



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Preparación y reactividad de compuestos organometálicos de platino de tipo /PtXR (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ (X=HgR' o H)

Margarita M<sup>a</sup> Crespo Vicente

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

PREPARACION Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS  
ORGANOMETALICOS DE PLATINO DE TIPO  
 $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  (X = HgR' o H)

Memoria presentada en la Facultad de  
Química de la Universidad de Barcelona  
para aspirar al grado de Doctor en  
Química por Margarita M<sup>a</sup> Crespo Vicente.

Joaquim Sales Cabré, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que el presente trabajo "Preparación y reactividad de compuestos organometálicos de platino de tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  (X = HgR' o H)", que presenta Margarita M<sup>a</sup> Crespo Vicente, para aspirar al grado de Doctor en Química ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.

Barcelona, junio de 1986



Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Doctor Joaquim Sales, Director de esta Tesis,  
por su orientación y continuada ayuda en el curso  
de este trabajo.

A los Doctores Jaume Granell y Guillermo Muller  
por su generosa colaboración en el estudio y rea-  
lización de los espectros de resonancia magnética  
nuclear.

A todos los compañeros del Departamento, pues de  
todos he aprendido y recibido ayuda.

## INDICE

	Página
1. INTRODUCCION	1
2. REACCIONES ENTRE $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ y $\text{HgRR}'$	5
2.1. Antecedentes bibliográficos	5
2.2. Preparación y desmercuriación de los compuestos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$ (R = alquilo; R' = policlorofenilo)	10
2.2.1. Preparación de los compuestos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$	12
2.2.2. Desmercuriación de los compuestos $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$	13
2.3. Reacciones entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ y $\text{HgRR}'$ (R y R' grupos arilo)	17
2.3.1. Preparación del compuesto $[\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$	18
2.3.2. Preparación y propiedades de los reactivos $\text{HgRR}'$	19
2.3.3. Reacción entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ y $\text{HgRR}'$ (R = $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' = o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )	20
2.3.4. Preparación y desmercuriación del compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$	24
2.4. Caracterización de los compuestos obtenidos	32
2.4.1. Espectros infrarrojos	32
2.4.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$	37
2.4.3. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$	41
Figuras	51
3. PREPARACION Y REACTIVIDAD DE $[\text{PtHRL}_2]$	80
3.1. Antecedentes bibliográficos	80
3.1.1. Compuestos de metales de transición con ligando hidruro terminal	80
3.1.2. Compuestos de metales de transición con ligando hidruro puente	81
3.1.3. Compuestos de platino con ligando hidruro	82
3.2. Preparación de los compuestos $[\text{PtHRL}_2]$	87
3.2.1. Preparación de los compuestos $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de los compuestos $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ (X = halógeno)	87
3.2.2. Preparación de los compuestos $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ por descarboxilación de $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$	90

3.2.3.Preparación de compuestos $ \text{PtHRL}_2 $ de configuración cis	100
3.2.4.Intentos infructuosos: Acción del $\text{H}_2$	102
3.3.Caracterización de los compuestos $ \text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2 $ y $ \text{PtHRL}_2 $	108
3.3.1.Espectros infrarrojos	108
3.3.2.Espectros de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$	114
3.3.3.Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$	119
3.3.4.Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{195}\text{Pt}$	123
3.4.Reactividad de los compuestos $ \text{PtHRL}_2 $	130
3.4.1.Reacciones de descomposición térmica en solución	130
3.4.2.Reacciones de inserción	147
3.4.3.Formación de compuestos dinucleares con ligando hidruro puente de tipo $ \text{(PPh}_3)_2\text{RPt}(\mu_2\text{-H})\text{ML}_n \text{ClO}_4$	157
Figuras	168
4.CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS	237
4.1.A partir de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}$	237
4.2.A partir de los espectros de RMN de $^1\text{H}$ y de $^{195}\text{Pt}$	244
Figuras	247
5.PARTE EXPERIMENTAL	254
5.1.Parte experimental: Reacciones entre $ \text{Pt}(\text{PPh}_3)_3 $ y $\text{HgRR}'$	257
5.2.Parte experimental: Preparación y reactividad de $ \text{PtHRL}_2 $	263
6.CONCLUSIONES	273
7.BIBLIOGRAFIA	279

Abreviaturas empleadas

Me = metilo

Et = etilo

Pr = propilo

Bu = butilo

Ph = fenilo

dpe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano

cod = 1,5-ciclooctadieno

DMSO = dimetilsulfóxido

THF = tetrahidrofurano

solv = disolvente coordinado

TMS = tetrametilsilano

o- = orto

p- = para

m- = meta

## INTRODUCCION

Dentro de los compuestos con enlace  $\sigma$  (M-C) los elementos de transición del grupo 10 (Ni, Pd y Pt) han sido los más estudiados, debido a que forman un elevado número de complejos plano-cuadrados de tipo  $|\text{MXRL}_2|$  y  $|\text{MR}_2\text{L}_2|$ .

La estabilidad de estas especies depende de un conjunto de efectos electrónicos y estéreos; así cuanto más electronegativo sea R y, en general, cuanto más voluminosos sean los ligandos R y/o L más estable es el compuesto organometálico. De entre los factores de tipo estéreo cabe señalar el denominado efecto orto, debido a la presencia de sustituyentes en el grupo R en posición orto respecto al enlace  $\sigma$  (M-C), que confiere una notable estabilidad a estas especies. Es bien conocido además que para compuestos análogos, la estabilidad en función del metal decrece en el sentido  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$ , y de hecho el citado efecto orto es especialmente importante para los derivados de níquel.

Esta mayor estabilidad de los compuestos de platino puede atribuirse, en parte, a su mayor inercia que dificulta la actuación de determinados procesos de descomposición, pero esta característica comporta algunas limitaciones en el uso de los métodos generales de preparación de compuestos organometálicos.

Así, los derivados de tipo  $|\text{PtXRL}_2|$  y  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$  son difíciles de obtener por acción de los organolíticos o los magnesianos sobre  $|\text{PtCl}_2\text{L}_2|$  en especial cuando R y/o L son ligandos voluminosos, hecho que ha obligado a utilizar otros reactivos como organoestánnicos y en especial organomercurícos.

Paralelamente al desarrollo de la Química Organometálica, se ha producido un notable, y en ocasiones espectacular, avance en el campo de los hidruro-complejos en el que el platino ha desempeñado un papel destacado, siendo uno de los elementos del que se conocen más complejos con ligando hidruro. El interés que despiertan los hidruro-complejos presenta distintas vertientes, por un lado la propia naturaleza del enlace M-H, dada la singu-

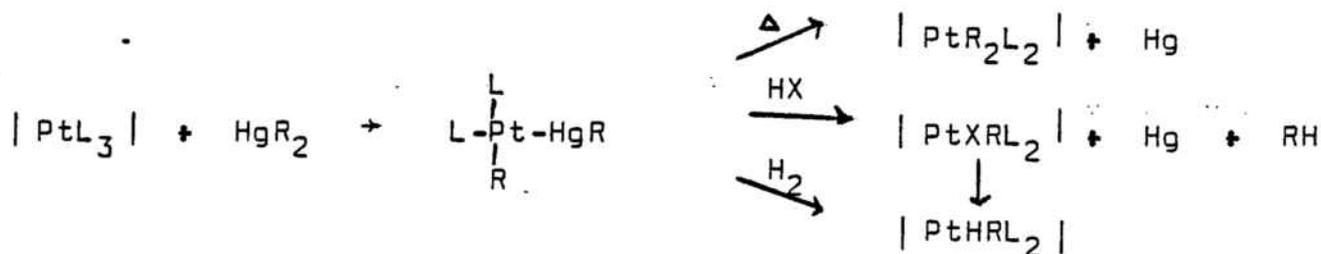
laridad del ligando hidruro, y por otro la determinación de estructuras como consecuencia, en parte, de la dificultad de localizar, en muchos casos, dicho ligando y del interés de conocer el carácter lineal o angular de las agrupaciones M-H-M.

Como consecuencia de todo lo anterior se ha producido un elevado interés en aquellos compuestos que contienen conjuntamente ligandos orgánicos e hidruro, interés incrementado, entre otras razones, por su participación como intermedios en procesos de catálisis homogénea de elevada selectividad.

Resulta sorprendente que si bien, como ya se ha indicado se han descrito numerosos compuestos con enlaces Pt-C o Pt-H, se conocen escasos ejemplos de compuestos organometálicos de platino que contengan también ligandos hidruro, y más teniendo en cuenta que los factores -ligandos voluminosos y electroatrayentes- que favorecen la formación de compuestos organometálicos son los mismos que estabilizan también a los hidruro-complejos.

Esta aparente contradicción puede ser consecuencia de la dificultad de obtener compuestos organometálicos de platino con ligandos voluminosos. En este sentido, el objeto del presente trabajo ha consistido en la preparación de nuevos compuestos organometálicos de platino con ligandos voluminosos, que fueran además capaces de formar hidruro-complejos estables.

Se ha estudiado la reacción entre organomercurícos y compuestos de platino(0) que da lugar a la formación de especies bimetalicas con enlaces Pt-Hg, a partir de las cuales se pueden obtener por desmercuriación, compuestos organometálicos de platino(II) con ligandos de elevado tamaño, así como intermedios capaces de dar lugar a hidruro-complejos.



Para ello, siguiendo trabajos previos realizados en este Departamento, se ha investigado la acción de organomercurícos mixtos,  $HgRR'$ , donde al menos uno de los grupos orgánicos es un radical fenilo con sustituyentes Cl, Me o OMe, en distintas posiciones, es decir un grupo relativamente voluminoso, sobre  $|Pt(PPh_3)_3|$ , que posee una fosfina también grande. La formación de los correspondientes compuestos con enlaces Pt-Hg, podía dar lugar por un lado a organometálicos de platino con dos grupos orgánicos distintos,  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ , de los que se conocen escasos ejemplos, y por otro podían conducir a la obtención de hidruro-complejos de platino estables.

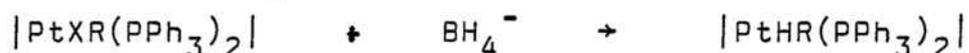
En concreto, se ha encontrado que si bien a partir de  $HgRR'$  ( $R = CH_3$  o  $C_2H_5$ ;  $R' =$  policlorofenilo) se forman los compuestos bimetálicos cis- $|(PPh_3)_2R Pt HgR'|$ , no es posible obtener los correspondientes  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ , porque junto al proceso de desmercuriación se produce la descomposición de los organometálicos obtenidos.

En el caso en que R y R' sean derivados arílicos no es siempre posible aislar los compuestos con enlace Pt-Hg, ya que se produce la desmercuriación espontánea cuando el arilo unido al mercurio no contiene sustituyentes en posición orto, obteniéndose finalmente mezclas de los distintos organometálicos de platino  $|PtR_2(PPh_3)_2|$ ,  $|PtR'_2(PPh_3)_2|$  y  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ .

De lo anterior se deduce que si bien este método no es adecuado para la preparación de  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ , si ha permitido ampliar el número de compuestos con enlace Pt-Hg descritos así como conocer su comportamiento frente al proceso de desmercuriación y la distinta facilidad de los enlaces Hg-C a experimentar la inserción de la especie " $Pt(PPh_3)_2$ ".

. En cuanto a los hidruro-complejos  $|PtHR(PPh_3)_2|$  se han preparado varios nuevos compuestos de este tipo. Para ello se han utilizado fundamentalmente dos procedimientos:

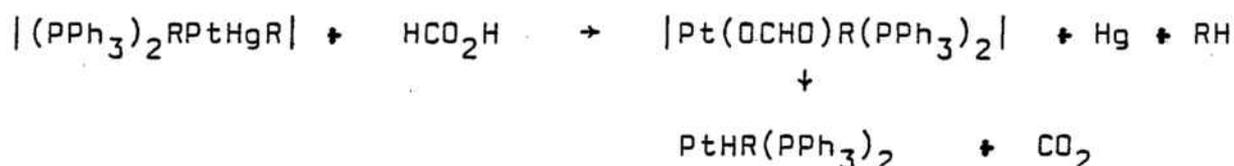
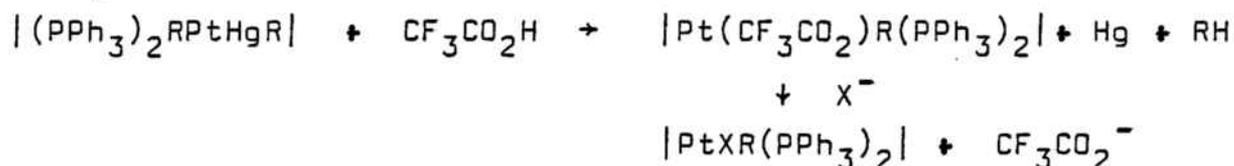
a) acción del  $\text{BH}_4^-$  sobre organometálicos de platino(II):



b) descarboxilación de formiato-complejos de platino(II):



En ambos métodos, los reactivos adecuados pueden proceder de especies con enlaces Pt-Hg:



Se han investigado también algunas reacciones de inserción al enlace Pt-H y en especial la estabilidad térmica de los hidruro-complejos en solución, cuyos resultados pueden interpretarse en base al tamaño y electronegatividad de los ligandos y de la configuración cis o trans de los complejos.

Aprovechando el cierto carácter dador de los ligandos hidruro en los  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  preparados, ha sido posible obtener por reacción con  $|\text{Au}(\text{THF})(\text{PPh}_3)|\text{ClO}_4$ , especies dinucleares con ligando hidruro puente  $|(\text{PPh}_3)_2\text{RPt}(\mu_2\text{-H})\text{AuPPh}_3|\text{ClO}_4$ .

Los nuevos compuestos se han caracterizado por las técnicas habituales, en especial mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{195}\text{Pt}$ . A partir de los valores de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento se han encontrado una serie de correlaciones lineales que permiten discutir el efecto de la electronegatividad del grupo R sobre la fuerza de los enlaces Pt-P o Pt-H, en especial según ocupen posiciones cis o trans respecto al ligando R.

