

ESTERIFICATIONS SELECTIVES INDUITES PAR PROXIMITE AU SEIN D'UN COMPLEXE DU PLATINE (II)

J. C. CHOTTARD*, E. MULLIEZ, J. P. GIRAULT et D. MANSUY
Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de chimie associé au C.N.R.S. No. 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris
Cedex 05, France

(Received in France 19 August 1975; Received in the UK for publication 21 November 1975)

Résumé—La proximité induite par la coordination dans un complexe du platine(II) de ligands pyridinique et oléfinique porteurs respectivement d'une fonction alcool (primaire, secondaire ou tertiaire) et d'une fonction anhydride mixte d'acide acétique-acide carboxylique, permet une estérification préférentielle de ces alcools vis à vis de celle d'un alcool primaire extérieur. De plus elle permet une attaque très sélective de l'un des carbonyles de l'anhydride mixte, qui conduit à la formation de complexes macrocycliques trans bidentés du Pt(II).

Abstract—The proximity induced by the coordination within a platinum (II) complex of pyridinic and olefinic ligands, respectively bearing a hydroxyl group (primary, secondary or tertiary) and an acetic acid-carboxylic acid mixed anhydride results in the preferred esterification of these alcohol functions rather than a primary alcohol in the same solution. Moreover it allows a very selective attack at one of the two mixed anhydride carbonyl groups which leads to the formation of Pt(II) complexes containing a macroligand that spans trans positions.

On sait l'importance de la proximité entre le réactif et le substrat pour la vitesse et la spécificité des réactions enzymatiques; de nombreuses réactions intramoléculaires modèles ont été réalisées pour étudier le rôle de ce facteur.¹⁻⁷

Il est intéressant, en chimie organique de synthèse, de concevoir des réactions dont la sélectivité résulterait de la juxtaposition convenable du réactif et du substrat lors d'une association préalable. Plusieurs exemples ont été décrits pour lesquels cette association conduit à une sélectivité ou à une accélération de la réaction étudiée, ou au deux. Une telle association est obtenue de diverses façons allant de la liaison covalente entre réactif et substrat,⁸⁻¹¹ aux associations par coordination autour d'un ion métallique,^{12,13} par interaction électrostatique,¹⁴⁻¹⁵ par liaison hydrogène^{8,16} et par interaction hydrophobe,^{8,17-20,21}

Nous avons choisi d'utiliser la proximité entre un réactif et un substrat portés par deux ligands coordonnés à un même métal de transition. Le rôle du métal doit être double: induire la proximité recherchée grâce à la géométrie déterminée du complexe et permettre la réversibilité de l'association réactif-substrat ce qui sera indispensable pour la mise au point de réactions catalytiques en métal.

Choix du complexe et de la réaction. Les résultats présentés ici concernent l'effet de la proximité réactif-substrat sur la réaction stoechiométrique suivante. (Fig. 1)

Nous avons choisi les complexes **1** pour leur géométrie plan-carré, qui paraît favorable à la proximité recherchée d'après les modèles moléculaires, et pour leur facilité de préparation.²² L'emploi d'une pyridine 2,4,6-trisubstituée L_n , d'une part diminue beaucoup sa labilité vis à vis d'une réaction d'échange avec un ligand potentiel présent dans la solution,²³ qui pourrait être L_n en

*A qui adresser toute correspondance.

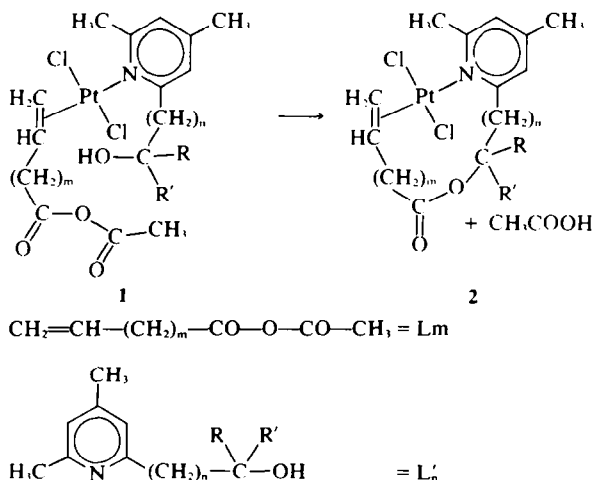


Fig. 1.

très faible concentration,²⁴ ou avec le solvant; d'autre part supprime la réaction de substitution du ligand éthylénique L_m par ce même ligand L'_n dans l'éventualité où il serait présent à l'état libre.²⁵

La présence de substituants en positions 2 et 6 sur L'_n empêche la libre rotation de ce ligand autour de l'axe Pt-N. Par contre, la rotation rapide (par rapport à l'échelle de temps de la RMN) du ligand éthylénique à température ambiante a déjà été mise en évidence pour le styrène et le t-butyl éthylène dans les complexes trans-[PtCl₂(triméthyl-2,4,6 pyridine (oléfine))].²² Nous avons observé une rotation analogue du ligand éthylénique dans le complexe trans-[PtCl₂(L_n)] (décène-1) avec R = R' = CH₃.

Pour le choix du réactif d'estérification il fallait éviter ceux qui sont susceptibles de donner une addition oxydante sur le métal, quoique le type de complexe du Pt(II) choisi soit probablement assez peu efficace vis à vis de telles réactions,^{26,27} et ceux qui peuvent interférer avec la phase de coordination des ligands sur le métal, en réagissant prématurément avec le substrat.

Ceci nous a conduits à choisir une réaction d'estérification entre un alcool et un anhydride mixte.

Le complexe 1 est préparé aisément par la réaction suivante (Fig. 2):

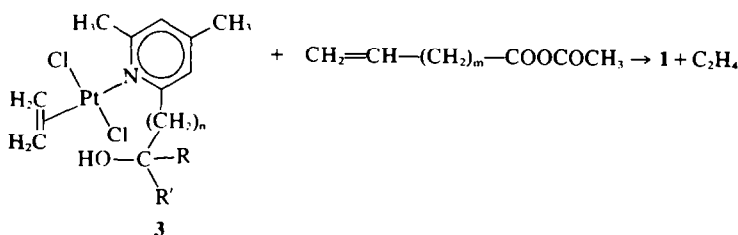


Fig. 2.

