

Preliminary communication

OBTENTION PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE DE COMPLEXES DU PLATINE(II) A LIGANDE OXYGENE NEUTRE; ETUDE DE L'EQUILIBRE *cis-trans* DES COMPOSES A PONTS CHLORE: DI- μ -CHLORO DICHLORO BIS(TRIMETHYL-2,4,6-PYRIDINE) DI-PLATINE(II)

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

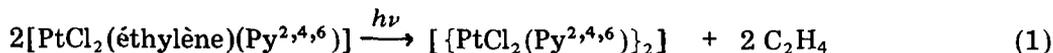
Laboratoire de Photochimie, Electrochimie et Chimie Moléculaire, Associé au CNRS, LA 322, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue V. Le Gorgeu, 29283 Brest (France)

(Reçu le 22 juillet 1983)

Summary

The complexes $[\text{PtCl}_2(\text{Py}^{2,4,6})(\text{solvent})]$ are formed and isolated upon photolysis of $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Py}^{2,4,6})]$ in oxygen-donor solvents (acetone, ethyl ether, ethyl and methyl acetate, tetrahydrofuran). At room temperature these compounds lose the oxygen-donor ligand to give the chloro-bridged diplatinum complexes $[\{\text{PtCl}_2(\text{Py}^{2,4,6})\}_2]$. A low temperature ^1H NMR study shows that this compound exists as *cis*- and *trans*-isomers in solution. Irradiation of *trans*- $[\{\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{Py}^{2,4,6})\}_2]$ in CHCl_3 or CH_2Cl_2 leads to the *cis*-isomer, which is isolated in good yield.

Dans le cadre de l'étude des réactions d'isomérisation photoassistées d'oléfines par les complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{Py}^{2,4,6})]$ * [1], nous avons mis en évidence une influence du solvant sur les processus observés. La réaction 1 est la première étape du processus catalytique dans le chlorure de méthylène. Nous avons montré que cette réaction était inhibée dans les solvants oxygénés.



La formation d'intermédiaires suffisamment stables de formule $[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{Py}^{2,4,6})]$ (L = ligande oxygéné neutre) pouvant être envisagée, nous avons tenté d'isoler ces complexes en améliorant les conditions de leur formation.

* $\text{Py}^{2,4,6}$ = triméthyl-2,4,6 pyridine.

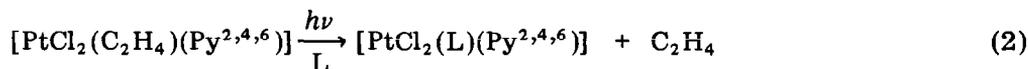
TABLEAU 1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES [PtCl₂(L)Py₂,^{4,6}]

(Spectres RMN ¹H: en solution dans CDCl₃ δ ppm (TMS); spectres RMN ¹³C: en solution dans CDCl₃ α -20° C δ ppm (TMS) et spectres IR: en dispersion dans CsBr)

L	Fusion (° C)	Ligande L		RMN ¹³ C	IR (cm ⁻¹)	
		CH ₃ ortho	CH ₃ para			
(C ₂ H ₅) ₂ O	132 (dec)	δ 3.41 singulet + satellites J(Pt-H) 16 Hz	δ 2.36 singulet	δ 1.73 multiplet J(H-H) 7 Hz; J(Pt-H) 5.5 Hz 4H(CH ₂): δ 3.96 multiplet J(H-H) 7 Hz; J(Pt-H) 20 Hz	δ 75 (CH ₂) δ 15.41 (CH ₃)	ν(Pt-Cl) 354 ν(Pt-N) 329 ν(C-O-C) 1040
		δ 3.45 singulet + satellites J(Pt-H) 16 Hz	δ 2.36 singulet	δ 2.76 singulet + satellites J(Pt-H) 6 Hz	δ 228.4 (C=O) δ 33.56 (CH ₃)	ν(Pt-Cl) 363 ν(Pt-N) 328 ν(C=O) 1655
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	130 (dec)	δ 3.46 singulet + satellites J(Pt-H) 16 Hz	δ 2.36 singulet	δ 2.86 singulet + satellites J(Pt-H) 6 Hz	δ 183.4 (C=O) δ 65.83 (CH ₂) δ 23.55 (CH ₃ CO) δ 14.17 (CH ₃ -CH ₂)	ν(Pt-Cl) 360 ν(Pt-N) 325 ν(C=O) 1742 ν(C-O-C) 1243
		δ 3.35 singulet + satellites J(Pt-H) 17 Hz	δ 2.34 singulet	δ 2.83 singulet + satellites J(Pt-H) 6 Hz 3H(OCH ₃): δ 3.86 singulet	δ 184 (C=O) δ 56.1 (CH ₂ O) δ 23.2 (CH ₃ CO)	ν(Pt-Cl) 357 ν(Pt-N) 330 ν(C=O) 1745 ν(C-O-C) 1248
THF	160 (dec)	δ 3.43 singulet + satellites J(Pt-H) 16 Hz	δ 2.36 singulet	δ 4.22 massif CH ₂ (CH ₂): δ 1.9 massif	δ 75.1 (O-CH ₂) δ 24.7 (CH ₂ -CH ₂)	ν(Pt-Cl) 358 ν(Pt-N) 327 ν(C-O-C) 1035

La littérature, à notre connaissance, ne décrit que peu d'exemples de complexes neutres du platine (II) portant des ligandes oxygénés également neutres. Ils sont habituellement préparés in situ sans être isolés [2]. On peut noter que des complexes aqua ont été mis en évidence en solution par diverses méthodes spectrométriques [2,3]. Alors que nous avons débuté notre travail, Shaw et coll. [4] ont publié une étude sur des complexes $[\text{PtCl}_2(\text{ligande oxygéné})(\text{PR}_3)]$. Ces composés ne sont pas isolés mais seulement mis en évidence en solution par RMN ^{31}P lors de la réaction de coupure des "dimères" $[\{\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)\}_2]$ par le ligande oxygéné.

