

**ETUDE THERMIQUE DU CHLORURE  
DE TRANS-CHLORO-DIAMMINE-DIMETHYLSULFOXYDE-  
PLATINE(II) ET DU  
CIS-DICHLORO-AMMINE-DIMETHYLSULFOXYDE-PLATINE(II)**

*P. Khodadad et R. Ceolin\**

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE I, FACULTÉ DE PHARMACIE  
RUE J. B. CLÉMENT, F-92296 CHATENAY-MALABRY CEDEX  
\*LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE, FACULTÉ DE PHARMACIE  
2BIS, BOULEVARD TONNELLÉ, F-37032 TOURS CEDEX, FRANCE

(Reçu le 17, Mars 1986)

Trans-[Pt(II)Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)]Cl(I) and cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(DMSO) (II) were obtained by dissolving trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and its cis isomer, respectively, in DMSO. The thermal behaviour of compounds (I) and (II) was investigated by means of DTA, TG and X-ray powder diffraction studies. Compound (I) melted, trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> being recovered, with evolution of DMSO vapour. Compound (II) melted congruently at 225 °C, with decomposition, beginning in the solid state, to PtCl<sub>2</sub> and (DMSO + NH<sub>3</sub>) vapour.

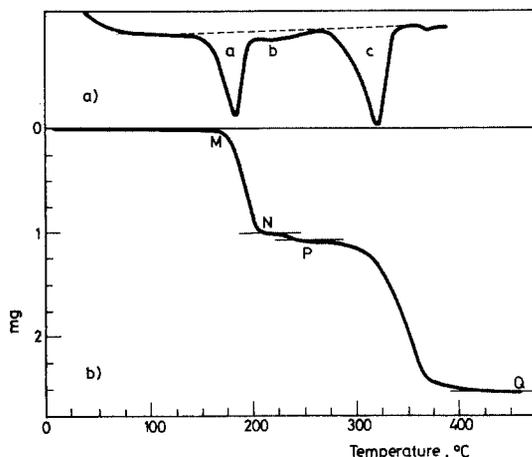
Le cis-dichloro-diammine platine (II) (cis-DDP) est utilisé en thérapeutique anticancéreuse malgré sa faible solubilité dans l'eau. Il est par contre très « soluble » dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), tout comme son isomère trans. Par évaporation d'une « solution » de cis-DDP dans le DMSO, nous espérons obtenir des monocristaux de cis-DDP afin d'en résoudre la structure qui, déterminée à 120 K [1], n'est toujours pas connue à température ambiante. Les cristaux obtenus se sont révélés identiques à ceux de cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(DMSO) que Melanson et Rochon [2] ont préparé par action de l'ammoniaque sur cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, et dont ils ont résolu la structure. Par ailleurs, l'existence de son isomère trans ayant été signalée [3], nous avons essayé de l'obtenir par évaporation d'une « solution » de trans-DDP dans le DMSO. La résolution de la structure [4] de l'espèce obtenue a montré qu'il s'agissait en fait de trans-[Pt(II)Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)]Cl.

Nous décrivons ici les comportements thermiques de ces deux composés, obtenus spontanément par action du DMSO sur cis- et trans-DDP. Il apparaît ainsi que le DMSO ne peut être utilisé comme « solvant » de cristallisation ou de purification du DDP.

### 1. Etude thermique de $\text{trans-[Pt(II)Cl(NH}_3)_2(\text{DMSO})]\text{Cl}$ (composé (I))

L'étude thermique de ce composé est décrite par les courbes d'ATD (courbe 1A) et d'ATG (courbe 1B) reproduites sur la figure 1.

Un premier effet endothermique « a » est observé, qui débute à  $160^\circ$  et qui coïncide avec une première perte de poids. Celle-ci, mesurée entre l'origine et le point *N*, conduit à un pourcentage pondéral (18,8%) inférieur à la valeur théorique (20,63%) calculée pour la perte du DMSO. Cette valeur est quasiment celle que l'on trouve au point *P* (20,26%), qui marque la fin de la seconde perte de poids observée, à laquelle correspond l'endotherme « b ». L'examen visuel en cours d'échauffement montre que l'échantillon ne fond pas lorsque s'inscrit l'endotherme « a ».