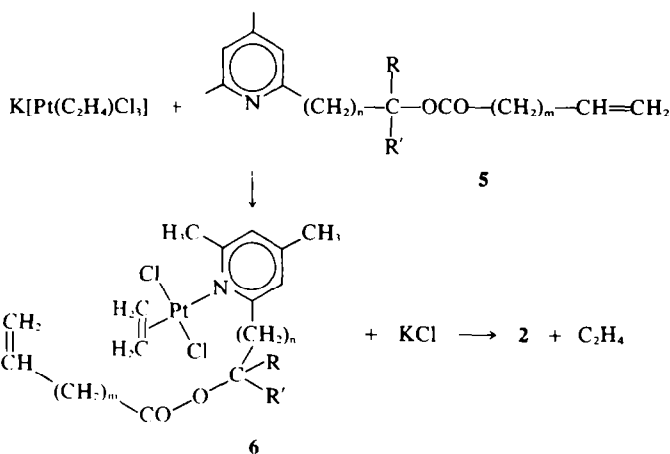
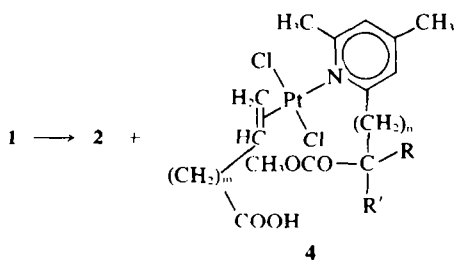


Fig. 3.

en solution 0.17 molaire dans le tétrachlorure de carbone, terminée en 45 min; il est stable quelques heures dans ces conditions. On peut alors diluer et chauffer la solution pour obtenir la réaction étudiée. L'estérification intracomplexe par un anhydride mixte a aussi l'avantage de permettre une étude de la sélectivité vis à vis des deux carbonyles, entre la formation du complexe macrolactone 2 et celle du complexe 4 résultant de l'acétylation de l'alcool:

† Nous avons pu évaluer le taux de récupération après chromatographie à environ 50% dans le cas du complexe 2 ($m = 6$, $n = 2$).



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Complexes macrocycliques trans bidentés 2

Au début de notre étude aucun complexe plan carré du Pt(II) trans-bidenté par un ligand chélate n'était décrit. Depuis, trois exemples ont été décrits: deux avec un chélate diphosphine soit rigide et aromatique²⁸ soit souple avec une chaîne de groupes méthylènes,²⁹ correspondant respectivement à des macrocycles de 12 et 13 éléments et très récemment un complexe macrocyclique à 8 éléments seulement.³⁰ Pour notre part, afin de disposer des informations nécessaires concernant les produits d'arrivée des réactions 1→2 nous avons préparé les complexes macrocycliques 2 par la réaction suivante³¹ (Fig. 3).

Une solution aqueuse de sel de Zeise est traitée mole à

mole par une solution 3×10^{-4} M de l'ester 5 dans le chloroforme. Lorsque cette réaction est effectuée à concentration plus élevée (10^{-1} M) la RMN permet de mettre en évidence la coordination rapide de l'extrémité pyridinique donnant le complexe 6 suivie de l'échange lent de l'extrémité oléfinique avec l'éthylène. Les complexes 2 monomères purs ont été séparés des dimères et polymères par chromatographie sur Florisil.

Les complexes isolés sont stables à l'état cristallin ou en solution diluée mais ils se polymérisent lentement en solution concentrée ce qui explique les faibles rendements en produits isolés après chromatographie.† Le traitement par un excès d'éthylène des complexes 2 isolés ou des

Tableau 1. Complexes 2 préparés par la réaction $K[Pt(C_2H_4)_2Cl_2] - 5$

Complexes 2' (R = R' = H)	m = 0, n = 2	m = 1, n = 2	m = 2, n = 2	m = 4, n = 2	m = 6, n = 2	m = 8, n = 2
Rdt %	0	23	27	39	46	35
F°C		162 déc	200 déc	208 déc	huile	huile
Nombre d'éléments du macrocycle ²		10	11	13	15	17

¹Les caractéristiques analytiques de ces complexes sont données dans la Partie Expérimentale.

²Le groupe vinyle coordiné est compté pour un élément.

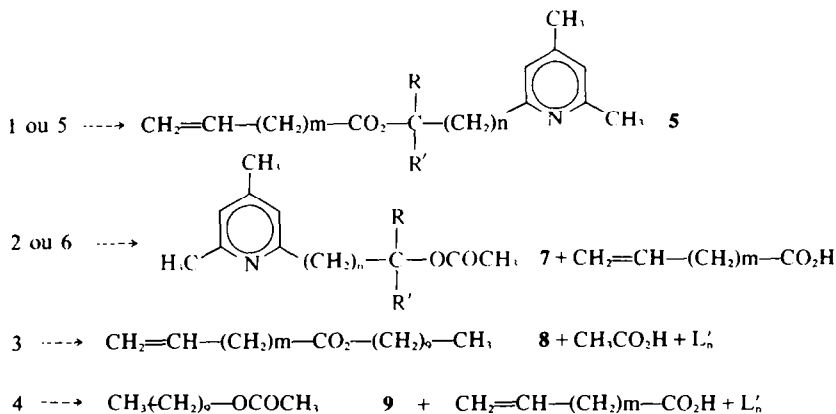
dimères ou polymères correspondants redonne les complexes 6, les produits de polymérisation résultent donc d'un échange intercomplexe de l'extrémité éthylénique d'un complexe 6 avec l'éthylène d'un autre complexe 6. L'attribution de la configuration trans aux complexes 2 est basée sur les résultats de RMN (¹H) suivants: ‡ (a) l'identité des signaux pyridiniques des complexes 2 avec ceux des complexes 3, 1 et 6 dont la configuration trans est bien établie puisque résultant de la réaction classique d'un dérivé pyridinique avec le sel de Zeise;²² (b) d'une part l'analogie des signaux éthyléniques des complexes 2 avec ceux des complexes 1, et d'autre part l'identité des signaux de l'éthylène dans les complexes 6 (résultant de sel de Zeise + 5 ou de 2 + C₂H₄) et 3,§ et sur l'obtention des complexes 2 par cyclisation des complexes 1, réaction qui n'affecte pas la sphère de coordination du métal (*vide infra*).