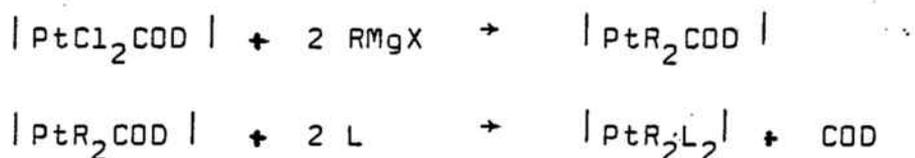
REACCIONES ENTRE  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgRR}'$

2.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

En la actualidad se conocen un gran número de compuestos organometálicos de platino (II) con enlace  $\sigma(M-C)$ , los cuales son plano-cuadrados y están generalmente estabilizados por ligandos del tipo de las fosfinas.

El método general de obtención de estos compuestos se basa en el uso de reactivos organolíticos u organomagnésicos, los cuales permiten introducir uno o dos grupos orgánicos en la esfera de coordinación del platino.(1)a(5)

Sin embargo, este método presenta serias limitaciones cuando se trata de introducir grupos arilo con sustituyentes voluminosos en orto, en especial si la especie de partida  $|PtCl_2L_2|$  contiene una fosfina L voluminosa, como la  $PPh_3$ . En este caso la acción de organomagnésicos u organolíticos sobre la especie  $|PtCl_2COD|$ , y una posterior sustitución del ligando COD por la fosfina L, puede conducir a compuestos que no pueden ser preparados por la acción directa sobre  $|PtCl_2L_2|$ . El proceso puede representarse mediante las reacciones: (6),(7)



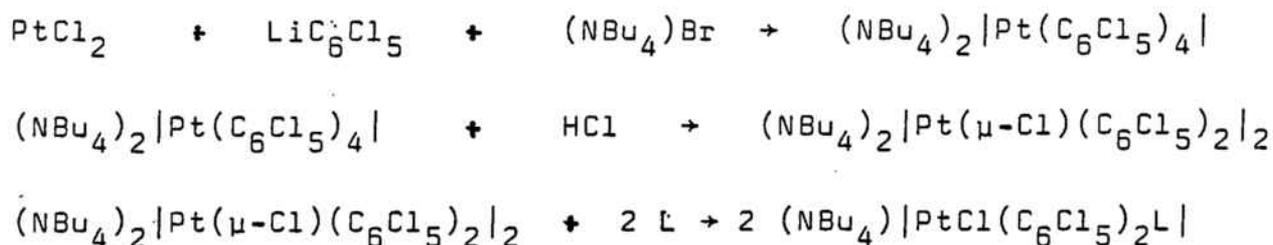
En los últimos años, H.A. Brune y colaboradores han preparado un gran número de compuestos de tipo  $cis-|PtR_2(PPh_3)_2|$ ,  $cis-|PtXR(PPh_3)_2|$  y  $cis-|PtRR'(PPh_3)_2|$  (R y R' son grupos fenilos sustituidos y X es Cl o Br). Cuando R es un grupo meta o para-sustituido, la reacción entre  $cis-|PtCl_2(PPh_3)_2|$  y m- o p- $C_6H_4YMgBr$  (Y =  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ,  $N(CH_3)_2$ , F, Cl,  $CF_3$ ) conduce a la formación de los correspondientes compuestos  $cis-|PtR_2(PPh_3)_2|$ , o bien  $cis-|PtBrR(PPh_3)_2|$  según las cantidades de reactivo y los tiempos de reacción empleados. (8) a (10)

Estos autores logran introducir grupos R con sustituyentes en orto empleando reactivos organolíticos ; por ejemplo , la reacción entre  $\text{cis-|PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  y  $\text{RLi}$  ( $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  ;  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{F}$  ;  $2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ) conduce a la formación de los compuestos  $\text{cis-|PtR}_2(\text{PPh}_3)_2\text{|}$ . (11),(12) En cambio, cuando  $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  o  $2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$  , la reacción entre  $\text{cis-|PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  y  $\text{RLi}$  conduce únicamente a los compuestos  $\text{cis-|PtClR}(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  , y no es posible introducir dos grupos R. Para estos grupos, es posible obtener los correspondientes compuestos  $\text{cis-|PtR}_2(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  a partir de la reacción entre el correspondiente  $\text{RLi}$  y  $\text{|PtCl}_2\text{COD|}$  , seguida de reacción con  $\text{PPh}_3$ . (11)

Para los compuestos meta y para-sustituídos , es posible obtener los compuestos  $\text{cis-|PtClR}(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  mediante la reacción de  $\text{cis-|PtR}_2(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  con  $\text{HCl}$  disuelto en éter. (10). Una posterior reacción de  $\text{cis-|PtClR}(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  con reactivos organomagnésicos o organolíticos conduce a la obtención de compuestos  $\text{cis-|PtRR}'(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  , en los cuales R y R' son fenilos con distintos sustituyentes en las posiciones orto, meta y para. (8),(10),(13)

Los compuestos  $\text{trans-|PtXR}(\text{PPh}_3)_2\text{|}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{Br}$  ;  $\text{R} = \text{fenilos meta o para-sustituídos}$  ) pueden prepararse por isomerización de los compuestos cis. Este proceso tiene lugar al calentar los compuestos sólidos en atmósfera de  $\text{N}_2$ , o bien , al llevar a reflujo las soluciones en diclorometano o acetona de los compuestos cis en presencia de  $\text{PPh}_3$ . (9),(11)

Otro método basado en el empleo de reactivos organolíticos es el seguido por Usón y colaboradores , en el cual , el reactivo inicial es  $\text{PtCl}_2$  y las reacciones pueden representarse según : (14)



o bien , en exceso de L (L =  $\text{PEt}_3$  ,  $\text{PPh}_3$ ) :



La obtención de compuestos organometálicos de platino con enlaces  $\sigma(\text{M-C})$  mediante reacciones de adición oxidante presenta algunas limitaciones respecto a los compuestos análogos de níquel y paladio ; en efecto, la acción de los haluros orgánicos RX sobre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  sólo conduce a compuestos de tipo  $|\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2|$  para R = p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$  (Y = H,  $\text{CH}_3$  ,  $\text{NO}_2$  , Br ) y X = I . (15)

Otros métodos de preparación de compuestos de platino con ligandos arilo se basa en el empleo de reactivos de estaño , de mercurio, y en menor extensión de plomo. C. Eaborn y colaboradores han logrado preparar compuestos de tipo  $|\text{PtXRL}_2|$  y  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$  mediante la acción de  $\text{SnMe}_3\text{R}$  sobre distintos sustratos de platino como son cis- $|\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{L}_2|$  ,  $|\text{PtCl}_2\text{COD}|$  o  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en dimetilsulfóxido ; en los dos últimos casos , la reacción se completa con la sustitución de los ligandos neutros COD o DMSO por la fosfina L (L =  $\text{PPh}_3$  , dpe) (16)a(18)

R.J. Cross ha estudiado la utilización de compuestos organomercurícos como reactivos arilantes para la obtención de compuestos organometálicos de platino. La reacción entre  $\text{HgR}_2$  y  $|\text{PtCl}_2\text{L}_2|$  conduce a la formación de compuestos del tipo trans- $|\text{PtClRL}_2|$ , si la fosfina L es poco voluminosa , y aun así los rendimientos no son elevados. (19)

Además , R.J. Cross ha estudiado la reacción entre  $\text{HgR}_2$  (R = alquilo, arilo, alquino, o ciclopentadienilo ) y  $|\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{L}|$  (L =  $\text{PMePh}_2$ ) , comprobando que en el compuesto

$|\text{PtClR}(\text{CO})\text{L}|$  obtenido , el grupo R se sitúa en la posición trans a la fosfina L. (20)

El mismo tipo de reacción permite introducir un segundo grupo orgánico ; así , por ejemplo , la acción de  $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  sobre  $|\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{L}|$  conduce a la obtención de  $|\text{Pt}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{L}|$  , y la acción de  $\text{HgPh}_2$  sobre  $|\text{PtClPh}(\text{CO})\text{L}|$  da  $|\text{PtPh}_2(\text{CO})\text{L}|$  . (21),(22)

En este Departamento , M. Seco comprobó que con fosfinas voluminosas como  $\text{PPh}_3$  y grupos fenilo per o poli-clorados , la acción de  $\text{HgR}_2$  sobre  $\text{cis-}|\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2|$  en disolución no podía considerarse un método adecuado de preparación de los compuestos  $|\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2|$ .

Sin embargo , la misma reacción llevada a cabo en estado fundido , permitió preparar los compuestos  $\text{trans-}|\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2|$  con buenos rendimientos , incluso para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ . Este método no ha permitido , en cambio , la obtención de compuestos de tipo  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$  con dos grupos orgánicos. (23)

Los reactivos organomercurícos  $\text{HgR}_2$  o  $\text{HgXR}$  pueden , además , experimentar reacciones de adición oxidante sobre compuestos de platino(0) ; esta reacción ha sido ampliamente estudiada por Sokolov(24) y constituye un método de síntesis adecuado para compuestos de tipo  $|\text{PtXRL}_2|$  o  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$ , vía la formación de compuestos con enlace Pt-Hg.

Por ejemplo , la reacción entre  $\text{HgPh}_2$  y  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  conduce a la formación de  $\text{cis-}|\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2|$ . En función de la naturaleza electrónica y el volumen de los grupos R , la reacción entre  $\text{HgR}_2$  y  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  puede conducir a aislar compuestos con enlace Pt-Hg , según la reacción :



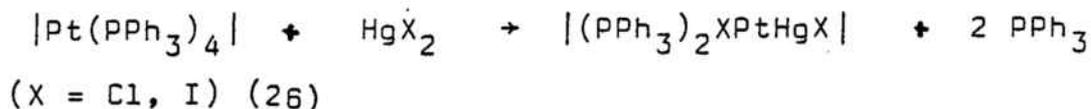
Estos compuestos pueden experimentar reacciones de desmercuriación cuando se someten al efecto de la radiación ultravioleta, obteniéndose así los compuestos  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$



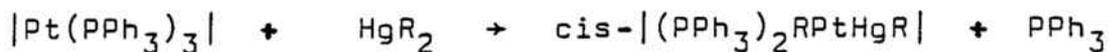
M. Seco ha estudiado también la acción de los compuestos  $\text{HgR}_2$  (R = grupo fenilo per o poli-clorado) sobre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$ . En todos los casos obtuvo los compuestos con enlace Pt-Hg correspondientes, para los cuales estudió el proceso de desmercuriación térmica en disolución. De este modo, logró preparar los compuestos  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$  cuando R tiene un único átomo de cloro en la posición orto; en cambio, no fue posible obtener estos compuestos cuando R posee dos átomos de cloro en orto, recuperándose inalterados los compuestos iniciales con enlace Pt-Hg. (25)

- 2.2. PREPARACION Y DESMERCURIACION DE LOS  
COMPUESTOS  $[(PPh_3)_2RPHgR']$   
(R = alquilo ; R' = policlorofenilo)

Los primeros compuestos con enlace platino-mercurio fueron preparados por R.S.Nyholm en 1967 según la reacción:



Una reacción similar permitió a V.I.Sokolov preparar los primeros compuestos organometálicos con enlace Pt-Hg,  $|(\text{PPh}_3)_2(\text{CF}_3)\text{PtHg}(\text{CF}_3)|$  y  $|(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PtHg}(\text{C}_6\text{F}_5)|$ , ambos de configuración cis (24), (27), (28)



Previamente, V.I.Sokolov había estudiado la reacción entre  $\text{HgPh}_2$  y  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  que conduce a la formación del compuesto de platino(II),  $|\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2|$ . Esta reacción se interpreta como una adición oxidante del compuesto organomercurio sobre el compuesto de platino(0), la especie con enlace Pt-Hg formada, al no ser estable, da lugar a la formación de mercurio metálico y del complejo de platino(II). (29)

Empleando los reactivos organomercurios de fórmula general  $\text{HgXR}$ , V.I.Sokolov observó, así mismo, que la mayor o menor estabilidad del enlace Pt-Hg en el compuesto  $|(\text{PPh}_3)_2\text{XPtHgR}|$  depende de la naturaleza del grupo R, así como del grupo X. (29)

Los factores que inciden en la estabilidad del enlace intermetálico son de tipo estérico y de tipo electrónico. Los sustituyentes voluminosos en torno al enlace Pt-Hg estabilizan a éste. Así, por ejemplo, la reacción entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y cloruro de mesitilmercurio, conduce a la formación de un compuesto con enlace Pt-Hg, en tanto que cuando el reactivo organomercurio es el cloruro de p-tolil-

mercurio se forma mercurio metálico y el correspondiente compuesto de platino(II). Por otra parte, se observa que los grupos atrayentes de electrones estabilizan al enlace intermetálico; por ejemplo, cuando  $R = CF_3$  o  $C_6F_5$  el compuesto  $|(PPh_3)_2R Pt Hg R|$  es estable, mientras que para  $R =$  fenilo, no es posible aislar el compuesto análogo.

Los resultados obtenidos en este Departamento para la reacción entre  $|Pt(PPh_3)_3|$  y  $HgR_2$  (25) y para la reacción entre  $|Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2|$  y  $HgClR$  (30) ( $R =$  grupo policlorofenilo con uno o dos átomos de cloro en orto) son similares a los descritos por V.I. Sokolov. La adición de  $HgR_2$  sobre  $|Pt(PPh_3)_3|$  conduce a la formación de compuestos  $cis-|(PPh_3)_2R Pt Hg R|$ , todos ellos estables a temperatura ambiente. Aquellos compuestos en los que  $R$  tiene dos átomos de cloro en las posiciones orto respecto del enlace intermetálico son estables incluso cuando sus soluciones xilénicas se calientan a reflujo. En cambio, en estas condiciones, se logra la desmercuriación de los compuestos con enlace Pt-Hg en los cuales  $R$  tiene un solo cloro en orto, y se obtienen los compuestos  $|PtR_2(PPh_3)_2|$ .

La reacción entre  $|Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2|$  y  $HgClR$  permite la obtención de compuestos con enlace Pt-Hg cuando  $R$  es un grupo policlorofenilo con dos átomos de cloro en orto:



En cambio, cuando el grupo  $R$  tiene un solo cloro en orto, la menor estabilidad del compuesto con enlace intermetálico, impide que éste sea aislado, en las condiciones en que se lleva a cabo la reacción.

