENE AU PLATINE DANS LES COMPLEXES DU TYPE *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(acétone)]

P. COURTOT, R. PICHON et J.Y. SALAUN

Laboratoire de Photochimie, Electrochimie et Chimie Moléculaires de l'Université de Bretagne Occidentale, Associé au CNRS (UA 322) 6, avenue le Gorgeu, 29287 Brest Cédex (France)

(Reçu le 10 décembre 1984)

Summary

Mobility of the acetone molecule coordinated to platinum in complexes of the type *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(acetone)] has been unambiguously established for the first time through ¹H and ¹³C NMR variable temperature measurements. Such mobility may be explained either by a rocking and rotation movement of acetone around the oxygen—platinum bond, or by rotation of methyl groups around the oxygen—carbon bond, since oxygen—platinum coordination causes restriction of the double bond character. Only symmetrical ketones show such a process, asymmetrically-substituted ketones (like 2-butanone) exist in one preferred conformation.

En examinant les propriétés des complexes *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(acétone)]*, nous avons mis en évidence un comportement dynamique remarquable en solution dans le chlorure de méthylène et l'acétone deutériés. Plusieurs études par RMN concernant des complexes du platine(II) ont montré l'existence d'un mode d'inversion au niveau des atomes de soufre ou de sélénium de complexes thioéthérés ou sélénioéthérés et les paramètres d'activation de ce processus ont été calculés [1—4]. En utilisant cette technique particulièrement adaptée à l'observation des phénomènes impliquant de faibles variations d'énergie [5], nous avons mis en évidence une coalescence des signaux de l'acétone coordonnée au platine, qui, à notre connaissance, est inédite dans la littérature.

Les complexes *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(acétone)], instables en solution à 20° C dans CD₂Cl₂, ont été préparés par photosubstitution de l'éthylène des complexes *cis*- ou *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(C₂H₄)] par l'acétone [6,7].

*Py^{subst}: triméthyl-2,4,6 pyridine (Py^{2,4,6}), diméthyl-2,4 ou -2,6 pyridine (Py^{2,4}; Py^{2,6}), méthyl-2 ou -4 pyridine (Py², Py⁴) ou pyridine (Py).

Pour tous les complexes *trans*-[PtCl₂Py^{subst}(acétone)] que nous avons étudiés en solution à -10°C, l'acétone coordonnée est caractérisée par un singulet vers 2.75 ppm avec deux satellites qui résultent du couplage ¹⁹⁵Pt—H ($J(\text{Pt—H}) \approx 6 \text{ Hz}$). En effectuant une variation de température sur la solution, on peut suivre par RMN ¹H l'évolution de ce signal (cf. Fig. 1): il s'élargit tout d'abord vers -50°C, puis on observe la coalescence du signal à des températures variant de -70 à -74°C suivant la nature du complexe (cf. Tableau 1). En poursuivant l'abaissement de la température, ce signal se dédouble en deux singulets larges équivalents situés vers 2.95 et 2.45 ppm (-80°C) et qui s'affinent à -95°C. La température de coalescence varie très peu avec la sub-

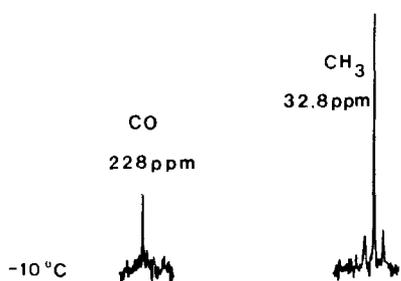
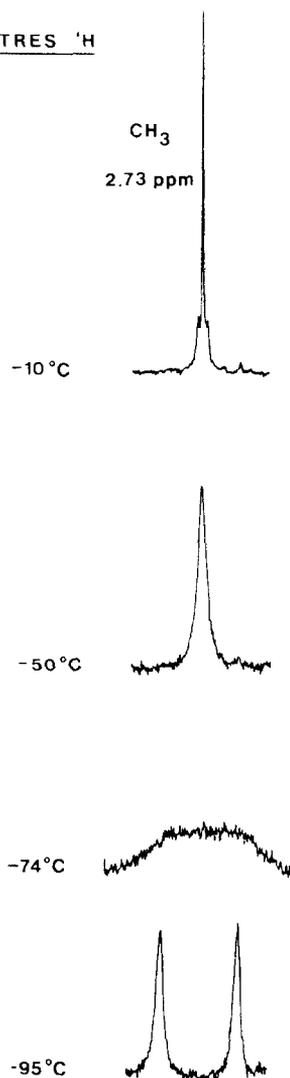
SPECTRES ¹³CSPECTRES ¹H