Ces résultats montrent que la synthèse de complexes du

carboxy-acétique n'a pratiquement pas été utilisée, elle conduit généralement à la formation du mélange des deux produits d'acylation. La sélectivité dépend de divers facteurs, électroniques, stériques, des natures de l'alcool et du solvant^{32,32} et une prévision est difficile. Un cas particulier est celui de la formylation des alcools par l'anhydride acétique-formique.³³

Pour l'étude de notre réaction de proximité nous évaluons le taux maximum de réaction inter-complexes (réactions 5 et 6) par l'estérification compétitive d'un alcool extérieur à 1, le décanol-1 (réactions 3 et 4). Les réactions en compétition sont donc 1-6 (Fig. 4).

Les esters obtenus sont analysés après conversion totale de l'anhydride. Le traitement du mélange par deux équivalents de triphényl phosphine, pour libérer les ligands,[†] est suivi de l'analyse des différents produits par CPV avec étalonnage interne pour chacun des esters. Pour cette analyse:



Pt(II) trans bidentés est aisée à partir d'une taille suffisante du macrocycle formé, dans notre cas à partir de 10 éléments. Ceci permettait d'envisager une réaction de proximité au sein des complexes 1.

Réactions d'estérification sélectives au sein des complexes 1

La réaction d'un alcool avec un anhydride mixte

‡Une détermination de structure par RX pour le complexe 2 (m = 4, n = 2) est en cours.

§Le déplacement chimique de l'éthylène dans les complexes cis-[PtCl₂(C₂H₄)Py] avec Py = pyridine et diméthyl-2,4 pyridine est respectivement de 4-44 et 4-43 ppm comparé à 4-82 et 4-78 ppm pour les isomères trans.

†Nous avons contrôlé la stabilité du mélange réactionnel dans ces conditions.

Après une étude préliminaire effectuée avec 1 (m = 4, n = 2) en fonction du solvant et de la température, les conditions choisies sont une solution 3.5×10^{-3} molaire respectivement en 1 et décanol-1 dans le tétrachlorure de carbone à 70°C. La vitesse de la réaction dépend beaucoup du couple (m, n), elle est complète en 18 h pour 1 (m = 4, n = 2) et 45 h pour 1 (m = 8, n = 2). Nous avons vérifié que les complexes macrolactones 2 sont stables dans les conditions réactionnelles en présence d'un équivalent de décanol-1 et d'acide acétique. Il en est de même des autres esters formés. L'analyse des produits montre que les esters 5, 7, 8 et 9 correspondent à la totalité de l'anhydride mixte converti. Dans ces conditions nous pouvons assimiler le rendement en 5 (a) au pourcentage de participation des réactions 1 + 5, de même les rendements en 7 (b) à 2 + 6, en 8 (c) à 3 et en 9 (d) à 4.

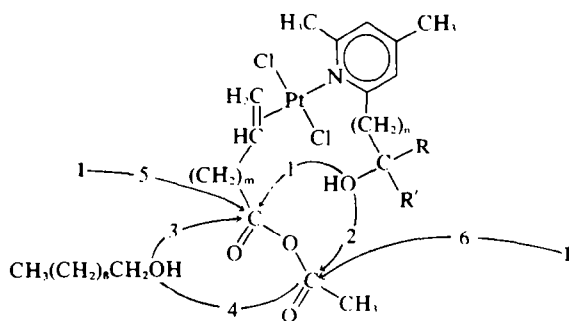


Fig. 4. Réactions d'estérification en compétition pour les complexes 1 en présence de décanol-1.

Nos résultats permettent d'apprécier deux types de sélectivité pour les réactions d'estérification obtenues avec le complexe 1 en présence de décanol-1: (i) les sélectivités entre réactions intra et intermoléculaires pour chacun des deux carbonyles que nous représenterons respectivement dans la suite par 1/3 + 5 et 2/4 + 6. Notre évaluation est comprise entre deux limites; si les réactions 5 et 6 ne sont pas négligeables devant 1 et 2 on peut leur attribuer comme limites supérieures de leurs rendements ceux de 3 et 4 dans le cas où l'alcool coordonné est primaire, d'où les sélectivités *minimales* $1/3 + 5 \neq (a - c)/2c$ et $2/4 + 6 \neq (b - d)/2d$; et si les réactions 5 et 6 sont négligeables devant 1, 2, 3 et 4, les sélectivités *maximales* seront $1/3 + 5 = 1/3 \neq (a/c)$ et $2/4 + 6 = 2/4 \neq (b/d)$. C'est en particulier le cas où l'alcool coordonné est secondaire ou tertiaire. (ii) La sélectivité au sein du complexe entre les deux réactions 1 et 2 représentée par 1/2. 1/2 peut aller de $(a - c/b - d)$ quand 5 et 6 ne sont pas négligeables devant 1 et 2 et sont assimilées à 3 et 4, à (a/b) quand 5 et 6 sont négligeables. Ce résultat doit être comparé à la sélectivité obtenue vis à vis des deux acylations pour la réaction de référence entre l'anhydride mixte L_m libre, et le décanol-1. Ces sélectivités sont présentées dans les Tableaux 2 et 3.

Cas des complexes 1, R = R' = H

Nous pouvons représenter graphiquement les diverses sélectivités en fonction des couples (m, n) (Fig. 5).

En ce qui concerne la sélectivité entre réactions intra et intermoléculaires 1 et 3 + 5 et 2 et 4 + 6, la diminution de n de une unité a plus de répercussion que la diminution de m de deux unités; ceci paraît lié à la différence des degrés de liberté des chaînes L'_n et L_m . Le meilleur résultat est obtenu avec le complexe 1 (m = 4, n = 2). Avec le complexe 1 (m = 8, n = 2) on peut considérer qu'il n'y a pratiquement plus de sélectivité. Cette sélectivité est meilleure et plus sensible à la valeur de m + n pour la réaction sur le carbonyle-4 que pour celle sur le carbonyle-2 de l'anhydride mixte.

En ce qui concerne la sélectivité intracomplexe entre les réactions 1 et 2 le couple (4-2) apparaît encore comme le meilleur, mais la sélectivité n'atteint que 87% en faveur de 1, comparée à 75% en faveur du carbonyle-4 pour la réaction de référence intermoléculaire entre le décanol-1 et l'anhydride mixte L_m libre, valeur proche de celle obtenue pour la compétition entre les réactions 3 et 4. Ce gain de sélectivité est cependant significatif pour la compétition entre deux sites réactionnels séparés seulement par un atome d'oxygène.