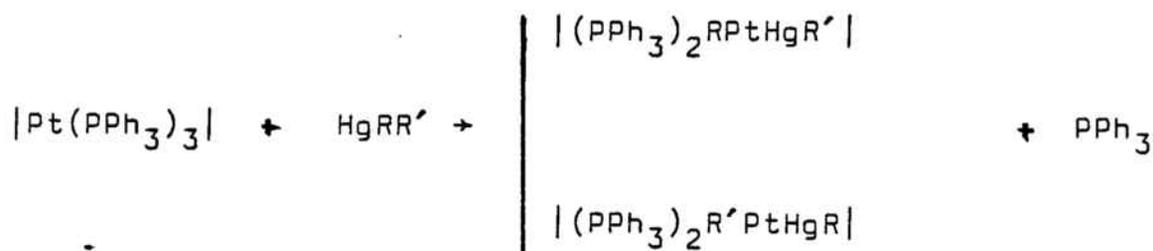
De este modo, para los compuestos con grupos policlorofenilo se pone también de manifiesto la importancia de los efectos estéreos en la estabilidad del enlace Pt-Hg,

siendo siempre más estables aquellos en los que el grupo R posee dos átomos de cloro en orto. Por otra parte, la presencia de éstos confiere una mayor electronegatividad al grupo R, y por tanto, el efecto electrónico refuerza el efecto estérico sobre la estabilidad de estos compuestos.

Como ya se ha indicado, uno de los objetivos de este trabajo era la preparación de compuestos del tipo  $|(PPh_3)_2R Pt Hg R'|$ , es decir, con dos grupos orgánicos distintos, con objeto de estudiar la posible obtención de compuestos de tipo  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ , a partir de ellos.

### 2.2.1. Preparación de los compuestos $|(PPh_3)_2R Pt Hg R'|$

Los compuestos organomercurícos  $HgRR'$  actúan sobre el  $|Pt(PPh_3)_3|$  de la misma forma que lo hacen los compuestos  $HgR_2$ . El proceso que tiene lugar es la adición oxidante del reactivo organomercuríco sobre la especie de platino(0); puede considerarse también como la inserción de una unidad  $Pt(PPh_3)_2$ , formada por disociación de una fosfina, en el enlace Hg-C. En el caso de los organomercurícos asimétricos, los dos enlaces Hg-C no son iguales y el hecho de que la inserción se produzca en uno u otro enlace, determina la formación de uno u otro isómero, con distinta secuencia de enlace. Así,



En este Departamento, M. Seco preparó los compuestos  $|(PPh_3)_2R Pt Hg R'|$  en los cuales  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6Cl_5$  y  $2,3,4,5-C_6HCl_4$  y en este trabajo se han preparado aquellos

en los que  $R = CH_3$  ,  $R' = 2,3,5,6-C_6HCl_4$  ;  $2,3,4,6-C_6HCl_4$  ,  $2,4,6-C_6H_2Cl_3$  ;  $2,3,4-C_6H_2Cl_3$  ;  $2,5-C_6H_3Cl_2$  y  $R = CH_2CH_3$  ,  $R' = 2,4,6-C_6H_2Cl_3$  ;  $2,5-C_6H_3Cl_2$ . Los compuestos con enlace platino-mercurio se han obtenido mediante la reacción de  $[Pt(PPh_3)_3]$  con la cantidad equimolecular de  $HgRR'$  preparados por reacción de  $RMgBr$  con  $HgClR'$  - en benceno, bajo atmosfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Al cabo de dos horas, la solución se concentra a sequedad, se extrae con hexano la trifenilfosfina libre y el residuo se recrystaliza en benceno-hexano.

En todas las reacciones ensayadas , se obtiene un único isómero del compuesto con enlace platino-mercurio , con una configuración cis de las fosfinas. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón permiten afirmar que el isómero formado es  $[(PPh_3)_2RPtHgR']$  ( $R = CH_3$  o  $CH_2CH_3$ ;  $R' =$  grupo policlorofenilo). La reacción correspondiente es:



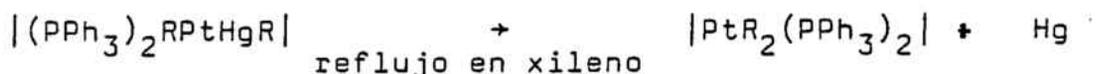
de modo que la inserción de la unidad  $Pt(PPh_3)_2$  tiene lugar en el enlace Hg-alquilo.

### 2.2.2. Desmercuriación de los compuestos $[(PPh_3)_2RPtHgR']$

Hemos visto que factores estéreos y factores electrónicos determinan la estabilidad de los compuestos con enlace platino-mercurio , de modo que, dependiendo de la naturaleza de los grupos orgánicos enlazados al mercurio y al platino , se aíslan compuestos con enlace intermetálico , o bien , se obtiene precipitación de mercurio , en idénticas condiciones de reacción.

Sin embargo , aun en el caso en que se aíslan compuestos con enlace Pt-Hg , es posible lograr la desmercuriación de éstos, sometiénolos a condiciones más enérgicas.

Así, Sokolov et al. describen la desmercuriación de  $[(PPh_3)_2(CF_3)PtHg(CF_3)]$  cuando es sometido a radiación ultravioleta(24). M. Seco halló que los compuestos  $[(PPh_3)_2R^1PtHgR]$  en los que el grupo policlorofenilo R posee un solo átomo de cloro en posición orto, desmercurian cuando se llevan a reflujo sus soluciones xilénicas,



En cambio, aquellos compuestos para los cuales R es un grupo policlorofenilo con dos átomos de cloro en posición orto, se recuperan inalterados cuando sus soluciones en xileno se llevan a reflujo.(25)

La desmercuriación de los compuestos  $[(PPh_3)_2R^1PtHgR']$  preparados produciría los compuestos de platino (II) con dos grupos orgánicos distintos  $[PtRR'(PPh_3)_2]$ , lo que ampliaría notablemente el interés preparativo de esta reacción.

Se ha probado la reacción de desmercuriación por efecto del calor para los compuestos  $[(PPh_3)_2R^1PtHgR']$  ( $R = CH_3$  o  $CH_2CH_3$ ). Para ello, se lleva a reflujo las disoluciones en xileno o etilbenceno de los productos. Se ha observado que en ningún caso ha sido posible la formación de los compuestos  $[PtRR'(PPh_3)_2]$  ya que el proceso de desmercuriación va acompañado de descomposición del producto. Esto se ha observado tanto para los compuestos en los que R tiene un átomo de cloro en orto, como para aquellos en los que tiene dos átomos de cloro en orto, si bien para estos últimos la reacción es algo más lenta. Se observa un oscurecimiento gradual de la solución, seguido de la formación tanto de mercurio metálico como de platino metálico. Una vez filtrado el residuo metálico, el análisis de la solución por cromatografía de gases muestra la presencia de óxido de trifenilfosfina así como del policlorofenilo  $R'H$  correspondiente.

Por otra parte , cuando se emplean disolventes de menor punto de ebullición con objeto de evitar la descomposición de los productos, tampoco se logran obtener los compuestos  $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ . En efecto, cuando se llevan a reflujo las soluciones de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  en benceno o tolueno , estos productos se recuperan inalterados , incluso después de diez horas , y tanto si  $\text{R}'$  tiene uno o dos átomos de cloro en posición orto.

El proceso de desmercuriación requiere una elevada temperatura , a la cual ocurre además la descomposición del compuesto. A. Morvillo y A. Turco describen la termólisis de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtI}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) en hidrocarburos a  $120^\circ \text{C}$  , la cual produce metano. El mecanismo que sugieren es el de ruptura homolítica del enlace  $\text{Pt-CH}_3$  , seguida de abstracción de hidrógeno para producir metano. Otro posible mecanismo es la eliminación bimolecular de metano a partir de los ligandos metilo coordinados, con formación de un compuesto con ligando metileno puente. (31)

Comparando con estos resultados, parece lógico que las soluciones de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) en xileno o etilbenceno, disolventes de elevado punto de ebullición , llevadas a reflujo conduzcan a una descomposición de los productos. El hecho de que se produzca la desmercuriación , la cual ocurre por un mecanismo radicalario , puede incluso favorecer la ruptura homolítica del enlace  $\text{Pt-alkilo}$  , lo que aceleraría la descomposición.

Por otra parte, se ha comprobado que los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  son estables en disolución de cloroformo sólo durante cortos periodos de tiempo. Si se mantiene varias horas en disolución a temperatura ambiente, se observa la formación de mercurio metálico. Esta desmercuriación está favorecida por la acción de la luz solar. El producto de platino (II) que se forma no contiene el grupo alquilo, y sí en cambio el grupo policlorofenilo  $\text{R}'$ ,

se trata de  $[\text{PtClR}'(\text{PPh}_3)_2]$ . Este hecho sugiere que los enlaces Pt-alquilo pueden romperse con relativa facilidad, y no son por tanto adecuados para la preparación de compuestos de tipo  $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$  por este método.

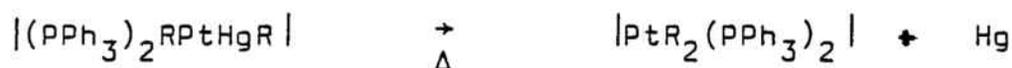
La adición de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  a compuestos de tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$  (R = policlorofenilo) produce la desmercuriación de éstos con formación de RH y del compuesto  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . Sin embargo, para los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  (R =  $\text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), la reacción con  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  conduce a la obtención de  $\text{R}'\text{H}$ , Hg y del compuesto  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ , lo que indica que ocurre la ruptura del enlace Pt-alquilo.

2.3. REACCIONES ENTRE  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgRR}'$   
(R y R' grupos arilo iguales o distintos)

Hemos visto en el capítulo anterior que no ha sido posible obtener los compuestos  $|\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2|$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' =$  policlorofenilo), a partir de los correspondientes compuestos con enlace Pt-Hg, lo que se atribuye a la poca estabilidad de los enlaces Pt-alquilo.

Por este motivo, se pensó en abordar la preparación de compuestos de tipo  $|\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2|$ , con dos grupos arilos distintos, vía la formación de compuestos con enlace platino-mercurio.

Tal como hemos indicado anteriormente, han sido preparados por este método compuestos de tipo  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$   $\text{R} =$  grupo arilo, bien sea por desmercuriación de los correspondientes  $|\text{(PPh}_3)_2\text{RptHgR}|$ , según las reacciones:



( $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ;  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ),

o bien, en el caso en que  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , directamente por reacción de  $\text{HgR}_2$  con  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$ , según la reacción:



Para los compuestos  $\text{HgRR}'$ , según el volumen de los grupos  $\text{R}$  y  $\text{R}'$ , y especialmente de aquel de los dos grupos arilo que permanezca unido al mercurio, podrá aislarse o no el intermedio con enlace Pt-Hg. Con objeto de estudiar esta reacción y especialmente su aplicabilidad para preparar compuestos organometálicos de platino con dos grupos arilo distintos, se ha ensayado la acción de los compuestos  $\text{HgRR}'$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; o-tolilo; mesitilo) sobre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$ . Se ha estudiado también la reacción de

$|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  con  $\text{Hg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{o-tolilo})$ , en este caso la presencia de sustituyentes en orto en ambos grupos estabilizará el enlace Pt-Hg. Además, se ha estudiado la reacción entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y  $\text{Hg}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , con objeto de ampliar el estudio de las reacciones entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y compuestos arilmercúricos.

### 2.3.1. Preparación del compuesto $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$ .

La reacción entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y  $\text{Hg}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , llevada a cabo en benceno, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, produce al cabo de varias horas el compuesto  $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$ , así como mercurio metálico y trifenilfosfina. La mezcla de reacción se filtra, se concentra a sequedad y se extrae con hexano la trifenilfosfina; al recrystalizar el sólido obtenido en benceno-hexano, se obtiene el producto puro, con un rendimiento del 55%.

Esta reacción es similar a la descrita por V.I. Sokolov para  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; en ambas, la ausencia de grupos voluminosos en posición orto, así como de grupos atrayentes de electrones, impide aislar los correspondientes compuestos con enlace Pt-Hg.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  del producto obtenido muestra que su geometría es cis. Dado que los compuestos con enlace Pt-Hg preparados presentan una geometría cis, puede deducirse que el proceso de desmercuriación ocurre sin variación de la geometría. El compuesto cis- $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$  había sido obtenido en solución por C. Eaborn a partir del correspondiente complejo con ligando ciclooctadieno(16). Posteriormente, (32) ha sido preparado por H.A. Brune y colaboradores vía magnesianos. Las constantes espectroscópicas que unos y otros autores indican concuerdan bien con los valores hallados.

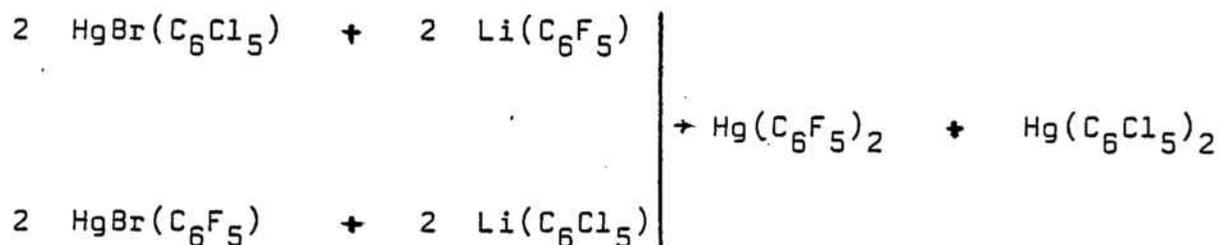
2.3.2. Preparación y propiedades de los reactivos organo-mercúricos HgRR'.

Es importante destacar la tendencia a la simetrización que presentan los compuestos organomercúricos no simétricos HgRR' en disolución. Este proceso puede representarse mediante la reacción:



y constituye la inversa de la llamada reacción de desproporción.