**Fig. 1**  $\text{trans-[Pt(II)Cl(NH}_3)_2(\text{DMSO})]\text{Cl}$  composé (I). 1A: courbe d'ATD, 1B: courbe d'ATG. Analyseur thermique DuPont 990 (modules DSC et TG) vitesse d'échauffement :  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , atmosphère : air, masse initiale (ATG) :  $5,32 \pm 0,04 \text{ mg}$ . Courbes reproduites conformément aux recommandations de l'ICTA [5]

L'analyse, par diffraction des rayons X, d'un échantillon échauffé ( $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) jusqu'à  $280^\circ$  indique par ailleurs que l'espèce subsistant à cette température est le trans-DDP.

Par suite, cette première étape peut être rattachée à la réaction :



Le troisième effet thermique « c » coïncide enfin avec la dernière perte de poids, qui ne laisse subsister qu'un résidu de platine finement divisé. Cette perte, mesurée entre les points *P* et *Q*, correspond à 27,72% de la masse totale initiale, valeur

proche du pourcentage pondéral théorique (27,77%) calculé dans l'hypothèse des départs simultanés du chlore et de  $\text{NH}_3$ .

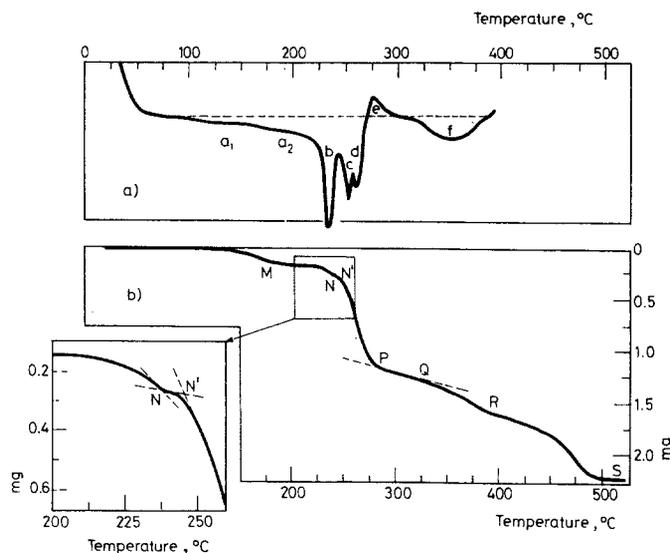
Le tableau I donne le diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{trans-[Pt(II)Cl(NH}_3)_2(\text{DMSO})]\text{Cl}$ , et sa comparaison avec celui qui est calculé à partir des paramètres du réseau cristallin [4].

## 2. Etude thermique de $\text{cis-Pt(II)Cl}_2(\text{NH}_3)(\text{DMSO})$ (composé(II))

L'étude thermique de ce composé est décrite par les courbes d'ATD (courbe 2A) et d'ATG (courbe 2B) de la figure 2.

Entre 100 et 155°, on observe à l'ATD un écart endothermique à la ligne de base (effet «  $a_1$  »). Dans le même intervalle de température, l'ATG montre une première perte de poids, mesurée entre l'origine et le point *M*, égale à 3,1%, qui correspond sensiblement aux 2/3 du pourcentage pondéral théorique du contenu en  $\text{NH}_3$  (4,71%).