Tableau 2. Estérification d'alcools primaires, dans les complexes 1 (R = R' = H), en compétition avec le décanol-1¹

	m, n	4-1	4-2	6-2	8-2
Rendements² (Reactions)					
a% 5 (1 + 5)		67.8	83.3	70.6	46.6
b% 7 (2 + 6)		10.6	13	17.2	21.7
c% 8 (3)		14.3	2.4	8.4	23.3
d% 9 (4)		7.2	1.2	3.7	8.3
Sélectivités					
1/3 + 5	{ min. $\frac{a-c}{2c}$	1.9	16.9	3.7	0.5
	{ max. $\frac{a}{c}$	4.8	34.7	8.4	2
dans (1 + 3 + 5)	{ min.	65	94	79	33
	{ max.	83	97	89	67
2/4 + 6	{ min. $\frac{b-d}{2d}$	0.24	4.9	1.8	0.8
	{ max. $\frac{b}{d}$	1.47	10.8	4.6	2.6
dans (2 + 4 + 6)	{ min.	19	83	65	45
	{ max.	60	92	82	72
1/2	{ min. $\frac{a-c}{b-d}$	15.7	6.8	4.6	1.7
	{ max. $\frac{a}{b}$	6.4	6.4	4.1	2.4
dans (1 + 2)	{ min. $\frac{3}{4}$	94	87	82	63
	{ max. $\frac{3}{4}$	86	86	80	63
% 3 ³ dans (3 + 4)		2	2	2.2	2.8
		67	67	69	74

¹Chacun 3.5×10^{-3} M dans CCl₄ à 70°C; ²chiffres calculés d'après l'étalonnage; les valeurs sont en fait à $\pm 4\%$; ³sélectivité en faveur du carbonyle-4 pour la réaction de référence entre l'anhydride mixte L_m libre et le décanol-1, dans les mêmes conditions: 75%.

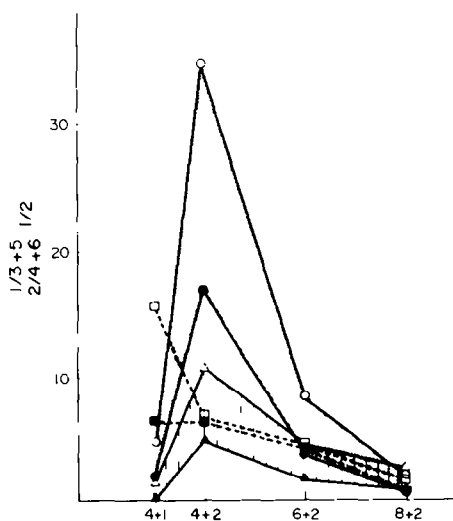


Fig. 5. Sélectivités entre réactions intra et intermoléculaires 1/3 + 5 et 2/4 + 6, et sélectivité intracomplexe 1/2 en fonction de (m + n). 1/3 + 5: ●, min.; ○, max.; 2/4 + 6: ▲, min.; △, max.; 1/2: ■, min.; □, max.

Cas des complexes 1, R = CH₃, R' = H

La réaction de référence compétitive entre un alcool secondaire, le pentanol-3, et le décanol-1 pour le

Tableau 3. Estérification d'un alcool secondaire et d'un alcool tertiaire dans les complexes $1(R = CH_3; R' = H; R = R' = CH_3)$, en compétition avec le décanol-1¹

m, n	R = CH ₃ 4:2	R' = H 6:2	R = R' = CH ₃ 4:2
Rendements ² (Réactions)			
a% 5 (1)	90	61.4	39.8
b% 7 (2)	2	7.9	0.1
c% 8 (3)	6.7	21.9	44.3
d% 9 (4)	1.2	8.7	14.7
Sélectivités			
1/3 $\frac{a}{c}$	13.4	2.8	0.9
% 1 dans (1 + 3) ¹	93	74	47
2/4 $\frac{b}{d}$	1.5	0.9	0.05
% 2 dans (2 + 4)	60	48	<5
1/2 $\frac{a}{c}$	45	7.8	398
% 1 dans (1 + 2) ¹	98	89	100

¹Chacun 3.5×10^{-3} M dans CCl₄ à 70°.

²Chiffres calculés d'après l'étalonnage, les valeurs sont en fait à $\pm 4\%$.

³Compétition entre le pentanol-3 et le décanol-1 pour la réaction sur le carbonyle-4 de l'anhydride mixte L_m libre, dans les mêmes conditions: 93% d'ester du décanol-1, 7% d'ester du pentanol-3; même compétition entre le méthyl-2 octanol-2 et le décanol-1: 100% d'ester du décanol-1.

*Sélectivité en faveur du carbonyle-4 pour la réaction de référence entre l'anhydride mixte L_m libre et le pentanol-3 chacun 0.1 M dans CCl₄ à 70°C: 77%; la même sélectivité n'a pas été déterminée avec le méthyl-2 octanol-2 car la réaction est trop lente.

carbonyle-4 de l'anhydride mixte L_m libre, dans les mêmes conditions que celles de la réaction étudiée, donne une sélectivité de 93% en faveur de l'alcool primaire (rapport primaire/secondaire = 14). Pour la réaction compétitive entre le décanol-1 et l'alcool secondaire du complexe 1(m = 4, n = 2) la sélectivité est inversée: 93% en faveur de l'alcool secondaire coordonné. Ainsi la proximité au sein du complexe 1(m = 4, n = 2) permet de multiplier par un facteur supérieur à 10² le taux d'estérification d'un alcool secondaire en compétition avec un alcool primaire. La réaction devient 5 fois moins sélective quand on passe au complexe 1(m = 6, n = 2).

La sélectivité intracomplexe 1/2 pour le complexe 1(m = 4, n = 2) est supérieure d'un facteur 7 à celle obtenue avec le complexe analogue de l'alcool primaire, elle atteint 98% en faveur du carbonyle-4 contre 77% pour la réaction de référence intermoléculaire entre le pentanol-3 et l'anhydride mixte L_m libre (0.1 M dans CCl₄ à 70°C).

Les réactions d'estérification avec les complexes 1(m = 4, n = 2) et 1(m = 6, n = 2) sont complètes en 45 h. Le complexe 2(m = 5, n = 2; R = CH₃, R' = H) a été isolé cristallisé F = 180°C et caractérisé.

Cas du complexe 1(m = 4, n = 2), R = R' = CH₃

La réaction de référence compétitive entre un alcool tertiaire, le méthyl-2 octanol-2 et le décanol-1 pour le carbonyle-4 de l'anhydride mixte L_m libre, ne permet pas de déceler l'ester de l'alcool tertiaire dans les produits. La réaction compétitive entre le décanol-1 et l'alcool tertiaire

du complexe 1(m = 4, n = 2) permet d'obtenir 47% de l'ester tertiaire 2(m = 4, n = 2).