Esta redistribución de grupos depende de la estabilidad del compuesto no simétrico respecto a la de los mercurianos simétricos, y en principio está más favorecida cuando los grupos R y R' son similares en cuanto a su naturaleza química. Así, por ejemplo, el pentafluorofenil(pentaclorofenil)mercurio no puede obtenerse vía organolíticos, ya que la reacción que tiene lugar es : (33)



Del mismo modo, en este trabajo, no ha sido posible la obtención del compuesto  $\text{Hg}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$ , puro, debido, probablemente, al proceso de simetrización que ocurre durante el intento de preparación. Este hecho puede atribuirse a que los grupos ortoclorofenilo y 2,5-diclorofenilo son parecidos entre sí, en cuanto a su electronegatividad y a los efectos estéreos que presentan, y por tanto la tendencia a la simetrización es elevada.

El compuesto  $\text{Hg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{o-tolilo})$  se ha preparado por la acción del bromuro de ortoclorofenilmagnesio sobre el  $\text{Hg}(\text{o-tolilo})\text{Cl}$  y, del mismo modo que los compuestos  $\text{HgRR}'$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' =$  policlorofenilo), no presenta tendencia alguna a la simetrización, tanto en las condiciones de preparación como en las condiciones en que se lleva a cabo la reacción con los compuestos de platino(0).

Los compuestos  $\text{HgRR}'$  ( $\text{R} =$  fenilo,  $\text{R}' =$  o-tolilo, mesitilo,  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) se han preparado mediante la reacción entre bromuro de fenilmagnesio y  $\text{HgR}'\text{Cl}$ , tal y como describe Kharasch. (34), (35), (36)

El comportamiento de los compuestos  $\text{HgR}'\text{Ph}$  frente a la redistribución de grupos parece depender principalmente de la presencia o ausencia de  $\text{PPh}_3$  en el medio. Así, estos compuestos pueden ser preparados sin indicios de simetrización y son estables durante varias horas en disolución bencénica en ausencia de trifenilfosfina. En cambio, se observa un proceso de simetrización parcial cuando se mantienen estos compuestos en disolución bencénica que contiene  $\text{PPh}_3$  durante varias horas con agitación. El compuesto  $\text{HgPh}(\text{o-tolilo})$  parece ser el más afectado por este proceso.

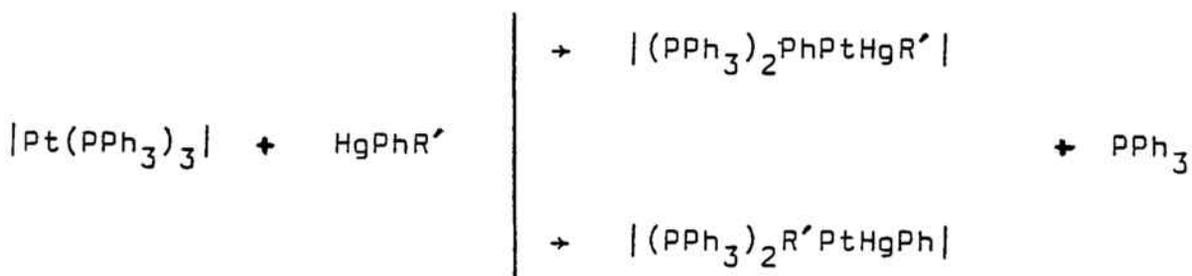
### 2.3.3. Reacción entre $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ y $\text{HgRR}'$ ( $\text{R} = \text{Ph}$ ; $\text{R}' =$ o-tolilo, mesitilo, $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ).

En todos los casos la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgRR}'$  se lleva a cabo en benceno, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, empleando cantidades equimoleculares de los reactivos. Inmediatamente, se observa la formación de mercurio metálico, excepto para  $\text{R}' =$  mesitilo. Al cabo de cuatro horas se da por finalizado el proceso de desmercuriación, por lo cual, una vez filtrado el mercurio y eliminada la  $\text{PPh}_3$  formada, se procede al análisis de los productos obtenidos por resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ .

No se ha logrado reacción alguna entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y  $\text{HgPh}(\text{mesitilo})$  aun cuando se mantiene con agitación durante 60 horas una mezcla equimolecular de ambos reactivos disueltos en benceno. El empleo de  $|\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  no modifica este resultado. Este hecho podría justificarse por el efecto inductivo dador de electrones de los sustituyentes metilo del grupo mesitilo que causa una disminución en la tendencia por parte del mercurio a aceptar los electrones del platino. Este resultado está de acuerdo con el comportamiento de carbenoide nucleófilo de la especie  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  que justifica la facilidad para reaccionar con compuestos  $\text{HgR}_2$ , en los que R es un grupo orgánico fluorado. Por otra parte, la baja solubilidad del compuesto  $\text{HgPh}(\text{mesitilo})$  podría ser la responsable de la inercia de éste frente al compuesto de platino(0).

Se ha visto que la reacción de  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  con  $\text{HgPhR}'$  ( $\text{R}' = o\text{-tolilo}, 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) no permite aislar los correspondientes compuestos con enlace Pt-Hg, debido a que ocurre inmediatamente un proceso de desmercuriación.

En principio, la reacción puede ocurrir según dos caminos:



En el primer caso, el compuesto con enlace Pt-Hg, en el cual el grupo  $\text{R}'$  unido al mercurio tiene sustituyentes voluminosos en orto ( $\text{CH}_3$  o  $\text{Cl}$ ) debería ser estable. En efecto,  $|(\text{PPh}_3)_2(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)|$  (25), así como  $|(\text{PPh}_3)_2\text{R}'\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)|$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) son estables tanto en estado sólido como en disolución.

En el segundo caso, la ausencia de grupos voluminosos en posición orto en el grupo arilo coordinado al mercurio, impide aislar el compuesto con enlace Pt-Hg. Esto es lo que se observa al llevar a cabo la reacción entre  $\text{HgPh}_2$  o  $\text{Hg}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  y  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$ .

El hecho de que ocurra una desmercuriación inmediata indica que en ambos casos, el grupo fenilo permanece unido al mercurio en el intermedio con enlace Pt-Hg. La inserción de la unidad  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  tiene lugar en el enlace Hg-C correspondiente al grupo R'.

Se ha observado que los productos obtenidos en ambas reacciones no consisten únicamente en el compuesto esperado  $|\text{PtPhR}'(\text{PPh}_3)_2|$ , sino en una mezcla compleja de productos. Por ello, una vez realizada la reacción, filtrado el mercurio metálico y extraída la trifenilfosfina, se ha procedido en cada caso al análisis de las mezclas de reacción obtenidas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ . El análisis de estos espectros se detalla más adelante y ha permitido identificar los productos formados en cada una de las reacciones, así como las proporciones en que se forman. Estos resultados se muestran en el esquema adjunto.

Los porcentajes de los productos obtenidos son similares en ambas reacciones. El producto mayoritario  $|\text{PtPhR}'(\text{PPh}_3)_2|$  representa aproximadamente un 60% del total de productos obtenidos y aparece únicamente en la forma cis para R' = o-tolilo y en las formas cis y trans para R' = 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Los productos  $|\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2|$  y  $|\text{PtR}'_2(\text{PPh}_3)_2|$  representan ambos aproximadamente un 20%.

Aparte del hecho de obtener una mezcla de productos en ambas reacciones, se observa que todos los productos obtenidos cuando R' = o-tolilo tienen geometría cis, mientras que cuando R' = 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  se obtienen productos de geometría cis y trans. En principio, para aquellas

Reacciones entre  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2$  y  $\text{HgPhR}'$

<u>Reactivo <math>\text{HgPhR}'</math></u>	<u>Productos</u>	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{\text{J(P-Pt)}}{\text{Hz}}$	$\frac{\%}{\%}$
$\text{HgPh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	$\text{cis- PtPh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2 $	17,8 19,7	1697 1787	60
	$\text{cis- PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2 $	19,6	1734	22
	$\text{cis- Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2 $	16,5	1725	18
$\text{HgPh}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$	$\text{cis- PtPh}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2 $	14,7 20,1	2000 1780	45 } 64
	$\text{trans- PtPh}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2 $	21,6	3080	
	$\text{trans- Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{PPh}_3)_2 $	23,6	3120	16
	$\text{cis- PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2 $	19,6	1740	20

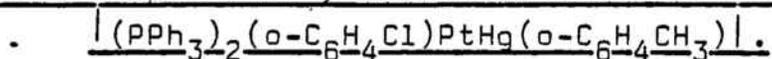
(Referencia:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

reacciones en que se produce una desmercuriación espontánea la geometría del producto de platino obtenido es cis, como es el caso de  $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$  o  $[\text{Pt}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ . El hecho de que haya isomerización a formas trans podría relacionarse con los resultados hallados por M. Seco para la desmercuriación térmica de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$ , de configuración cis y con  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ,  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ,  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , que conduce a los isómeros cis y trans de  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en distintas proporciones. (25)

Podría pensarse en una simetrización parcial previa de los organomercurícos  $\text{HgRR}'$ , favorecida por la trifenílfosfina libre, de modo que  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  reaccionase con las especies  $\text{HgR}_2$ ,  $\text{HgR}'_2$  y  $\text{HgRR}'$  dando lugar a mezclas de reacción complejas. Sin embargo, hemos indicado anteriormente que los compuestos  $\text{HgPhR}'$  se redistribuyen únicamente en presencia de trifenílfosfina. Se ha comprobado que cuando las reacciones se llevan a cabo empleando el compuesto de partida  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ , de modo que no hay fosfina libre en el medio, se obtienen idénticos productos y con porcentajes similares.

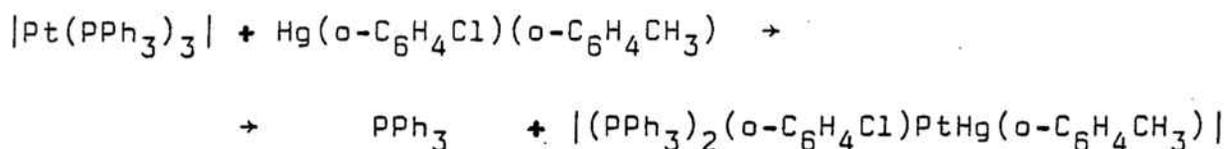
Además una simetrización parcial de los compuestos  $\text{HgPhR}'$  ( $\text{R}' = o\text{-tolilo}$ ,  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) produciría  $\text{HgR}'_2$ , los cuales al reaccionar con  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  darían compuestos estables con enlace Pt-Hg, que no han sido detectados. La hipótesis de que la mezcla de productos esté causada por la redistribución previa de los reactivos organomercurícos en las condiciones de la reacción puede descartarse.

#### 2.3.4. Preparación y desmercuriación del compuesto

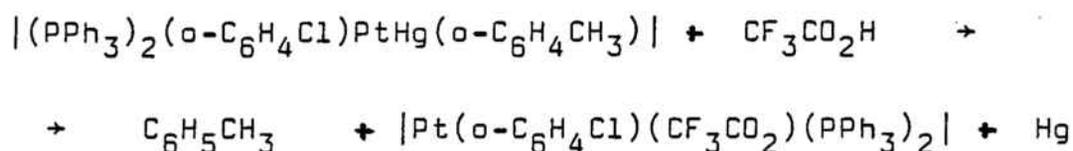


Se ha estudiado la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{Hg}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(o\text{-tolilo})$ , en benceno, en atmósfera de nitrógeno, y a temperatura ambiente. Esta reacción conduce a la formación de un compuesto con enlace platino-mercurio,

el cual, se recristaliza en benceno-hexano , una vez extraída la PPh<sub>3</sub> libre formada en el proceso.



El espectro de RMN de <sup>31</sup>P de este producto muestra que se trata de un único isómero. La secuencia de enlace se ha deducido de la reacción con ácido trifluoroacético.



En este caso, la formación de tolueno así como de  $|Pt(o-C_6H_4Cl)(CF_3CO_2)(PPh_3)_2|$  indican que el compuesto con enlace intermetálico obtenido corresponde a la fórmula  $|(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o-C_6H_4CH_3)|$ .

De la secuencia de enlace de los compuestos con uniones Pt-Hg hasta aquí obtenidos puede deducirse que la inserción de la especie Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es más favorable en el enlace Hg-alquilo que en el enlace Pt-policlorofenilo, y por otra parte , más favorable en el enlace Hg-C correspondiente al grupo ortoclorofenilo que en el correspondiente al grupo ortotolilo. Lo cual , junto con los resultados obtenidos empleando los compuestos HgPhR', permite establecer que la migración del grupo orgánico desde el mercurio al platino ocurre de acuerdo con la secuencia : alquilo >> arilo , y dentro de los arilos: ortoclorofenilo > ortotolilo > fenilo.

Se ha estudiado la reacción de desmercuriación del compuesto  $|(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o-C_6H_4CH_3)|$  en xileno

a reflujo . Los grupos arilo unidos al platino y al mercurio poseen ambos un solo sustituyente en orto , por lo cual cabe pensar que se comportará de modo análogo a los compuestos  $[(PPh_3)_2RPtHgR]$  , en los cuales  $R = 2,3,4,5-C_6HCl_4$  ,  $2,3,4-C_6H_2Cl_3$  ,  $2,5-C_6H_3Cl_2$ . Estos compuestos experimentan una desmercuriación en xileno a reflujo para dar una mezcla de los isómeros cis y trans- $|PtR_2(PPh_3)_2|$  (25) La reacción análoga del compuesto estudiado conduciría a la formación de  $|PtRR'(PPh_3)_2|$ .