Dès 155°, l'écart s'accroît légèrement (effet «  $a_2$  ») puis, entre 225 et 245°, s'inscrit un endotherme (« *b* »), qui coïncide avec une zone d'inflexion de la courbe d'ATG. Cette zone est agrandie dans l'encadré de la figure 1B. La mesure de la perte



**Fig. 2**  $\text{cis-Pt(II)Cl}_2(\text{NH}_3)(\text{DMSO})$  composé (II). 2A : courbe d'ATD, 2B : courbe d'ATG. Analyseur thermique DuPont 990 (modules DSC et TG) vitesse d'échauffement :  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , atmosphère : air, masse initiale (ATG) :  $4,86 \pm 0,04 \text{ mg}$ . Courbes reproduites conformément aux recommandations de l'ACTA [5]

**Tableau 1** Diagramme de diffraction des rayons X de trans-[Pt(II)Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)]Cl. Les distances  $d_{hkl}$  (Å) sont comparées à celles calculées à partir des constantes de la maille [4]. Intensités  $I$  estimées visuellement selon une échelle de 0 à 10, d'après films obtenus en chambre de Guinier, diamètre = 360 mm,  $\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1,5405$  Å, distances lues sur film avec une incertitude de  $\pm 0,05$  mm, étalon : As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$I$	$d$ obs.	$d$ calc.	$h k l$
2	7,8237	7,8362	0 1 1
10	7,5571	7,5540	0 2 0
9	6,5053	6,5099	1 0 0
1	5,8240	5,8210	0 2 1
2	5,6218	5,6209	1 1 $\bar{1}$
10	4,9374	4,9314	1 2 0
9	4,5599	4,5666	0 0 2
1	4,4139	4,4100	0 3 1
9	4,2669	4,2671	1 0 $\bar{2}$
1	4,1106	4,1064	1 1 $\bar{2}$
2	3,9832	3,9833	1 3 0
10	3,9054	3,9080	0 2 2
4	3,7824	3,7770	0 4 0
10	3,7123	3,7153	1 2 $\bar{2}$
2	3,4634	3,4642	1 3 1
1	3,3857	3,3829	0 3 2
9	3,2698	3,2670	1 4 0
4	3,0763	3,0758	1 2 2
3	3,0253	3,0278	2 0 $\bar{2}$
10	3,0054	3,0025	1 1 $\bar{3}$
9	2,9906	2,9893	2 2 0
4	2,9098	2,9105	0 4 2
3	2,8289	2,8282	1 4 $\bar{2}$
5	2,8116	2,8104	2 2 $\bar{2}$
4	2,7987	2,7994	1 3 2
4	2,6196	2,6173	1 3 $\bar{3}$
4	2,6048	2,6053	0 3 3
1	2,5544	2,5530	1 5 1
7	2,5129	2,5136	1 4 2
1	2,4926	2,4937	1 1 3
9	2,4661	{ 2,4660 2,4657	{ 1 5 $\bar{2}$ 2 4 0
1	2,3779	2,3793	1 4 $\bar{3}$
8	2,3629	2,3624	2 4 $\bar{2}$
7	2,3480	2,3485	1 6 0
1	2,3422	2,3431	1 0 4
3	2,2850	2,2833	0 0 4
5	2,2602	2,2596	1 3 3
1	2,2413	2,2401	2 5 $\bar{1}$
4	2,2046	2,2050	0 6 2
3	2,1716	{ 2,1700 2,1686	{ 3 0 0 1 6 $\bar{2}$

de poids, entre l'origine et le point *N*, conduit à une valeur (5,14%) légèrement supérieure à celle du pourcentage théorique de la perte totale de  $\text{NH}_3$ .

Par ailleurs, un échantillon, chauffé ( $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans le calorimètre différentiel MCB-ARION muni d'un dispositif de balayage gazeux, émet  $\text{NH}_3$  dès  $100^\circ$ , comme le montre le virage de l'indicateur de pH placé à la sortie du dispositif.

De plus, on observe visuellement que le palier *NN'* de la courbe d'ATG et que l'endotherme « *b* » à  $225^\circ$  correspondent à une fusion.

On pourrait envisager que l'espèce fondant à  $225^\circ$  soit un composé binucléaire  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})]_2$ , formé par condensation avec élimination de  $\text{NH}_3$ .

Cependant, l'examen par diffraction des rayons X des échantillons trempés à  $200^\circ$  et à  $245^\circ$  montre que les spectres de diffraction obtenus dans les deux cas sont identiques à celui du composé(II) initial, donné dans le tableau 2. Par conséquent, l'hypothèse de la formation d'un composé binucléaire est à écarter, la fusion observée à  $225^\circ$  étant celle de l'échantillon initial.