La sélectivité intracomplexe entre les réactions 1 et 2 est totale en faveur de 1. La réaction de référence intermoléculaire entre le méthyl-2 octanol-2 et L_m libre n'a pas été étudiée car elle est trop lente.

Le complexe 2(m = 4, n = 2; R = R' = CH₃) a été isolé cristallisé F = 173°C et caractérisé.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que le couple (m, n) est le facteur déterminant pour les deux sélectivités étudiées: intra- intermoléculaire et intracomplexe; parmi les complexes choisis le couple (m = 4, n = 2) est le meilleur, puisqu'il va jusqu'à combler le déficit de réactivité d'un alcool tertiaire par rapport à un alcool primaire. Si avec ce couple (m = 4, n = 2) on utilise des alcools coordonnés primaire, secondaire et tertiaire, la sélectivité pour le carbonyle-4 va croissant, respectivement 87, 98 et 100% de réaction 1. Cet effet peut être attribué essentiellement à l'influence de la présence de R et R' sur les conformations possibles des ligands du complexe 1.⁷ En effet, la sélectivité en faveur du carbonyle-4 ne varie pratiquement pas pour les réactions de référence, sans complexe, quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, respectivement 75 et 77%.

CONCLUSION

Il est donc possible de réaliser des réactions chimiques entre deux fonctions portées par deux ligands au sein d'un même complexe du Pt(II) La réaction d'estérification étudiée, d'un alcool par un anhydride mixte, a ainsi permis de préparer une série de complexes macrocycliques trans bidentés à 12, 13, 15 et 17 éléments.

L'estérification compétitive entre un alcool primaire porté par un ligand du complexe et un alcool primaire extérieur, ajouté au milieu réactionnel, a permis de mettre en évidence une sélectivité qui peut aller jusqu'à 97% en faveur de la réaction intracomplexe dans le cas de la formation d'un macrocycle à 13 éléments. Cette plus grande vitesse de la réaction intracomplexe confirme la proximité attendue entre les deux fonctions, qui est due à la géométrie du complexe de coordination. Cette proximité rend compétitives les acylations d'un alcool secondaire et même d'un alcool tertiaire, coordonnés, avec celle d'un alcool primaire extérieur (respectivement 93 et 47%). Elle permet aussi d'atteindre, pour la compétition entre les deux acylations intracomplexes possibles, une sélectivité de 87, 98 et 100% en faveur de l'attaque du carbonyle-4 de l'anhydride mixte coordonné, par les alcools primaire, secondaire et tertiaire.

Ces résultats sont actuellement appliqués à l'acylation de polyols dans le but de bloquer sélectivement une fonction choisie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres RMN ont été enregistrés sur spectrographes Varian A60, EM 360 et Bruker WH 90 (TMS en référence interne, échelle δ en ppm, constantes de couplage J en Hz) en solution 10 à 20% dans CDCl₃, CCl₄ ou (CD₃)₂CO- abréviations: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet. Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés à 70 eV sur appareil Varian CH7. La distinction entre complexes monomères et dimères ou polymères est faite par cryoscopie dans le benzène. Les dosages par chromatographie en phase vapeur ont été effectués sur appareil Intersmatt IGC 120 FL avec détection par ionisation de flamme et programmation de températures et avec une colonne SE 30 à 10% de 1.5 m de longueur (étalon interne: n-nonadécane). Les spectres IR ont été

enregistrés sur appareil Perkin Elmer 157 G, 257 G et 225 en film liquide, en solution à 10% dans CHCl₃ ou en pastille de KBr.

Préparation des ligands L₁

[(Diméthyl 2'-4')pyridinyl-6']-3 propanol-1: L₁ R = R' = H préparé selon la méthode de Lünig³² et Walter.³³ Eb₄ = 103–104°C F = 18–20°C. [(Diméthyl 2'-4')pyridinyl-6']-3 méthyl-1 propanol-1: L₁ R = CH₃, R' = H, synthétisé par condensation de l'iodure de méthyl magnésium sur l'aldéhyde [(diméthyl 2'-4')pyridinyl-6']-2 éthanal préparé par oxydation de l'alcool L₂ R = R' = H³⁶ purifié par CPV préparative sur appareil Varian Aerograph 920 avec une colonne SE 30. [(Diméthyl 2'-4')pyridinyl-6']-4 méthyl-2 butanol-2: préparé selon³⁴ et³⁵ par condensation du dérivé lithié de la collidine avec le diméthyl 2-2 oxiranne. Eb₇ = 122°C. [(Diméthyl 2'-4')pyridinyl-6']-2 éthanol: L₁ R = R' = H préparé selon Prof.³⁷ Eb_{0,25} = 85–5°C F = 62–63°C (benzène-éther de pétrole).

Préparation des ligands L_m

Les anhydrides mixtes enoïques-acétiques (L_m) ont été synthétisés à partir des chlorures des acides éthyléniques correspondants ou par action d'un excès de cétène sur ceux-ci.

Préparation des acides éthyléniques. Acide pentène-4-oïque (m = 2) préparé selon la méthode de Linstead et Rydon³⁸ Eb₂₀ = 84–85°C. Acide heptène-6-oïque (m = 4) préparé selon la méthode de Ansell et Whitfield⁴⁰ Eb₂ = 91–92°C. Acide nonène-8-oïque (m = 6) préparé selon la méthode de Lamb et Ayers³⁹ Eb₀ = 106–108°C. Acide undécène-10-oïque (m = 8) produit commercial, redistillé: Eb₁₂ = 163°C, F = 25°C (CCl₄). Les chlorures de ces acides ont tous été préparés par action à 40°C du chlorure d'oxalyle sur une solution des acides dans le benzène, puis purifiés par distillation sous pression réduite.