El compuesto  $[(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o-C_6H_4CH_3)]$  se disuelve en xileno, y la mezcla se lleva a reflujo durante varias horas , se observa una precipitación gradual de mercurio. Una vez filtrado el mercurio, se concentra la solución y se disuelve en benceno el residuo obtenido para analizarlo por resonancia magnética nuclear de  $^{31}P$ . El espectro obtenido se discute más adelante y muestra la presencia del compuesto cis- $|Pt(o-C_6H_4CH_3)_2(PPh_3)_2|$  , así como de tres compuestos de platino con disposición trans de las fosfinas, tal y como se indica en el esquema adjunto. En la bibliografía no se han hallado datos de RMN de  $^{31}P$  para los compuestos de platino con grupos ortoclorofenilo y ortotolilo , por lo que no ha sido posible asignar estas señales. Sin embargo, la presencia del compuesto cis- $|Pt(o-C_6H_4CH_3)_2(PPh_3)_2|$  indica que ha ocurrido una redistribución de grupos similar a la observada en el apartado 2.3.3. .Por otra parte, la obtención de productos con geometría trans indica que durante la desmercuriación ocurre un proceso de isomerización, debido a las condiciones de elevada temperatura requeridas, de modo similar a los resultados obtenidos por M. Seco. Los tres productos de geometría trans presentes en la disolución obtenida aparecen en unas cantidades que representan el 21% , el 23% , y el 33 % del total de productos obtenidos. Estos podrían ser los compuestos

Desmercuriación de  $|(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o-C_6H_4CH_3)|$

<u>Productos</u>	<u><math>\delta(P)</math> (ppm)</u>	<u><math>J(P-Pt)</math> (Hz)</u>	<u>%</u>
cis- $ Pt(o-C_6H_4CH_3)_2(PPh_3)_2 $	16,5	1726	23 (C <sub>2</sub> )
$\left\{ \begin{array}{l} \text{trans-}  Pt(o-C_6H_4CH_3)_2(PPh_3)_2  \\ \text{trans-}  Pt(o-C_6H_4Cl)_2(PPh_3)_2  \\ \text{trans-}  Pt(o-C_6H_4Cl)(o-C_6H_4CH_3)(PPh_3)_2  \end{array} \right.$	21,9	3028	21 (T <sub>3</sub> )
	22,7	3125	33 (T <sub>4</sub> )
	23,5	3150	23 (T <sub>5</sub> )

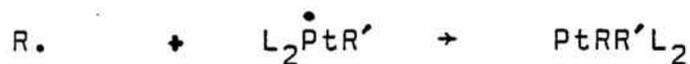
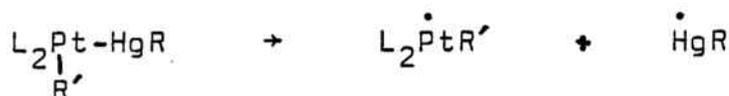
(Referencia  $H_3PO_4$ )

trans- $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2|$  , trans- $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$   
trans- $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2|$  .Dada la proximidad  
de los valores de  $\delta(\text{P})$  y  $\text{J}(\text{P-Pt})$  no puede descartarse que  
se trate de isómeros syn y anti. Este tipo de isomería puede  
presentarse en los compuestos que poseen dos grupos arilo  
orto-sustituídos ocupando posiciones mutuamente cis o  
trans, y se debe a que los sustituyentes en orto pueden  
hallarse ambos al mismo lado del plano de coordinación del  
metal o bien uno a cada lado. En la bibliografía , se han  
descrito tanto compuestos de níquel de este tipo en los  
que ha sido posible detectar ambos isómeros por RMN de  
 $^1\text{H}$  o de  $^{31}\text{P}$ , como compuestos que aparecen en una única  
forma. Por ejemplo, el compuesto  $|\text{Ni}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPhMe}_2)_2|$   
aparece únicamente en la forma anti(37), en cambio el  
compuesto  $|\text{Ni}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{PPhMe}_2)_2|$  aparece como mezcla  
de isómeros syn y anti(38). En cuanto a los compuestos de  
platino, podemos destacar que no se ha observado este  
tipo de isomería en los compuestos  $|\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2|$  ( $\text{R} =$   
 $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  ;  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  ;  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ) ni tampoco  
en los preparados por H.A. Brune como por ejemplo cis-  
 $|\text{Pt}\{2,5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{F}\}_2(\text{PPh}_3)_2$  o cis- $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)\sim$   
 $\sim(\text{PPh}_3)_2|$  . En el caso de existir estos isómeros syn y  
anti la diferencia entre los valores de  $\delta(\text{P})$  es pequeña ,  
generalmente menor de 1 ppm, y también deben ser pareci-  
dos los valores de  $\text{J}(\text{P-Pt})$ .

De cualquier forma, la presencia del compuesto cis-  
 $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$  es indicativa de la redistribución  
de grupos que tiene lugar en la desmercuriación del compues-  
to  $|\text{(PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)|$  , y que impide obte-  
ner el compuesto de tipo  $|\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2|$  puro.

Los resultados obtenidos en la desmercuriación del compuesto  $[(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o-C_6H_4CH_3)]$  son similares a los obtenidos en las reacciones entre  $[Pt(PPh_3)_3]$  y  $HgRR'$  ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = 2,5-C_6H_3Cl_2$  o  $o-C_6H_4CH_3$ ) lo que indica que la redistribución de grupos debe tener lugar en ambos casos durante el proceso de desmercuriación.

El proceso de desmercuriación ocurre por un mecanismo radicalario(39) con la ruptura homolítica del enlace Pt-Hg para dar los radicales  $\dot{R}'PtL_2$  y  $\dot{R}Hg$ , éste último produce el radical R. :



Este proceso explica la formación de  $[PtRR'L_2]$  pero no la de las especies  $[PtR_2L_2]$  y  $[PtR'L_2]$ . Estas últimas sólo se formarían mediante la ruptura del enlace Pt-R'.

Otra posibilidad sería la formación de los dos isómeros  $[(PPh_3)_2R'PtHgR]$  y  $[(PPh_3)_2RPtHgR']$  los cuales darían lugar a los radicales  $R'PtL_2$ ,  $RPtL_2$ , R y R', que podrían combinarse entre sí para dar lugar a todas las especies detectadas. Sin embargo, en la demercuriación del compuesto  $[(PPh_3)_2RPtHgR']$  ( $R = o-C_6H_4Cl$  y  $R' = o-C_6H_4CH_3$ ) se parte de un único isómero con enlace Pt-Hg, por lo cual esta hipótesis no resulta válida. Tampoco lo es en las reacciones entre  $[Pt(PPh_3)_3]$  y  $HgRR'$  ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = o-C_6H_4CH_3$  o  $2,5-C_6H_3Cl_2$ ), ya que en este caso las especies  $[(PPh_3)_2RPtHgR']$  deben ser relativamente estables frente a la desmercuriación.

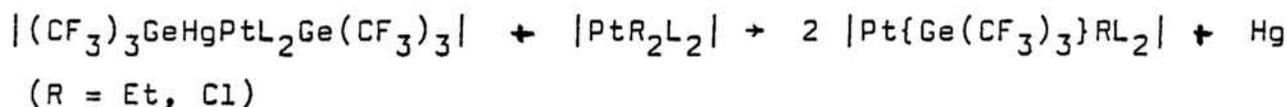
Al abordar la preparación de compuestos con dos grupos orgánicos distintos debe tenerse en cuenta la posibilidad de que ocurra un proceso de redistribución de grupos. Estos procesos ocurren en mayor o menor extensión en la preparación de compuestos de tipo  $[PtRR'L_2]$  por distintos métodos. C. Eaborn y

A. Pidcock(40) han preparado compuestos de tipo  $|\text{PtClRL}_2|$  y  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$  (R = arilo sustituido, L =  $\text{PPh}_3$  o dpe), mediante la reacción entre  $\text{PtCl}_2\text{cod}$  y  $\text{SnMe}_3\text{R}$  seguida de sustitución de la olefina por fosfina. La reacción entre  $|\text{PtClRcod}|$  y  $\text{SnMe}_3\text{R}'$ , seguida de reacción con fosfina, puede conducir a la obtención de compuestos de tipo  $|\text{PtRR}'\text{L}_2|$ , sin embargo en muchos casos se obtienen mezclas de los compuestos  $|\text{PtRR}'\text{L}_2|$ ,  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$ ,  $|\text{PtR}'\text{L}_2|$ . Estos autores han observado que también ocurre intercambio de grupos arilo entre  $|\text{PtR}_2\text{cod}|$  y  $|\text{PtCl}_2\text{cod}|$  o  $|\text{PtR}'\text{cod}|$ .

Por otra parte, R.J. Puddephatt y P.J. Thompson han estudiado la reacción entre  $\text{cis-}|\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $\text{cis-}|\text{PtMe}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  que produce  $\text{cis-}|\text{PtClMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . En uno y otro caso, la reacción se describe como sustitución electrófila de segundo orden con un estado de transición cíclico del tipo (40), (41):

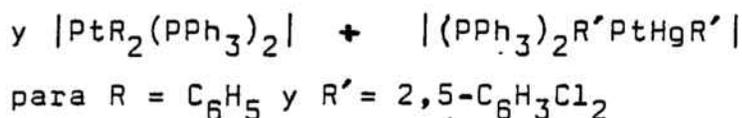
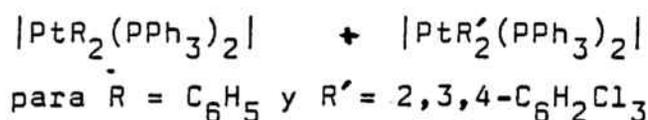


M.N. Bochkarev describe la reacción (42):



la cual se interpreta como intercambio de los grupos  $\text{Ge}(\text{CF}_3)_3$  y R entre el compuesto con enlace Pt-Hg y el compuesto de platino(II), seguida de desmercuriación.

Con objeto de comprobar si puede existir intercambio de grupos entre los compuestos de platino(II) o entre un compuesto con enlace Pt-Hg y un compuesto de platino(II) se han ensayado las reacciones:



sin embargo, no se ha observado al seguir estas reacciones por

RMN de  $^{31}\text{P}$ , intercambio de grupos, ni siquiera cuando se calientan a reflujo las disoluciones bencénicas de los dos reactivos.

Dado que no ocurre intercambio de grupos, el mecanismo que se propone es de tipo radicalario, de modo que la especie  $\text{L}_2\text{PtR}'$  por ruptura homolítica genere  $\text{R}'\cdot$  y la especie  $\text{PtL}_2$ . El proceso global podría representarse:



los radicales  $\text{R}$  y  $\text{R}'$  al reaccionar con la especie  $\text{PtL}_2$  pueden dar lugar a la formación de los compuestos  $|\text{PtR}_2\text{L}_2|$ ,  $|\text{PtR}'_2\text{L}_2|$  y  $|\text{PtRR}'\text{L}_2|$ , en relación 1:1:2. Los porcentajes hallados en las reacciones entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y  $\text{HgPhR}'$  se aproximan bien a esta relación. Por otra parte, la especie  $\text{PtL}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ) ha sido propuesta como intermedio activo en distintos procesos como por ejemplo en la oligomerización de especies de platino(0). Ambos puntos apoyan el mecanismo radicalario propuesto.

#### 2.4. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

Los compuestos  $[(PPh_3)_2R'PtHgR']$  son sólidos blancos o ligeramente amarillos, solubles en benceno, poco solubles en metanol o etanol y prácticamente insolubles en hexano o eter. Todos los compuestos son estables al aire aunque son sensibles a la acción de la luz tanto en sólido como en disolución. Son muy solubles en diclorometano y cloroformo, pero en estos disolventes se observa una desmercuriación gradual.

El compuesto  $[Pt(p-C_6H_4OCH_3)_2(PPh_3)_2]$  es un sólido blanco, soluble en benceno, diclorometano o cloroformo e insoluble en metanol, etanol o hexano. Es estable al aire.

En la tabla I se indican los resultados analíticos así como las temperaturas de descomposición para todos estos compuestos. Las conductividades en acetona y las medidas magnéticas indican que se trata de compuestos no-electrólitos y diamagnéticos, por tanto su geometría es plano-cuadrada.

Estos compuestos se han caracterizado además por sus espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo 31.

#### 2.4.1. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los compuestos  $[(PPh_3)_2R'PtHgR']$  se han realizado en la zona  $4000-250\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de KBr y se muestran en las páginas 51 a 55. En ellos se observan las bandas debidas a la trifenilfosfina coordinada, así como las bandas debidas al grupo  $R'$  coordinado. Las bandas debidas al stretching C-H de los grupos alifáticos- metilo o etilo- que deben aparecer en la zona  $2960-2850\text{ cm}^{-1}$  no son siempre visibles. En el espectro del compuesto  $[(PPh_3)_2(o-C_6H_4Cl)PtHg(o\text{-tolilo})]$  aparecen las bandas características de los grupos fenilos orto-sustituídos, si bien algunas de ellas se observan difícilmente por estar solapadas con las de la fosfina.

TABLA I

## DATOS ANALITICOS

<u>Compuestos</u>   <u>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RPtHgR'</u>	<u>Ta desc. (°C)</u>	<u>Análisis elementales</u>	
<u>R</u>   <u>R'</u>		<u>% C exp(calc)</u>	<u>% H exp(calc)</u>
CH <sub>3</sub>   2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	180	49,5 (47,75)	3,3 (3,33)
CH <sub>3</sub>   2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	160	46,3 (46,28)	3,2 (3,14)
CH <sub>3</sub>   2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	193	47,4 (46,28)	3,1 (3,14)
CH <sub>3</sub>   2,3,4,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	174	45,1 (44,90)	3,0 (2,98)
CH <sub>3</sub>   2,3,5,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	181	45,4 (44,90)	3,1 (2,98)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	130	49,1 (48,24)	3,5 (3,50)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	142	45,3 (46,77)	3,3 (3,28)
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl   o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	168	53,3 (52,41)	3,7 (3,68)
Pt(p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	182	64,2 (64,31)	4,7 (4,72)

TABLA II  
ESPECTROS INFRARROJOS

<u>Bandas de PPh<sub>3</sub></u> ( $\text{cm}^{-1}$ )	<u>Bandas de 2,3,5,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub></u> ( $\text{cm}^{-1}$ )	<u>Bandas de 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub></u> ( $\text{cm}^{-1}$ )
3040 d	1540 h	1520 d
1580 d	1530 f	1370 m
1570 d	1375 m	1300 m
1480 f	1360 m	1220 d
1440 mf	1310 m	1160 d
1180 m	1250 d	850 d
1095 mf	1150 f	790 f
1070 d	1045 m	620 m
1030 m	845 m	
1000 m	650 f	
750 } mf		
740 }		
700 } mf		
690 }		
625 d		
540 m		
525 mf		
515 mf		
495 f		

TABLA II - (continuación)

<u>Bandas de o-<math>C_6H_4Cl</math></u> ( $cm^{-1}$ )	<u>Bandas de o-<math>C_6H_4CH_3</math></u> (*) ( $cm^{-1}$ )	<u>Bandas de p-<math>C_6H_4OCH_3</math></u> ( $cm^{-1}$ )
1565 m	1565 m	3080 d
1420 d	1380 d	3000 d
1240 d	1275 d	2960 d
1020 m		2840 d
		1590 m
		1470 m
		1450 d
		1320 d
		1270 mf
		1240 mf
		1160 d
		1045 f
		1035 h
		815 m
		810 f
		800 m

(\*) : se indican las bandas no solapadas por las de  $PPh_3$  )

( mf: muy fuerte- f: fuerte- m: media- d:debil- md: muy debil - h: hombro)

TABLA II - (continuación)

<u>Bandas de 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-</u> (cm <sup>-1</sup> )	<u>Bandas de 2,3,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-</u> (cm <sup>-1</sup> )	<u>Bandas de 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-</u> (cm <sup>-1</sup> )
1560 md	1420 f	1565 d
1530 d	1330 m	1360 d
1380 d	1310 d	1235 d
1360 d	1235 d	1160 d
1250 m	1150 d	1120 d
1160 m	800 m	1020 m
1150 d	780 d	875 d
1130 d		
1025 m		
870 d		
850 m		
810 m		
790 m		

La posición e intensidad de las principales bandas de los grupos orgánicos se detallan en la tabla II y se corresponden bien con los valores descritos en la bibliografía para los compuestos  $[\text{NiXRL}_2]$  (43) o  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$  (44). El espectro infrarrojo del compuesto  $[\text{Pt}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$  muestra las bandas debidas al grupo para-anisol, las cuales concuerdan con los valores descritos para los compuestos análogos de níquel. (43)

En todos los espectros infrarrojos registrados se observan las bandas debidas a la trifenilfosfina coordinada con intensidades y posiciones acordes con las de la bibliografía (45) y que se detallan en la tabla II.