Fig. 1. Evolution en RMN ¹H et ¹³C des signaux de l'acétone coordonnée du complexe [PtCl₂Py-[(CH₃)₂CO]] en solution dans CD₂Cl₂.

TABLEAU 1

TEMPERATURE DE COALESCENCE DES SIGNAUX DE CETONES COORDINEES ET LEUR ECART DE FREQUENCE $\Delta\nu$ A -95°C (solution dans CD_2Cl_2)

Complexe	Température de coalescence ($^\circ\text{C}$)	$\Delta\nu$ (Hz)
[PtCl ₂ Py(acétone)]	-74	49.0
[PtCl ₂ Py ² (acétone)]	-72	51.5
[PtCl ₂ Py ^{2,3,6} (acétone)]	-70	51.0
[PtCl ₂ Py ^{2,4} (acétone)]	-70	52.0
[PtCl ₂ Py ^{2,4,6} (pentanone-3)]	-88	
[PtCl ₂ Py(pentanone-3)]	-85	

stitution du noyau pyridinique et elle semble indépendante de la nature du solvant (les essais réalisés dans CD_2Cl_2 et $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ conduisent aux mêmes résultats).

La coalescence des méthyles de l'acétone coordonnée est également observée en RMN ^{13}C pour les complexes *trans*-[PtCl₂Py²[(CH₃)₂CO]], [PtCl₂Py[(CH₃)₂CO]], [PtCl₂Py⁴[(CH₃)₂CO]] et [PtCl₂Py^{2,4}[(CH₃)₂CO]]. Ainsi, le singulet avec des satellites à ~ 33 ppm ($J(\text{Pt}-\text{C})$ 32 Hz) caractérisant les deux méthyles de l'acétone à -10°C s'élargit vers -50°C puis se scinde en deux singulets larges à -95°C (cf. Fig. 1). Dans ces cas, nous n'avons pas déterminé précisément les températures de coalescence. On remarque également pour tous ces complexes et notamment ceux qui possèdent un ligand pyridine dissymétriquement substitué (Py²; Py^{2,4}) que le signal du carbone du carbonyle ne coalesce pas et reste un singulet même à -95°C .