On observe ensuite la volatilisation de la quasi-totalité du DMSO (endothermes « *c* » et « *d* »), entre les points *N'* et *P* de la courbe d'ATG. Une partie du DMSO est dégradée et persiste sous forme d'un résidu fixe de pyrolyse, à la température du point *P*. Ce résidu, carboné et soufré (l'échantillon est alors noirâtre), est éliminé par oxydation dans l'intervalle *P-Q* qui coïncide avec l'exotherme « *e* ».

A  $310^\circ$ , il ne subsiste plus que  $\text{PtCl}_2$  dont le chlore est libéré en deux étapes, comme tend à l'indiquer l'inflexion *R*, qui coïncide avec la fin de l'endotherme « *f* ».

Le pourcentage pondéral de perte de poids, mesuré entre l'origine et le point *S* (45,78%), s'accorde avec la valeur théorique (45,97%) calculée dans l'hypothèse d'un résidu de platine : ce qui subsiste à  $500^\circ$  en possède l'éclat métallique et le diagramme de diffraction des rayons X.

### 3. Discussion et conclusion

#### A. Pureté du composé(II) et comportement thermique de son homologue bromé

La première perte de poids observée, qui s'achève en *M* (courbe 2B) coïncide avec celle que l'on observe pour le composé(I) entre les points *M* et *N* de la courbe 1B.

De plus, l'analyse radiocristallographique d'échantillons du composé (II) montre parfois de faibles raies de diffraction qui correspondent aux réflexions fortes du composé (I).

En admettant que la perte de poids, mesurée en *M* (courbe 2B), corresponde de ce fait à la perte du DMSO du composé (I) en impureté dans le composé (II), il est possible de déterminer le taux d'impureté, sachant que ce DMSO équivaut à 20,63% du poids de l'impureté. On trouve ainsi un taux d'impureté invariablement compris entre 8 et 15 moles p. 100.

**Tableau 2** Diagramme de diffraction des rayons X de cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(DMSO). Les distances  $d_{hkl}$  (Å) sont comparées à celles calculées à partir des constantes de la maille [2]. Même conditions opératoires que celles données dans la légende du tableau 1

<i>I</i>	<i>d</i> obs.	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>
7	6,8303	6,8447	0 1 1
7	6,3329	6,3389	1 1 0
9	5,4168	5,4232	1 1 1
10	4,5253	4,5321	0 1 2
2	4,0919	4,0914	2 0 1
2	4,0368	4,0376	1 1 2
6	3,7509	3,7610	1 2 1
6	3,7277	3,7276	2 1 1
2	3,2522	3,2572	0 1 3
6	3,1895	3,1938	1 2 2
2	3,1728	3,1732	2 1 2
1	3,0557	3,0584	1 1 3
5	3,0304	3,0336	2 2 1
1	2,8509	2,8511	3 0 1
6	2,8159	2,8157	3 1 0
9	2,7444	2,7457	2 0 3
3	2,7160	2,7192	3 1 1
8	2,6383	2,6389	1 2 3
5	2,6270	2,6272	2 1 3
8	2,6121	2,6123	0 3 2
7	2,5793	2,5789	3 0 2
8	2,4212	2,4203	1 1 4
4	2,4118	2,4116	3 2 1
8	2,3451	2,3468	2 2 3
5	2,2657	2,2660	0 2 4
4	2,2521	2,2521	2 3 2
6	2,2387	2,2401	3 2 2
5	2,2228	2,2223	4 0 0
4	2,2072	2,2096	0 4 1
5	2,1420	2,1444	1 4 1
1	2,1134	{ 2,1136 2,1130	{ 4 1 1 3 3 0
2	2,0718	2,0712	3 3 1
7	2,0299	2,0297	2 3 3
6	2,0170	2,0188	2 2 4
8	1,9960	1,9953	4 1 2
4	1,9754	1,9768	0 3 4
5	1,9297	1,9297	1 3 4
5	1,9182	1,9176	3 1 4
2	1,8993	1,9008	0 2 5

Le cis-DDP utilisé pour préparer le composé (II) étant exempt de trans-DDP, il faut admettre que l'impureté se forme lors de la « dissolution » du cis-DDP dans le DMSO.