Entre las bandas de la trifenilfosfina hay que destacar la que aparece a  $550\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ , debido a que su intensidad parece depender únicamente de la geometría que poseen los complejos (46). Así, en los compuestos de geometría cis, esta banda aparece bien definida y con la misma intensidad que las otras bandas que aparecen en esta zona; en cambio, en los compuestos de geometría trans, esta banda no aparece o lo hace con una intensidad mucho menor, del orden del 10% de las otras bandas de esta zona. Para todos los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  preparados se ha observado la presencia de esta banda en los espectros infrarrojos, lo que sugiere una configuración cis de las fosfinas entre sí. Este hecho queda confirmado por los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo realizados.

#### 2.4.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

Los espectros de resonancia nuclear de  $^1\text{H}$  se han realizado empleando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y TMS como referencia. Se muestran en las páginas 56 a 66.

La zona de los protones aromáticos no se ha estudiado especialmente debido a que la gran intensidad de las señales

de la trifenilfosfina dificulta, en ocasiones, la asignación de las señales atribuidas a los protones de los grupos R'. En adelante, nos ceñiremos al estudio de la zona en la que aparecen los protones no-aromáticos de los grupos R y R'.

Los espectros de los compuestos  $[(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR]$  permiten asignar una geometría cis en cuanto a la disposición de las fosfinas, así como confirmar que el grupo metilo está unido al platino. La zona del espectro en que aparecen los protones metálicos presenta una estructura común consistente en una señal central que aparece en forma de doblete debido al acoplamiento con el fósforo en trans y flanqueada por otro par de dobletes que se deben al acoplamiento de los protones metálicos con el núcleo de platino  $^{195}Pt$ . Las intensidades de las señales siguen la relación 1:4:1 de acuerdo con la abundancia natural del  $^{195}Pt$  (33,7%), núcleo cuyo spin nuclear tiene un valor  $I = 1/2$ . El desplazamiento químico varía de  $\delta = -0,3$  ppm a  $\delta = -0,5$  ppm al cambiar el grupo R'. Las variaciones en los valores de las constantes de acoplamiento tampoco son significativas, siendo además estos valores relativamente pequeños; así  $^3J(H-P)$  se mantiene prácticamente constante con un valor de 3,5 Hz, en tanto que  $^2J(H-Pt)$  varía entre 19 y 21 Hz. El hecho de que las diferencias entre los valores hallados para los distintos compuestos de la serie sean pequeñas se justifica por la disposición cis entre el grupo  $CH_3$  y la agrupación  $HgR'$ . Así, la variación de la electronegatividad del grupo R' afecta poco al desplazamiento químico de los protones metálicos y a las constantes de acoplamiento con los núcleos  $^{31}P$  y  $^{195}Pt$ .

En algunos espectros, se observan unas señales que se atribuyen al acoplamiento de los protones metálicos con el núcleo de mercurio  $^{199}Hg$  y que permiten deducir un valor de 97-98 Hz para la constante de acoplamiento  $^3J(H-Hg)$ .

Los espectros de los compuestos  $[(PPh_3)_2(C_2H_5)PtHgR']$

son más complejos en cuanto a la zona de los protones alquílicos. En ambos aparecen dos múltipletes centrados a 0,8 y 0,45 ppm para  $R' = 2,4,6-C_6H_2Cl_3$  y a 0,75 y 0,40 ppm para  $R' = 2,5-C_6H_3Cl_2$ . Las señales que aparecen a campo más bajo se atribuyen debido a su menor intensidad al grupo metilo. Debido a la complejidad de estos múltipletes no ha sido posible su interpretación; sin embargo, podemos señalar que cabe esperar acoplamiento entre los núcleos de hidrógeno y los núcleos de fósforo y platino, y además entre los núcleos de hidrógeno correspondientes a los grupos metilo y metileno.

Habitualmente, en las moléculas orgánicas que contienen un grupo etilo, las señales correspondientes al grupo metilo aparecen a campo más alto (0,8-1,2 ppm) que las del grupo  $CH_2$  (1,1-1,8 ppm). El hecho de que para estos compuestos ocurra lo inverso puede atribuirse a que el grupo  $CH_2$  está unido a la agrupación intermetálica Pt-Hg de elevada densidad electrónica. También para los compuestos de tipo  $|(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR'|$  se observa que la señal de los protones metílicos ocurre a campos más altos de lo habitual, siendo los valores de  $\delta$  negativos.

Los valores de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento para los compuestos  $|(PPh_3)_2R PtHgR'|$  ( $R = CH_3$  o  $C_2H_5$ ), se dan en la tabla III y los espectros se muestran en las páginas 56 a 64.

De modo general, se observa que las señales de los grupos metilo o etilo aparecen a campo más alto en los compuestos con enlace Pt-Hg que en los compuestos de partida  $Hg(CH_3)R'$  o  $Hg(C_2H_5)R'$ , lo que indica que en los primeros hay una densidad electrónica mayor en torno al grupo orgánico.

En el espectro del compuesto  $|(PPh_3)_2R PtHgR'|$ , siendo  $R = o-C_6H_4Cl$  y  $R' = o$ -tolilo, se observa una señal a 2,6 ppm atribuible al sustituyente metilo del grupo orto-tolilo unido al mercurio. Este valor es muy próximo al hallado para

TABLA III

DATOS ESPECTROSCOPICOS-RMN de  $^1\text{H}$ 

$\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{R}_2\text{PtHgR}']$	$\frac{\delta(\text{H})}{\text{ppm}}$	$\frac{^2 \text{J}(\text{H-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{^3 \text{J}(\text{H-P})}{\text{Hz}}$
$\text{R}$			
$\text{CH}_3$	-0,4	20	3,0
$\text{C}_6\text{Cl}_5$			
$2,3,5,6-\text{C}_6\text{HCl}_4$	-0,3	19	3,5
$2,3,4,6-\text{C}_6\text{HCl}_4$	-0,3	19	3,5
$2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	-0,4	19	3,5
$2,3,4,5-\text{C}_6\text{HCl}_4$	-0,4	20	3,5
$2,3,4-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	-0,4	2	3,5
$2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-0,5	21	3,5
$2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	0,45(m)	- *	-*
$2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	0,40(m)	- *	-*
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2,6		
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$			
$ \text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2 $	3,4		

Disolvente:  $\text{CDCl}_3$  - Referencia: TMS - (m) = multiplete. \* = espectro no resuelto

este mismo sustituyente en el compuesto  $\text{Hg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  que es 2,55 ppm. En ninguno de ellos se observa acoplamiento con el núcleo de mercurio apareciendo ambos como singuletes.

En el espectro del compuesto  $[\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$  aparecen los protones del grupo metoxi en forma de singulete a 3,4 ppm. En el reactivo  $\text{Hg}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  los protones del grupo metoxi aparecen a 3,8 ppm. Esto sugiere que, si bien hay un corrimiento hacia campo más alto al coordinarse al platino, estos protones están poco afectados por la coordinación a uno u otro átomo metálico.

### 2.4.3. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$ .

La resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  es actualmente una de las técnicas más empleadas en química organometálica, debido a la presencia de fosfinas como ligandos estabilizadores en gran parte de los compuestos estudiados. En el caso de metales que poseen isótopos magnéticamente activos la información que puede extraerse de estos espectros es mayor ya que además de los valores del desplazamiento químico  $\delta$  pueden deducirse los valores de las constantes de acoplamiento entre el metal y el fósforo.

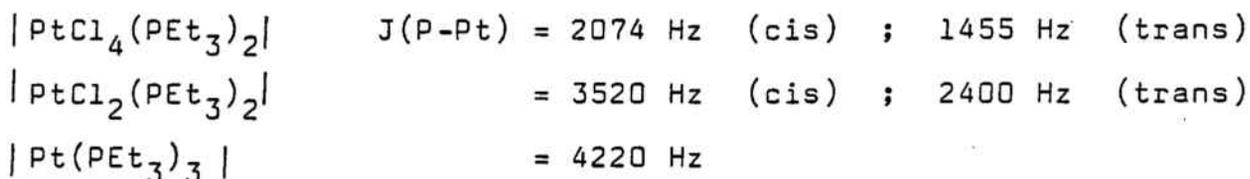
Los compuestos de platino (II) con ligandos fosfina han sido bastante estudiados por esta técnica ya que el platino posee un isótopo magnéticamente activo  $^{195}\text{Pt}$ , con un spin nuclear  $I = 1/2$  y una abundancia natural del 33,7%.

El desplazamiento químico para el caso del  $^{31}\text{P}$  es muy grande, del orden de 200 ppm o más, y viene afectado principalmente por las contribuciones paramagnética y diamagnética del núcleo de fósforo, así como por otros varios factores de menor importancia. De hecho, para compuestos de metales de transición con ligandos fosfina, el desplazamiento químico depende principalmente de la naturaleza de la fosfina, de la naturaleza del metal, y del resto de los ligandos.

en el complejo.

La constante de acoplamiento  $^1J(P-Pt)$  depende principalmente del estado de oxidación del metal, de la naturaleza del ligando fosfina y de la influencia trans de los ligandos presentes en el complejo.

Los valores de  $J(P-Pt)$  aumentan al disminuir el estado de oxidación del platino, por ejemplo (47):



Este efecto se suele atribuir al distinto carácter s del híbrido empleado en el enlace, sin embargo, no tiene una justificación clara.

Para compuestos de platino(II) con ligandos trifenilfosfina será el tercero de los factores mencionados, es decir, la influencia trans de los ligandos, el que afectará a los valores de  $^1J(P-Pt)$ , si bien los ligandos en cis pueden influir también en estos valores.

La estructura de los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}P$  junto con los valores de  $^1J(P-Pt)$  permiten deducir inequívocamente la geometría cis o trans de los correspondientes compuestos. Así, los espectros de los compuestos del tipo cis- $|PtXX'(PPh_3)_2|$  consisten en dos grupos de señales debido a la presencia de dos fósforos no-equivalentes. Cada grupo consiste en una señal central acompañada de los satélites debidos al acoplamiento del fósforo con el núcleo  $^{195}Pt$ , con intensidades relativas 1:4:1. Cada señal aparece en forma de doblete debido al acoplamiento de los dos fósforos no-equivalentes entre sí, siendo  $^2J(P-P)$  pequeña.

Los valores de  $^1J(P-Pt)$  para estos compuestos oscilan entre 4500 y 1500 Hz. El valor de la constante depende principalmente del ligando en trans. Cuando este es un grupo alquilo o arilo, el valor de  $^1J(P-Pt)$  es del orden de 2000 Hz. Por ejemplo, para cis- $|PtClPh(PPh_3)_2|$  las constantes de acoplamiento valen 4500 y 1560 Hz, y se asignan, respectivamente, al fósforo trans al cloro y al fósforo trans al fenilo.

Los espectros de los compuestos  $\text{trans-|PtXX'(PPh}_3)_2|$  en los que los dos átomos de fósforo son equivalentes consisten en un triplete de intensidades relativas 1:4:1 debido al acoplamiento con el núcleo  $^{195}\text{Pt}$ . En estos compuestos, el valor de  $^1\text{J(P-Pt)}$  es del orden de 3000 Hz. El rango de valores es pequeño, ya que los dos átomos de fósforo se encuentran en posición trans, uno respecto del otro. El resto de los ligandos, en cis respecto a los átomos de fósforo, afecta en menor grado al valor de la constante de acoplamiento.

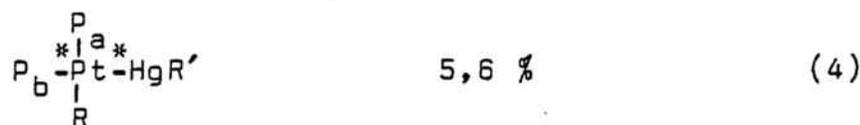
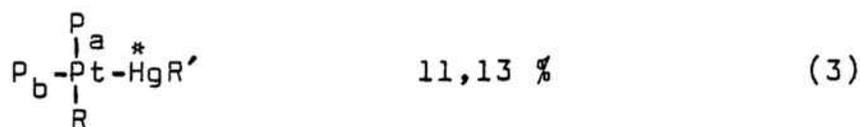
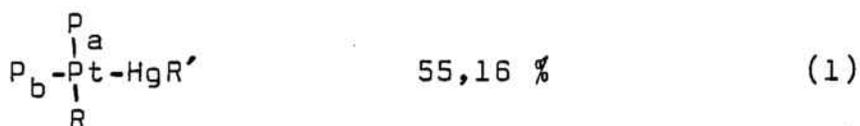
Los compuestos de tipo  $\text{cis-|PtX}_2(\text{PPh}_3)_2|$  y  $\text{trans-|PtX}_2(\text{PPh}_3)_2|$  presentan un espectro que, en ambos casos, consiste en un triplete de intensidades 1:4:1, debido al acoplamiento con el núcleo de platino  $^{195}\text{Pt}$ , si bien los valores de  $^1\text{J(P-Pt)}$  son distintos, correspondiendo a los valores indicados anteriormente para los compuestos de geometría cis o trans.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  se han realizado para todos los compuestos preparados. Se han empleado disoluciones de los productos en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , referencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% y condiciones de desacoplamiento de protón. Los espectros obtenidos se muestran en las páginas 67 a 76.