Préparation des anhydrides mixtes carboxy-acétiques selon ref⁴¹ (décrite pour L₄). Dans un ballon de 10 ml, pourvu d'un réfrigérant et sous courant d'azote sec, on place 346 mg de chlorure d'acide heptène-6-oïque (2.36 mmoles) dans 5 ml de CCl₄ anhydre. On ajoute alors 117 mg (2.4 mmoles) d'acétate de sodium anhydre (conservé à l'étuve à 110°C). On laisse à 70°C pendant 18 h, la solution est filtrée rapidement. L'évaporation du solvant laisse 217 mg d'une huile incolore (74%) le volume est ajusté à 5 ml. Cette solution mère est conservée à l'abri de l'humidité et employée dans les trois jours suivant la préparation. La pureté de ces anhydrides est contrôlée par RMN; par coordination sur un complexe plan carré du Pt(II), le signal du -CO-CH₃ est déblindé de 1 à 10 Hz selon la longueur de la chaîne (nombre m) par rapport à celui de l'anhydride mixte libre ou celui de l'anhydride acétique.

Ces anhydrides peuvent être également préparés selon la méthode d'Emery et Gold³² par action d'un excès de cétène sur l'acide éthylénique. Les caractéristiques spectroscopiques suivantes sont valables pour tous les ligands L_m préparés. RMN 6-23-5-53 (m): CH₂=CHR et 5-25-4-85 (m): CH₂=CHR; 2.47 (t) J = 6.5 Hz: CH₃COOAc; 2-20 (s): CH₂COOCOR; 2-20-1-20 (m): CH₂ de la chaîne. IR (liq.): ν = CH = 3095, 3075, 3015 cm⁻¹. νCO = 1820 et 1750 cm⁻¹, νC=C = 1638 cm⁻¹.

Préparation du complexe 3(n = 2)(R = R' = H), trans[PtCl₂(C₂H₄)][(diméthyl-2'-4' pyridinyl-6')-3 propanol]]. A une solution de 368.5 mg de sel de Zeise (1 mmole) dans 5 ml d'eau on ajoute en agitant 170 mg de [(diméthyl-2'-4' pyridinyl-6')-3 propanol. L₂ R = R' = H, (1.03 mmole), dans 5 ml de chloroforme. La phase organique se colore en jaune instantanément. On laisse agiter pendant deux heures à température ambiante. La phase organique est décantée, lavée deux fois avec 5 ml d'eau et séchée sur Na₂SO₄. Le produit huileux obtenu (450 mg) est filtré sur une colonne de 30 g de Florisil (60–100 Mesh) L'éluant est une solution de chloroforme à 1% de méthanol. On recueille 380 mg (82%) d'un produit qui cristallise après quelques jours. F = 65°C. RMN: collidine propanol 7-13 (s) H méta; 3-19 (s+d): CH₃ ortho (J = 12.5 Hz; 2-40 (s) CH₃ para; OCH₂ (α) 3-75 (t) J = 6 Hz; CH₂ (γ) 3-87 (t) J = 7 Hz; 2-20 (m): CH₂ (β), éthylène 4-82 (s+d), J_{FF} = 62 Hz. IR (liq) νOH = 3450 cm⁻¹ (large); νCC-CN = 1625 cm⁻¹ (fine), et 1650 cm⁻¹, νCH₂ = CH₂ = 1500–1510 cm⁻¹ (très faible).

Préparation des esters 5. [(Me₂-4',6'-C₂H₂N)-2']-(CH₂)_n-

C(R)(R')-OCO-(CH₂)_m-CH=CH₂ (décrite pour 5(m = 8, n = 2; R = R' = H). Dans un ballon de 10 ml on dissout 165 mg de [(diméthyl-2'-4' pyridinyl-6')-3 propanol, L₂ R = R' = H, (1 mmole) dans 2 ml d'éther anhydre. On ajoute alors, à froid en agitant, 203 mg du chlorure de l'acide undécénylique (1 mmole), la solution est portée à reflux pendant 4 h L'ester chlorhydraté est alors dissous dans l'eau, basifié par une solution aqueuse de Na₂CO₃, décanté, lavé et séché sur sulfate de sodium. Le produit brut est purifié par chromatographie sur plaque de silice 60 F 254 (Merck) (épaisseur 2 mm). Les produits obtenus sont liquides et incolores. Les caractéristiques spectroscopiques suivantes sont valables pour tous les esters 5 préparés. RMN (collidinaire) 6-85 (s): H méta; 2-48 (s): CH₃ ortho; 2-25 (s): CH₃ para; 4-15 (t) J = 7.5 Hz: CH₂OCOR; 2-83 (t) J = 8 Hz: CH₂ (γ); 6-2-4-8 (m): système ABX de CH₂=CHR. IR (liq) ν = CH = 3070 cm⁻¹; νCO = 1735 cm⁻¹ (fine), νCH₂=CHR = 1638 cm⁻¹; νCC-CN = 1608 et 1750 cm⁻¹.

Préparation des macrolactones 2 par la réaction K[Pt(C₂H₄)Cl₂]+5→2+C₂H₄+KCl. Le mode opératoire a été décrit dans une communication préliminaire.³¹ Les complexes monomères ont été isolés purs avec les rendements (a) indiqués dans le Tableau 4 à partir de 0.6 mmole de sel de Zeise (221 mg) et d'ester 5.

Compétition 1 + décanol-1 dans CCl₄ à 70°C(C = 3.5 × 10⁻³ M); décrite pour 1(m = 4, n = 2; R = R' = H).

(1) **Préparation du complexe 1**(m = 4, n = 2; R = R' = H). Dans un ballon de 10 ml on place 38.5 mg de cristaux du complexe alcool 3 (n = 2 R = R' = H) (0.085 mmole) qui sont dissous dans 0.5 ml de CDCl₃. On ajoute alors, en agitant, 256 μl de la solution mère d'anhydride mixte heptène-6-oïque-acétique (L₄) dans CCl₄ (0.085 mmole) l'échange d'oléfines est terminé en moins de 0.75 h. Les caractéristiques RMN et IR de ces complexes sont données dans le Tableau 5.

(2) **Réaction compétitive entre de décanol-1 et le complexe 1**(m = 4, n = 2; R = R' = H). Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, on place 52 mg du complexe 1(m = 4, n = 2; R = R' = H) (0.085 mmoles) que l'on dissout dans 25 ml de CCl₄. On ajoute alors à la seringue 13.4 mg (16 μl) de décanol-1 (0.085 mmole). La solution est dégazée et placée sous argon puis portée à 70(±1)°C pendant 45 h. Le solvant est alors évaporé sous vide. Le produit obtenu est cristallisé et pèse 78 mg. Le complexe 2(m = 4, n = 2) peut être isolé pur par recristallisation dans un mélange eau-acétone = 1:2 après élimination du décanol par lavages successifs, à l'éther, du produit brut. (cf Rdt % (c) dans le Tableau 4).