Le comportement thermique de l'homologue bromé du composé (II) est en tout point comparable à ce dernier avec, tout au plus, un léger décalage des températures. Son obtention s'opère selon le même procédé, on décèle à l'ATG et par diffraction X la même impureté au même taux. L'analyse radiocristallographique montre que les deux homologues sont isotypes, ainsi que leurs impuretés respectives.

### B. Départ de $\text{NH}_3$

Dans les composés (I) et (II), le pourcentage de  $\text{NH}_3$  est faible. Mais, alors que dans le cas du composé (I) les résultats expérimentaux d'ATG permettent d'établir que le départ de  $\text{NH}_3$  coïncide sensiblement avec celui du chlore, il n'en est pas de même avec le composé (II) pour lequel l'appréciation du départ de  $\text{NH}_3$  est incertaine et peut conduire à des erreurs d'interprétation.

Ces dernières sont liées, comme nous l'avons montré, à la présence systématique du composé (I) dans le composé (II). Ce fait contribue à rendre incertaine la localisation de la perte de poids traduisant le départ de  $\text{NH}_3$ , tout comme l'absence de paliers horizontaux.

Cependant, l'observation du départ de  $\text{NH}_3$  à partir de  $100^\circ$  autorise une conclusion raisonnable dans le sens d'une dissociation très partielle du composé (II), dans l'état solide, en  $\text{PtCl}_2$  et  $(\text{DMSO} + \text{NH}_3)$  vapeur, cette dissociation augmentant brusquement dès que la fusion survient.

C. Enfin, les composés (I) et (II) possédant respectivement les configurations trans et cis, il apparaît, puisque ce sont des espèces chimiques différentes, que le passage de l'une à l'autre ne correspond pas à une simple isomérisation cis $\rightleftharpoons$ trans, comme on pourrait le déduire de l'étude effectuée par R. M. N. [3].

### Bibliographie

1. G. H. W. Milburn et M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* (1966) 1609-16.
2. R. Melanson et F. D. Rochon, *Acta Cryst.*, B34 (1978) 941-3.
3. P. C. Kong, D. Iyamuremye et F. D. Rochon, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 3224-6.
4. J. M. Delafontaine, P. Khodadad, P. Toffoli et N. Rodier, *Acta Cryst.*, C41 (1985) 702-3.
5. I. C. T. A., *Analysis*, 3 (1975) 236-8.

**Zusammenfassung** — Trans-[Pt(II)Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)]Cl (I) und cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(DMSO) (II) wurden durch Lösen von trans- bzw. cis-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DMSO erhalten. Das thermische Verhalten der Verbindungen I und II wurde mittels DTA, TG und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Verbindung I schmilzt unter Rückbildung von trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Entwicklung von DMSO-Dampf. Kongruentes Schmelzen der Verbindung II erfolgt unter im festen Zustand beginnender Zersetzung zu PtCl<sub>2</sub> und gasförmigen DMSO und NH<sub>3</sub> bei 225 °C.

**Резюме** — Растворением транс- и цис-комплексов PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в диметилсульфоксиде (ДМСО) были получены соответствующие диметилсульфоксидсодержащие комплексы транс-[PtCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ДМСО)]Cl (I) и цис-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(ДМСО) (II). Термическое поведение обоих соединений было изучено методом ДТА, ТГ и методом порошковой рентгенографии. Плавление соединения I сопровождалось выделением диметилсульфоксида и образованием транс-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Соединение II плавилось конгруэнтно при температуре 225 °C с разложением, начинающимся в твердом состоянии до PtCl<sub>2</sub> и смеси паров диметилсульфоксида и аммиака.