En irradiant une solution de *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Py}^{2,4,6})]^*$ dans les solvants oxygénés L, nous avons préparé et isolé les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{Py}^{2,4,6})]$, avec $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, THF selon la réaction 2.



A notre connaissance, de tels composés n'avaient pas été isolés antérieurement; ils sont obtenus avec des rendements de 100% et se présentent sous forme d'une poudre cristalline relativement stable à froid. Ils peuvent être conservés plusieurs jours à -40°C .

Leurs principales caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 1.

Nous ne décelons en RMN ^1H et ^{13}C , et ce quel que soit le ligande L, qu'un seul isomère de $[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{Py}^{2,4,6})]$. Nous pensons qu'il s'agit du composé de configuration *trans*. A ce jour, aucun isomère de géométrie *cis* n'a été isolé parmi les complexes du platine(II) de type $[\text{PtCl}_2\text{Py}^{2,4,6}(\text{L})]$. L'examen des spectres infra-rouge dans la région $250-400\text{ cm}^{-1}$ permet d'observer deux bandes analogues à celles observées pour le complexe *trans* $[\text{PtCl}_2\text{Py}^{2,4,6}(\text{éthylène})]$. En tenant compte de l'attribution des bandes réalisée sur ce composé [5] ($\nu(\text{Pt}-\text{N})$ à 329 cm^{-1} et $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ à 353 cm^{-1}), les complexes $[\text{PtCl}_2\text{Py}^{2,4,6}(\text{L})]$ que nous avons préparés présentent (cf. Tableau 1) une seule bande $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$, ce qui est en accord avec une configuration *trans* des composés. La coordination du ligande est mise en évidence par l'abaissement de fréquence des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ ou $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ en infra-rouge et par un blindage des signaux RMN ^1H et ^{13}C (Tableau 1).

En ce qui concerne les ligandes acétates, les constantes de couplage $J(\text{Pt}-\text{H})$ observées (CH_3CO 6 Hz et OCH_2 ou $\text{OCH}_3 \approx 0$ Hz) plaident en faveur d'une liaison par l'oxygène du carbonyle et non par celui du groupement éthoxyle. Cependant, nous n'observons pour ces composés que de très faibles déplacements de fréquence pour les $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, ce qui est peut-être en rapport avec leur faible stabilité.

L'étude de la stéréochimie de cette réaction de photosubstitution de l'éthylène par un ligande oxygéné est actuellement en cours sur des composés du même type avec une pyridine moins substituée permettant l'existence des configurations *cis* et *trans*. La réaction de substitution du ligande oxygéné chez les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{Py}^{\text{substituée}})]$ par des ligandes plus forts et en

*Seul le complexe de configuration *trans* est connu.

tion des deux composés peut être modifiée par voie photochimique. On peut ainsi obtenir un mélange composé de 70% de composé *cis* et de 30% de *trans* par irradiation d'une solution 6.5×10^{-4} M de "dimère" *trans* dans CH_2Cl_2 pendant 10 minutes à l'aide d'une arc à vapeur de mercure moyenne pression gainé de Pyrex. Le lent retour thermique "dimère" *cis* → "dimère" *trans* ($\tau_{1/2}$ environ 60 min à 25°C) a été mis à profit pour isoler le *cis*-[$\{\text{PtCl}_2(\text{Py}^{2,4,6})\}_2$] qui est le premier composé du platine(II) à ponts chlore et chlores terminaux de configuration *cis* décrit dans la littérature [7]. Ce complexe a été identifié par ses caractéristiques RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau 3) et IR.

Le *trans*-[$\{\text{PtCl}_2(\text{Py}^{2,4,6})\}_2$] mis en solution dans l'acétone conduit rapidement (45 min à 25°C) au mélange des deux "dimères" *trans* et *cis* dans un rapport de concentration 60/40 en faveur du *trans*. En suivant par RMN cette équilibration, on remarque l'absence en solution du complexes $[\text{PtCl}_2\{(\text{CD}_3)_2\text{-CO}\}(\text{Py}^{2,4,6})]$ qui résulterait de la coupure rapide des ponts chlore par l'acétone deutériée lors de la mise en solution du complexe diplatinique de configuration *trans*. Par contre ce complexe porteur d'un ligande acétone apparaît très lentement lorsque la solution est laissée à 25°C à l'obscurité. Il représente après 3 jours 15% du mélange, après un mois il devient majoritaire et atteint le pourcentage de 75%.

Nous étendons actuellement l'étude réalisée à d'autres composés "dimères" à ponts chlore.

Bibliographie

- 1 P. Courtot, R. Pichon et J.Y. Salaün, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 542.
- 2 J.A. Davies et F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79 et réf. citées.
- 3 D.S. Gill et B. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4598 et réf. citées.
- 4 J.R. Briggs, C. Crocker et B. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, 40 (1980) 245.
- 5 M.A.M. Meester, D.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 191.
- 6 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 357 et réf. citées.
- 7 G.K. Anderson et R.J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, 9 (1980) 185 et réf. citées.