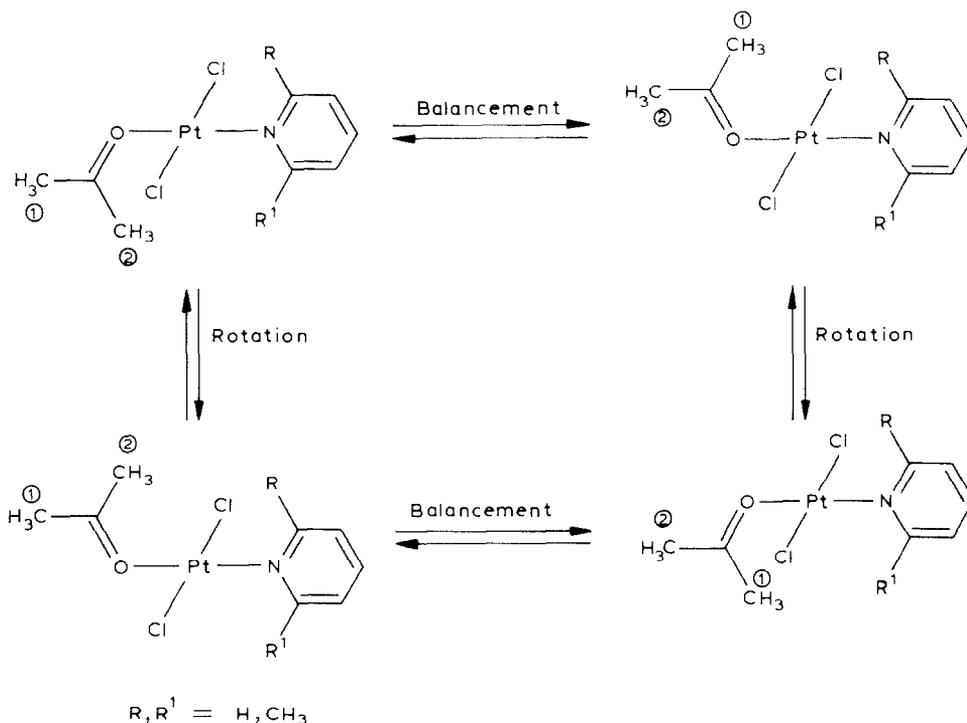
L'examen en RMN ^1H des signaux des méthyles de la pyridine au cours de ces variations de température apporte également des renseignements précieux pour l'exploitation du phénomène observé. En effet, les signaux de ces méthyles demeurent inchangés au cours des variations de température dans tous les cas étudiés (pyridine symétriquement substituée ou non).

Ces observations nous permettent de mieux cerner les mouvements moléculaires de ces complexes en solution. Les complexes [PtCl₂Py^{subst}(acétone)] que nous avons préparés ont tous une configuration *trans* [7]. L'abaissement de fréquence de la bande $\nu(\text{CO})$ de 60 cm^{-1} en infra-rouge, ainsi que la résonance à champ plus faible de l'acétone coordonnée par rapport à l'acétone libre montre que ce ligand est lié au métal par un des doublets libres de l'oxygène [6].

La coalescence que nous observons confirme ce mode de liaison: une liaison par les électrons π de l'acétone ne pourrait pas permettre d'expliquer ces phénomènes (dédoublé des signaux des méthyles cétoniques alors que les méthyles pyridiniques demeurent inchangés). Pour expliquer cette coalescence, nous devons considérer que les liaisons Pt-O et C=O ne sont pas colinéaires. La séparation des signaux, à basse température, caractéristique de la non équivalence magnétique des méthyles de l'acétone, implique la présence d'un angle PtOC inférieur à 180° .

Nous pouvons considérer que le ligand cétonique peut être animé de deux mouvements: un balancement au niveau de l'atome d'oxygène et une rotation autour de la liaison Pt-O.

La coalescence des signaux des méthyles s'explique alors par un ralentissement du balancement de l'acétone au niveau de l'oxygène accompagné d'une rotation rapide. En dessous de la température de coalescence, la vitesse de balancement devenant inférieure à celle de la détection RMN, il est possible de différencier les deux groupements méthyle de l'acétone (cf. Schema 1).



SCHEMA 1

Le fait que le signal du méthyle en 2 des pyridines dissymétriques ou des méthyles en 2 et 6 des pyridines symétriques ne soit pas affecté lors de ces variations de température, implique que la rotation autour de la liaison Pt—O reste plus rapide que la détection RMN à -95°C . Les processus décrits permettent également d'expliquer la coalescence du signal des carbones méthyliques de l'acétone en RMN ^{13}C alors que le signal du carbonyle demeure inchangé.