Dans notre cas, au mélange brut obtenu on ajoute 50 μl d'une solution à 5% de n-nonadécane dans l'éthyl-benzène. Le spectre IR confirme la fin de la réaction; IR (mélange brut) (CHCl₃) νCO = 1730 cm⁻¹ (fine) νCC-CN = 1628 cm⁻¹; et 1560 cm⁻¹; νC=C = 1512 cm⁻¹ (faible). Des études préliminaires ont permis de montrer que la vitesse de ces réactions compétitives dépend notamment des valeurs des couples (m, n). La réaction avec 1(m = 8, n = 2; R = R' = H) est la plus lente de toutes celles étudiées (y compris les complexes 1: R = CH₃, R' = H) et nécessite 42 h dans les conditions choisies.

(3) **Analyse de la réaction par CPV.** Le mélange brut de la réaction, contenant la quantité déterminée d'étalon interne, est dilué dans 2 ml de CH₂Cl₂. A 1 ml de cette solution on ajoute 35 mg de triphénylphosphine (0.085 mmole = 2 équivalents) On laisse une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé et laisse les ligands décoordinés avec le complexe cis [PtCl₂(P(C₆H₅)₃)₂] cristallisé. Les ligands décoordinés sont repris dans l'éther par lavages successifs des cristaux du complexe diphosphine. La solution étherée contenant les ligands est concentrée à 1 ml et injectée en CPV. (injection: 2 μl, programmation des températures: 150°–200°C, pression N₂: 2.5 bars à 200°C). Les produits chromatographiés sont identifiés à l'aide des esters authentiques synthétisés indépendamment et les aires (hauteur par largeur à mi-hauteur) sont rapportées aux courbes d'étalonnage établies pour 5(m = 4, n = 2), 7(n = 2), 8(m = 4), et 9. La somme des aires de tous les esters correspond à la totalité de l'anhydride transformé. La précision sur les mesures est évaluée à ±4%.

(4) **Essais d'équilibration des esters obtenus.** Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de réaction de transesterification entre les lactones 2

Tableau 4. Caracteristiques analytiques des complexes 2

Complexe	m = 1, n = 2 R = R' = H	m = 2, n = 2 R = R' = H	m = 4, n = 1 R = R' = H	m = 4, n = 2 R = R' = H	m = 4, n = 2 R = CH ₃ , R' = H	m = 4, n = 2 R = R' = CH ₃	m = 6, n = 2 R = R' = H	m = 8, n = 2 R = R' = H
Rdt % ^a	23	27	68	39	98	99	46	35
Rdt % ^b	162*	200'	213'	84-55'	180	173	71	34
F ^c (+ décomposition)				208'			huileux	huileux
M ^d	475	552	577	541	555	569	517	576
M ^e (SM)	499	513	527	541			569	597
	M-35	M-35	M-35	M-35	M-35	M-70	M-35	M-70
	357, 342, 328	357, 342, 328	344, 326, 315	357, 342, 328	357, 328	405, 369, 328	357, 342, 328	357, 342, 328
		333 (asym.)	332	332-350	327-347	328-349	330-345	337-347
IR ν (PCl ₅) cm ⁻¹ ^f								
et communes à tous les complexes:								
	ν CO = 1730-1735 cm ⁻¹ (intense) (ester)							
	ν CC-CN = 1627 cm ⁻¹ et 1560 cm ⁻¹ (fortes) (pyridine coordinée)							
	ν CH ₂ =CHR = 1506-1512 cm ⁻¹ (faible) (oléfine coordinée)							
RMN (CDCl ₃) collidine ^g oléfine	7.07; 3.16 2.37	7.07 3.19 2.39	7.32 3.21 2.41	7.10 3.23 2.38	7.10 3.23 2.38	7.01 3.21 2.38	7.06 3.22 2.38	7.06 3.22 2.38
ester	dans tous les complexes (m) 6-0-5-1 = CH ₂ =CHR (m) 5-0-4-3 = CH ₂ =CHR (l) 4-45 = 5.5 Hz							
dans tous les autres complexes (m) 4-5-3-8 (valeur moyenne) (l) 4-43 = 5.5 Hz								

^a Rendement en produit isolé pur après chromatographie sur colonne de FlorisilTM des produits de réaction K[Pt(C₂H₄)Cl₂] + 5 pour 2 (m = 6, n = 2) rendement de la séparation chromatographique 50%.

^b Rendement calculé d'après les résultats des réactions de proximité soit %: 1/1 + 5 + 2 + 6, les rendements des réactions 5 et 6 étant assimilés à ceux des réactions 3 et 4 (voir partie théorique).

^c Rendement en complexe 2 (m = 4, n = 2) isolé par recristallisation après une réaction de proximité en l'absence de décanol.

^d Mesure de la masse molaire du complexe par cryoscopie dans le benzène⁶² (a + 11% pour 500 < M < 600).

^e Déplacement chimique δ des protons du noyau pyridinique dans l'ordre: H méta: CH₃, ortho (J Pt-H = 12.5 Hz): CH₃, para.

Tableau 5. Caractéristiques RMN et IR des complexes I

Complexe	m = 4, n = 1 R = R' = H	m = 4, n = 2 R = R' = H	m = 4, n = 2 R = CH ₃ , R' = H	m = 4, n = 2 R = R' = CH ₃	m = 6, n = 2 R = R' = H	m = 6, n = 2 R = CH ₃ , R' = H	m = 8, n = 2 R = R' = H
RMN (CDCl ₃) collidine ^a oléfine ^b	7-30-3-23; 2-41	7-12; 3-21; 2-38	7-10, 3-22; 2-41	7-4-3-21-2-38	7-11-3-22-2-40	7-14-3-23-2-41	7-11-3-22-2-40
		pour tous les complexes:					
				(m) 6-0-5-0 = CH ₂ =CHR (m) 4-9-4-17 = CH ₂ =CHR			
O-CH ₂ ou O-CH (α)	4-40-3-8(m)	3-77(t) J = 6 Hz	4-15-3-68(m)		3-78(t) J = 6 Hz	4-16-3-67(m)	3-77(t) J = 6 Hz
CH ₂ (γ)		3-90(t) J = 7 Hz			3-98(t) J = 7 Hz		3-92(t) J = 7 Hz
CH ₂ COOCOR ^c	2-23(s)	2-23(s)	2-23(s)	2-23(s)	2-23(s)	2-23(s)	2-23(s)
CH ₃ (R, R')			1-31(d) J = 6 Hz	1-33(s)			
IR	spectres identiques pour tous les complexes:						
	ν OH = 3450 cm ⁻¹ (large)						
	ν OH anhydride = 1820 cm ⁻¹ (forte) en 1745 cm ⁻¹ (moyenne)						
	ν CC-CN = 1625 cm ⁻¹ (forte) et 1560 (faible); pyridine coordonnée						
	ν CH ₂ =CHR = 1505-1510 cm ⁻¹ (très faible); oléfine coordonnée						

^a Déplacement chimique des protons du noyau pyridinique. Dans l'ordre: H méta, CH, ortho (J_{p-H} = 12.5 Hz), CH, para.