La estructura de los espectros de los compuestos de tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  está de acuerdo con lo previsto para compuestos de tipo  $|\text{PtXY}(\text{PPh}_3)_2|$  de geometría cis, en los cuales la no-equivalencia de los átomos de fósforo provoca la aparición de dos grupos de señales con acoplamiento entre los dos átomos de fósforo y acoplamiento de ambos con el núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  dando un triplete de intensidades relativas 1:4:1.

Un estudio más detenido de los compuestos con enlace  $\text{Pt-Hg}^-$  indica que, debido a la existencia de isótopos magnéticamente activos para el platino y el mercurio, como son  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ , abundancia natural 33,7%) y el  $^{199}\text{Hg}$  ( $I = 1/2$ , abundancia natural 16,8%), debe considerarse la existencia

de cuatro posibles isotopómeros que son:



( \* indica un nucleo magneticamente activo)

En el espectro del compuesto  $|(PPh_3)_2(CH_3)PtHg(C_6Cl_5)|$ , las señales marcadas  $P_a$  y  $P_b$ , corresponden al isotopómero (1), y aparecen en forma de dobletes debido a la no-equivalencia de los átomos de fósforo que se acoplan entre sí.

Las señales marcadas A,B, corresponden al isotopómero (2), en el cual para ambos núcleos de fósforo existe acoplamiento con el nucleo activo de platino, además de acoplamiento de los átomos de fósforo no-equivalentes entre sí.

Las señales A', B', corresponden al isotopómero (3), en el cual, existe acoplamiento con el nucleo  $^{199}Hg$  para ambos fósforos, los cuales, además, se acoplan entre sí.

Por último, las señales A'', B'', corresponden al isotópomo (4), en el cual existe acoplamiento con los núcleos de  $^{199}\text{Hg}$  y de  $^{195}\text{Pt}$ , por lo que para cada átomo de fósforo se obtiene un doblete de dobletes. Existe además acoplamiento entre los dos átomos de fósforo.

Debido a la baja abundancia del isotópomo (4) se requiere un número considerable de acumulaciones para observar las señales A'', B'', en los espectros. En general, los espectros obtenidos presentan una estructura consistente en dos dobletes, con unos valores de desplazamiento químico de aproximadamente 22 y 45 ppm, y una constante de acoplamiento entre los núcleos de fósforo de 12 Hz. Cada señal está flanqueada por los satélites de platino y de mercurio.

Los valores de las constantes de acoplamiento con el núcleo de platino son del mismo orden de magnitud que los valores generalmente hallados para este tipo de compuestos y concretamente que los valores dados por M. Seco para los compuestos de fórmula general  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$  (44), o por K. Grishin para el  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{GePh}_3)\text{PtHg}(\text{GePh}_3)_3]$  (48). Por otra parte, estos valores son del mismo orden que los correspondientes a los compuestos  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (R = policlorofenilo). Por este motivo, para los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$ , con enlace platino-mercurio, se podría asignar formalmente el estado de oxidación + 2 al átomo de platino, y por consiguiente, el estado de oxidación 0 al átomo de mercurio.

Las constantes de acoplamiento con los núcleos de mercurio permiten la asignación de cada grupo de señales a uno u otro de los átomos de fósforo, ya que se cumple generalmente para compuestos plano-cuadrados y octaédricos, que :

$${}^2J(\text{P}_{\text{cis}}-\text{M}) < < {}^2J(\text{P}_{\text{trans}}-\text{M}) \quad (47)$$

Así, las constantes de acoplamiento  ${}^2J(\text{P}-\text{Hg})$  tienen unos valores de 1600 a 2080 Hz cuando el átomo de fósforo involucrado está en trans respecto al átomo de mercurio, en tanto que, cuando se trata del átomo de fósforo en cis respecto al mercurio, la constante de acoplamiento vale 210-240 Hz. La relación

entre  ${}^2J(P_{\text{trans}}\text{-Hg})$  y  ${}^2J(P_{\text{cis}}\text{-Hg})$  es de  $\sim 8$  para estos compuestos. Para compuestos octaédricos de iridio esta relación tiene un valor de 10, mientras que para el compuesto de fórmula  $[(PPh_3)_2(GePh_3)PtHg(GePh_3)]$  es de 6. (48), (49)

Concerniente a los satélites de mercurio, se observa que en ellos el acoplamiento entre los átomos de fósforo no está resuelto, apareciendo como señales anchas ( $\sim 20\text{-}30$  Hz), lo que se atribuye al mecanismo de relajación del núcleo de mercurio.

Los valores obtenidos en cada caso para los desplazamientos químicos y para las constantes de acoplamiento se indican en la tabla IV.

Para la serie de compuestos  $[(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR']$  se observa una disminución gradual de las dos constantes de acoplamiento  ${}^1J(P\text{-Pt})$  al disminuir la electronegatividad de  $R'$ . Como veremos más adelante este hecho puede ser explicado en base a la teoría del acoplamiento por mecanismo de contacto de Fermi.

De hecho, este aumento del valor de la constante de acoplamiento al aumentar el número de átomos de cloro en el anillo bencénico es similar al observado por C. Eaborn al sustituir átomos de hidrógeno por grupos  $CF_3$  (50). Así,  ${}^1J(P\text{-Pt})$  vale 1763 Hz para  $cis\text{-}[PtPh_2(PPh_3)_2]$ , 1826 Hz para el compuesto  $cis\text{-}[Pt(m\text{-}C_6H_4CF_3)_2(PPh_3)_2]$ , y 1887 Hz para el compuesto  $cis\text{-}[Pt\{3,5\text{-}C_6H_3(CF_3)_2\}_2(PPh_3)_2]$ .

El espectro del compuesto  $[Pt(p\text{-}C_6H_4OCH_3)_2(PPh_3)_2]$  consiste en un triplete de intensidades 1:4:1 debido al acoplamiento con el núcleo de platino, y centrado a  $\delta = 19,6$  ppm. La estructura del espectro está de acuerdo con la esperada para un compuesto de fórmula  $[PtR_2(PPh_3)_2]$ . El valor de la constante de acoplamiento  ${}^1J(P\text{-Pt}) = 1742$  Hz indica que este compuesto tiene geometría cis.

TABLA IV

DATOS ESPECTROSCOPICOS - RMN DE  $^{31}\text{P}$

$\text{cis-}   (\text{PPh}_3)_2 \text{RptHgR}'  $	$\delta(\text{P}_a)$ ppm	$\frac{1}{2} \text{J}(\text{P}_a - \text{Pt})$ Hz	$\frac{1}{2} \text{J}(\text{P}_a - \text{Hg})$ Hz	$\delta(\text{P}_b)$ ppm	$\frac{1}{2} \text{J}(\text{P}_b - \text{Pt})$ Hz	$\frac{1}{2} \text{J}(\text{P}_b - \text{Hg})$ Hz	$\frac{2}{3} \text{J}(\text{P}_a - \text{P}_b)$ Hz
$\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{Cl}_5$	21,5	2769	220	46,0	2250	1760	12,5
$\text{CH}_3$ $2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	21,7	2740	219	46,6	2258	1750	12,5
$\text{CH}_3$ $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	22,1	2724	216	45,3	2240	1790	12,5
$\text{CH}_3$ $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	22,7	2701	218	44,9	2231	1842	12,0
$\text{CH}_3$ $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$	22,4	2540	220	46,0	2145	1860	12,0
$\text{CH}_3$ $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	23,0	2498	220	45,1	2150	1900	12,0
$\text{CH}_3$ $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	23,1	2465	220	46,4	2146	1920	12,0
$\text{C}_2\text{H}_5$ $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	23,5	2757	216	44,1	2192	1600	11,5
$\text{C}_2\text{H}_5$ $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	23,9	2518	210	45,6	2099	1930	11,0
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	23,2	2430	240	41,5	2250	2080	11,0
$  \text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 (\text{PPh}_3)_2  $	19,6	1742					

Disolvente:  $\text{C}_6\text{D}_6$  - Referencia:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% -  $\text{P}_a$  está en cis y  $\text{P}_b$  está en trans respecto del Hg-

Las mezclas de productos obtenidas en las reacciones entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgPh}(\text{o-tolilo})$  o  $\text{HgPh}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$ , así como en la desmercuriación de  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$  se han analizado también por resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ . La asignación de los distintos compuestos de platino(II) obtenidos puede hacerse en base a la estructura del espectro y los valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$ . Así, un triplete de intensidades 1:4:1 puede asignarse a un compuesto de tipo  $\text{cis-}[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$   $\text{trans-}[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  o  $\text{trans-}[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ ; en el primer caso, el valor de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  es del orden de 2000 Hz, mientras que para los otros dos tipos de compuestos el valor es de aproximadamente 3000 Hz. Para un compuesto de tipo  $\text{cis-}[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$  se obtiene, en cambio, un doblete de dobletes, con los correspondientes satélites de platino. Esta información así como los datos hallados en la bibliografía para algunos de los compuestos obtenidos nos permite conocer la naturaleza de los productos formados, en tanto que, la intensidad de las señales es indicativa de la cantidad en que se forma cada uno de ellos.

Para la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgPh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ , el espectro de la solución obtenida muestra la presencia de tres compuestos de platino. Este espectro se muestra en la página 77. La especie mayoritaria aparece como dos dobletes -que en el espectro se indican como  $\text{C}_a$  y  $\text{C}_b$  - a  $\delta = 19,7$  y  $\delta = 17,8$  ppm con  $^2\text{J}(\text{P-P}) = 12$  Hz, flanqueados por los correspondientes satélites de platino, correspondientes a unos valores de la constante de acoplamiento de 1787 Hz y 1697 Hz, respectivamente. La estructura del espectro y las constantes de acoplamiento son las esperadas para un compuesto de tipo  $\text{cis-}[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ , por lo que se asignan al compuesto  $\text{cis-}[\text{PtPh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  las señales obtenidas. Este compuesto era el esperado como producto de la

reacción, sin embargo representa solo el 60% del total de productos obtenidos.

La segunda especie en abundancia (22%) aparece como un singulete-indicado en el espectro por  $C_1$  - a  $\delta = 19,6$  ppm, con los correspondientes satélites de platino de modo que  $^1J(P-Pt) = 1734$  Hz. La estructura del espectro y el valor de la constante de acoplamiento son los esperados para un compuesto de tipo  $cis-|PtR_2(PPh_3)_2|$ . Los valores hallados coinciden con los dados en la bibliografía para el compuesto  $cis-|PtPh_2(PPh_3)_2|$  (51), por lo que las señales se asignan a este compuesto.

La especie minoritaria (18%) aparece también como singulete-indicado en el espectro por  $C_2$  - a  $\delta = 16,5$  ppm y con satélites de platino de modo que  $^1J(P-Pt) = 1725$  Hz. Se trata pues de un compuesto de tipo  $cis-|PtR_2(PPh_3)_2|$ , por lo que se atribuyen estas señales al compuesto  $cis-|Pt(o-C_6H_4CH_3)_2(PPh_3)_2|$ , para el cual no se han hallado en la bibliografía datos de RMN de  $^{31}P$ .

Para la reacción entre  $|Pt(PPh_3)_3|$  y  $HgPh(2,5-C_6H_3Cl_2)$  se obtiene el espectro que se muestra en la página 78, en el que aparecen las señales correspondientes a cuatro compuestos de platino. El producto mayoritario (45%) aparece en forma de dos dobletes -indicados por  $C_a'$ ,  $C_b'$  - a  $\delta = 14,7$  y  $20,1$  ppm con  $^2J(P-P) = 11$  Hz, flanqueados por los correspondientes satélites de platino, siendo  $^1J(P-Pt)$  igual a 2000 y 1780 Hz, respectivamente. Se trata del compuesto  $cis-|PtPh(2,5-C_6H_3Cl_2)(PPh_3)_2|$ .

Otro producto (20%) es  $cis-|PtPh_2(PPh_3)_2|$  en base a los valores de desplazamiento químico y constante de acoplamiento que presenta. En el espectro se indica por  $C_1$ .

El tercer producto (16%) se indica en el espectro por  $T_1$  y los valores hallados son  $\delta = 23,6$  y  $^1J(P-Pt) = 3120$  Hz.