Un autre type de mobilité de l'acétone serait compatible avec les résultats observés (elle nous a été proposée par le Dr. J.Y. Lallemand, que nous remercions). Le caractère de double liaison du carbonyle serait suffisamment affaibli par la coordination de l'oxygène au platine pour permettre la rotation autour de la liaison C—O à la température ordinaire. Ceci expliquerait la présence d'un seul signal pour les deux méthyles de l'acétone à -10°C (Fig. 1). Un abaissement de la température ralentirait la rotation dans une configuration représentée (Fig. 2) et entraînerait la présence des deux signaux observés à -95°C (Fig. 1).

Afin d'examiner la généralité de ces résultats, nous avons préparé les complexes avec la butanone-2 et la pentanone-3 par irradiation du complexe $[\text{PtCl}_2\text{Py}^{2,4,6}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ dans ces deux solvants. Les deux complexes $[\text{PtCl}_2\text{Py}^{2,4,6}$.

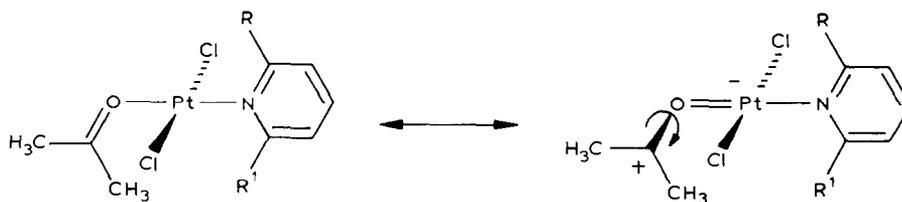


Fig. 2.

(butanone-2)] et [PtCl₂Py^{2,4,6}(pentanone-3)] sont ainsi obtenus avec des rendements supérieurs à 95%.

Une étude en RMN dynamique analogue à celles que nous avons décrites précédemment pour les complexes [PtCl₂Py^{subst}(acétone)] ne nous a pas permis l'observation de la coalescence des signaux de la butanone-2 coordonnée même à des températures de -95°C dans CD₂Cl₂.

Par contre, les études menées sur les complexes [PtCl₂Py^{2,4,6}(pentanone-3)] et [PtCl₂Py(pentanone-3)] montrent que ces complexes présentent des propriétés analogues à celles des complexes [PtCl₂Py^{subst}(acétone)]. Pour ces deux derniers composés en solution dans CD₂Cl₂, on observe la coalescence des signaux de la pentanone-3 coordonnée à -85°C pour le complexe [PtCl₂Py(pentanone-3)] et -88°C pour [PtCl₂Py^{2,4,6}(pentanone-3)].

La coalescence des signaux de la pentanone-3 coordonnée confirme les résultats obtenus dans le cas de l'acétone. Il semble donc nécessaire d'utiliser une cétone symétrique pour obtenir la coalescence. Lorsque la cétone est dissymétriquement substituée, (butanone-2), le complexe existe vraisemblablement sous une conformation privilégiée (le groupement méthyle de la butanone en position "interne"). A l'appui de l'hypothèse d'une conformation privilégiée, on remarquera qu'à -90°C , les déplacements chimiques d'un des méthyles de l'acétone et du méthyle cétonique de la butanone-2 sont très proches ~ 2.95 et 2.88 ppm respectivement, alors que le second méthyle de l'acétone résonne vers 2.45 ppm.

Ces données ne nous permettent pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre hypothèse.

Bibliographie

- 1 R.J. Cross, T.M. Green et R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1150.
- 2 R.J. Cross, T.M. Green et R. Keat, J.F. Paterson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1486.
- 3 E.W. Abel, G.W. Farrow, K.G. Orrell et V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 42 et réf. citées dans cet article.
- 4 E.W. Abel, A.K.S. Ahmed, G.W. Farrow, K.G. Orrell and V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 47.
- 5 H.S. Gutowsky, C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 6 J. Auffret, P. Courtot, R. Pichon et J.Y. Salaün, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C19.
- 7 P. Courtot, R. Pichon et J.Y. Salaün, à paraître.