^b Dans tous les cas multiplets. Les données sont des valeurs moyennes.

^c Déplacement chimique du CH₃ acétyle dans le ligand libre L₄, R = R' = H, δ = 2.20 ppm.

et le décanol-1 en présence d'acide acétique, en proportions stoechiométriques, dans les conditions de la réaction compétitive. Dans les mêmes conditions réactionnelles, l'essai d'équilibration entre les esters 5, 7, 8 et 9 est négatif après 48 h (réalisé avec les esters 5 (m = 4, n = 2), 7 (m = 2), 8 (m = 4) et 9 (R = R' = H)). De même il n'y a pas de réaction de trans-estérification entre un ester d'alcool secondaire et un alcool primaire en présence d'acide acétique dans les conditions des réactions compétitives. (réalisé avec l'heptène-6 oate de pentanol-3 et le décanol-1 en présence d'acide acétique).

Remerciements—Nous remercions la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide financière accordée au titre du contrat 73-7-1862 A.S.C.O., et la société Engelhard Industries (France) pour un don de sel de platine.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹T. C. Bruice et S. Benkovic, *Bioorganic Mechanisms*, Vol. 1, p. 119, Benjamin, New York (1966).
- ²H. R. Mahler et E. H. Cordes, *Biological Chemistry*, 2ème Éd. Harper and Row, New York, 349 (1971).
- ³M. L. Bender, *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*, p. 642 Wiley, New York (1971).
- ⁴B. Capon, *Essays in Chemistry*, Vol. 3, 127 (1972).
- ⁵M. I. Page, *Chem. Society Rev.* 2, 295 (1973).
- ⁶D. R. Storm et D. E. Koshland, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5805, 5815 (1972).
- ⁷S. Milstein et L. A. Cohen, *Ibid* 94, 9159 (1972); R. T. Borchardt et L. A. Cohen, *Ibid* 94, 9166, 9175 (1972); et *Ibid* 95, 8308, 8313, 8319 (1973).
- ⁸R. Breslow, *Chem. Society Rev.* 1, 553 (1972).
- ⁹R. Breslow, S. Baldwin, T. Flechtner, P. Kalicky, S. Liu et W. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3251 (1973).
- ¹⁰R. Breslow, R. Corcoran, J. A. Dale, S. Liu et P. Kalicky, *Ibid* 96, 1973 (1974).
- ¹¹P. C. Scholl et M. R. Van de Mark, *J. Org. Chem.* 38, 2377 (1973).
- ¹²R. P. Houghton, *Chem. and Ind.* 155 (1973); et références citées.
- ¹³D. A. Buckingham, J. Dekkers et A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4173 (1973).
- ¹⁴J. P. Guthrie et Y. Ueda, *J. C. S. Chem. Comm.* 111 (1974).
- ¹⁵D. J. Cram et J. M. Cram, *Science* 183, 4127 (1974).
- ¹⁶T. Endo, S. Sato et T. Mukaiyama, *Tetrahedron Letters* 1195 (1974); et références citées.
- ¹⁷C. A. Blyth et J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3017, 3021 (1971).
- ¹⁸C. G. Overberger et C. J. Podsiadly, *Bioorganic Chem.* 3, 16 (1974); et références citées.
- ¹⁹J. P. Guthrie et Y. Ueda, *Can. J. Chem.* 51, 3936 (1973).
- ²⁰D. W. Griffiths et M. L. Bender, *Adv. in Catalysis and Related Subjects* 23, 209 (1973).
- ²¹R. Breslow et L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1075 (1970).
- ²²M. Orchin et P. J. Schmidt, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 2, 123 (1968); A. R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2661 (1967).
- ²³J. C. Chottard, D. Mansuy et J. F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.* 65, C19 (1974).
- ²⁴F. Pesa et Orchin, *Ibid* 78, C 26 (1974); *Inorg. Chem.* 14, 994 (1975).
- ²⁵D. Mansuy, J. F. Bartoli et J. C. Chottard, *J. Organometal. Chem.* 73, C 39 (1974).
- ²⁶J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 1, 136 (1968).
- ²⁷U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, p. 95. Academic Press, New York (1974).
- ²⁸N. J. Destefeno, D. K. Johnson et L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Edit.* 13, 133 (1974).
- ²⁹A. J. Pryde, B. L. Shaw et R. Weeks, *J. C. S. Chem. Comm.* 947 (1973).
- ³⁰I. Mochida, J. A. Mattern et J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3021 (1975).
- ³¹J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy, *J. C. S. Chem. Comm.* 780 (1974).
- ³²A. R. Emery et V. Gold, *J. Chem. Soc.* 1443, 1447, 1455 (1950).
- ³³A. Van Es et W. Stevens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84, 704 (1965).
- ³⁴B. Luning et C. Lundin, *Acta Chem. Scand.* 21, 2138 (1967).
- ³⁵L. A. Walter, *Org. Synth. Coll.* Vol. 3, 757 (1955).
- ³⁶Y. S. Rao et R. Filler, *J. Org. Chem.* 39, 3305 (1974).
- ³⁷E. Proft, *Ber.* 91, 957 (1958).
- ³⁸R. P. Linstead et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* 580 (1933).
- ³⁹R. C. Lamb et P. W. Ayers, *J. Org. Chem.* 27, 1441 (1962).
- ⁴⁰M. F. Ansell et G. F. Whitfield, *J. Chem. Soc. (C)*, 1098 (1971).
- ⁴¹N. F. Albertson, *Organic Reactions*, Vol. XII, pp. 154-357. Wiley, New York (1962).
- ⁴²J. A. Riddick et W. B. Bunger, *Techniques of Chemistry* (Edited par Weissberger), 3rd Edn, Vol. 2, p. 49. Wiley-Interscience, New York (1970).