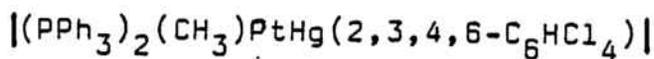
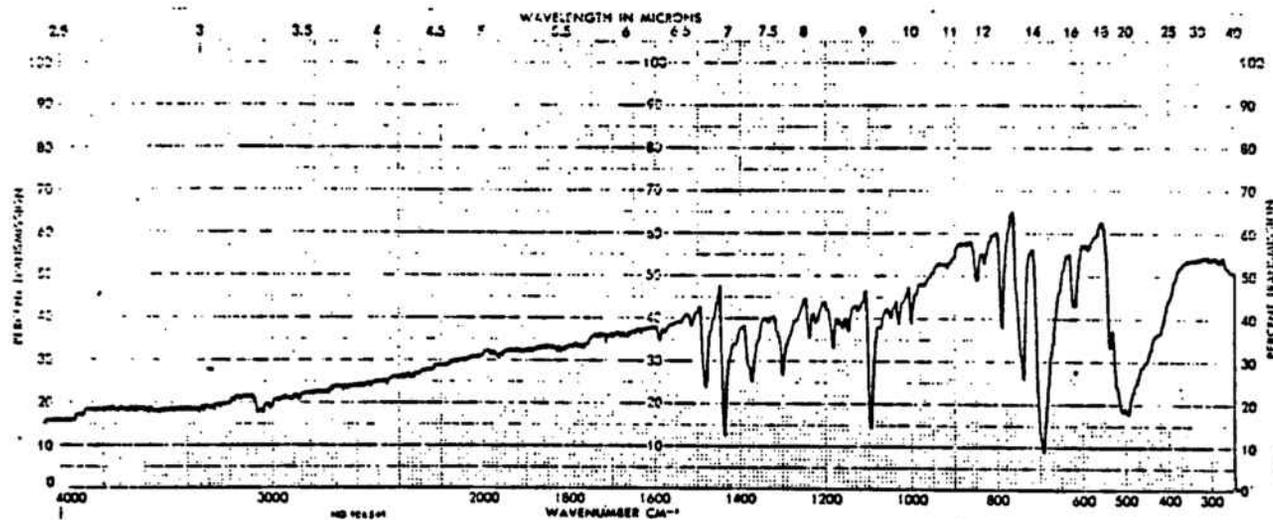
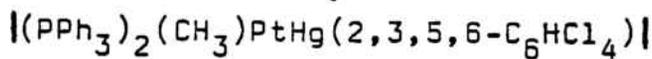
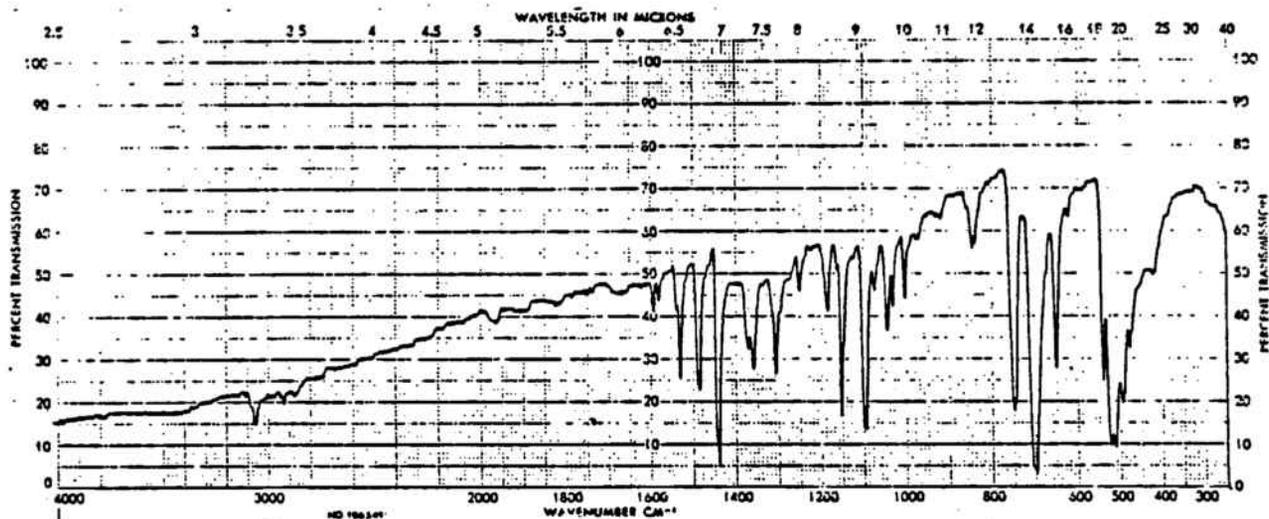
El valor de la constante de acoplamiento es característico de los compuestos con geometría trans. Los valores hallados concuerdan con los deducidos por M. Seco para el compuesto trans- $|\text{Pt}(\text{2,5-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{PPh}_3)_2|$  (44) .

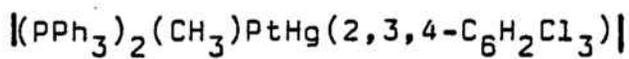
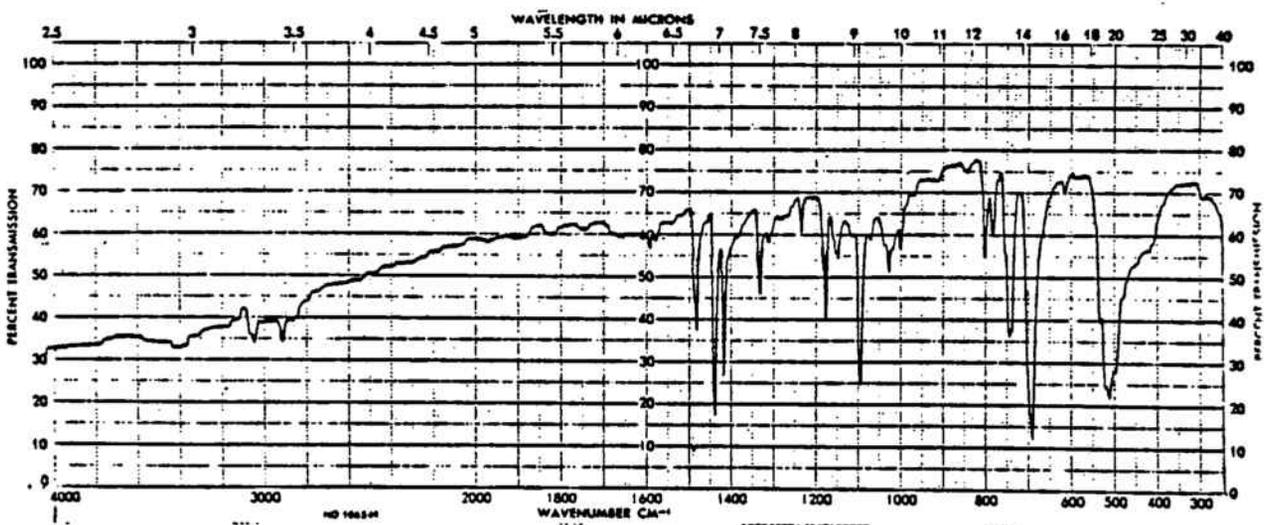
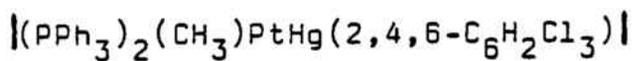
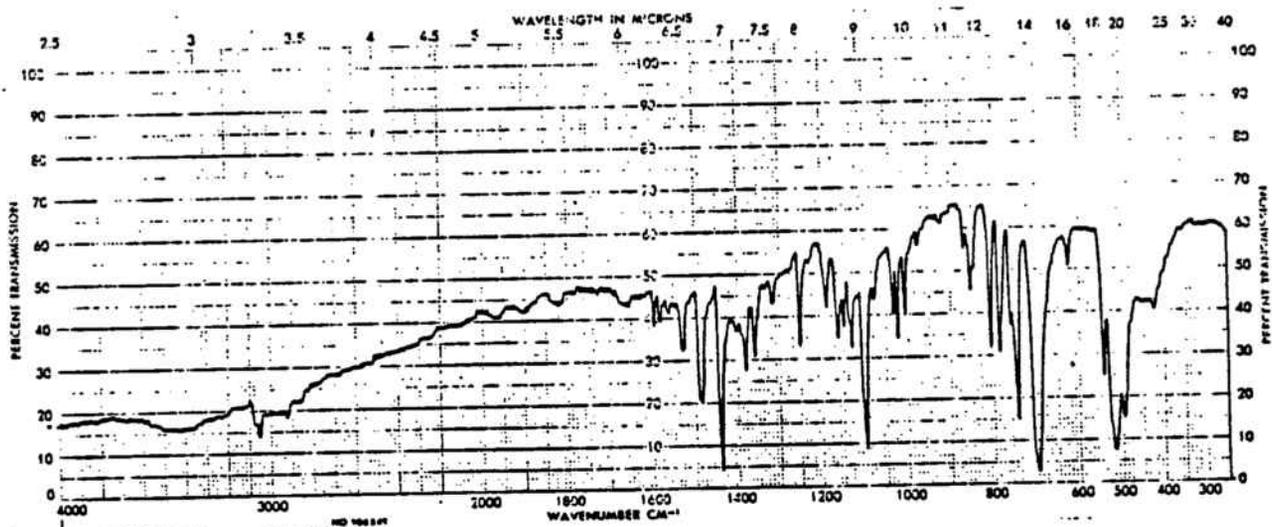
Existe un cuarto producto (19%) cuya señal aparece a  $\delta = 21,6$  ppm con  $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 3080$  Hz y que se indica en el espectro por  $T_2$ . Debe tratarse de un compuesto de geometría trans ; dado que los valores hallados no concuerdan con los indicados en la bibliografía para el compuesto trans- $|\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2|$  (47) , debe tratarse del compuesto trans- $|\text{PtPh}(\text{2,5-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2|$ . Por tanto, el compuesto esperado con dos grupos R y R' distintos aparece en las formas cis y trans, y representa el 64% del total de productos obtenidos.

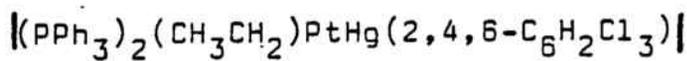
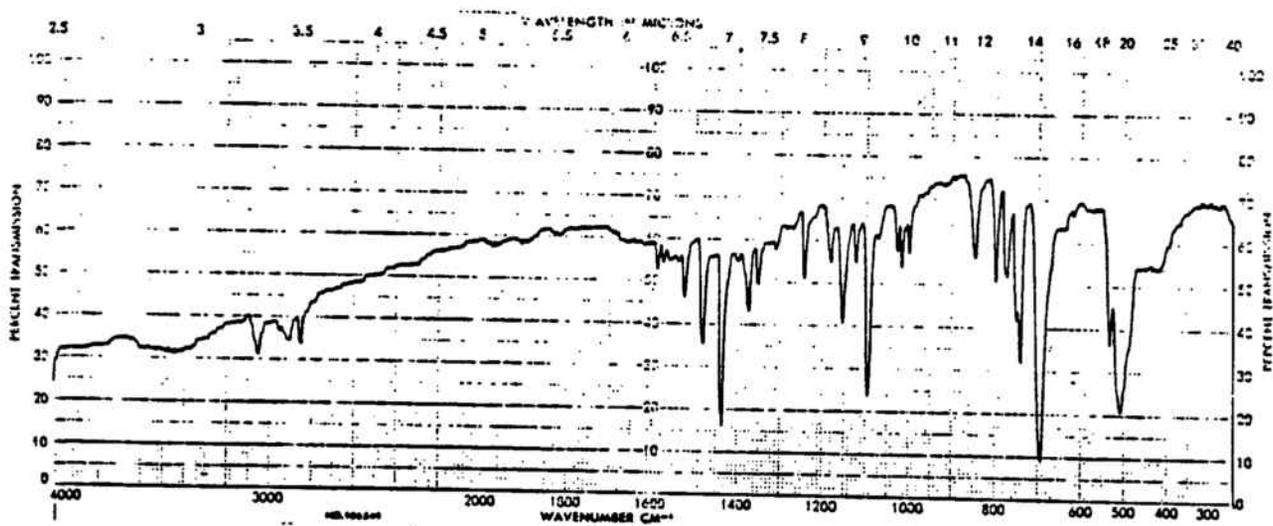
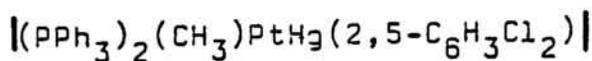
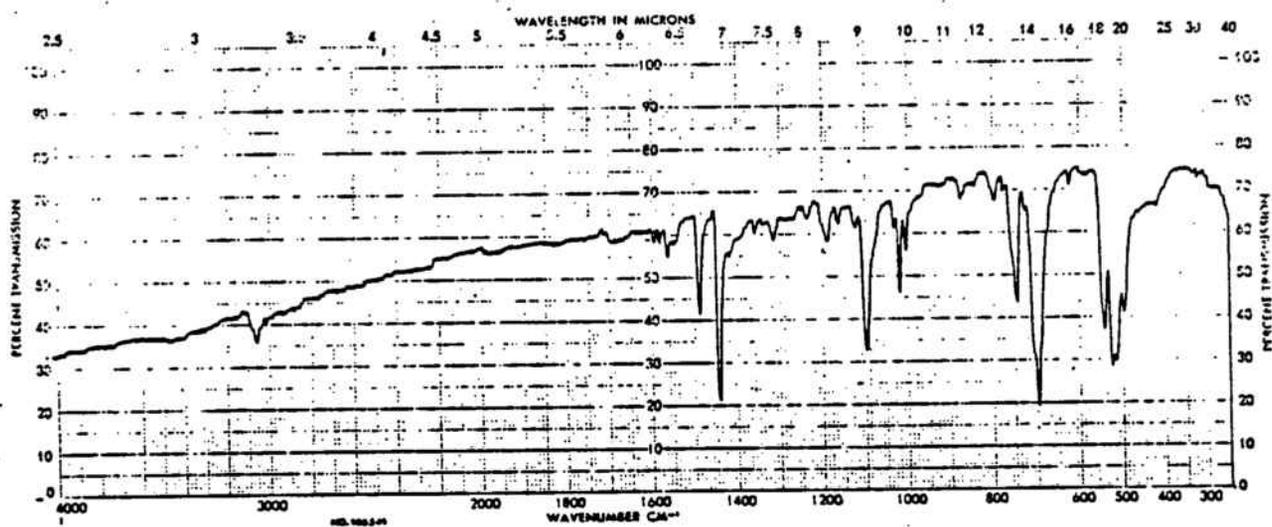
En el caso del espectro obtenido en la desmercuriación del compuesto  $|\text{(PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)|$  , se observa la presencia de cuatro productos distintos de platino. Este espectro se muestra en la página 79 . En él aparece una señal indicada por  $C_2$  -cuyos valores de  $\delta(\text{P})$  y  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  indican que corresponde al compuesto cis- $|\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$  , ya detectado en la reacción entre  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  y  $\text{HgPh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  , y que representa aquí un 23% del total de productos formados.

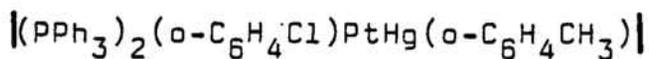
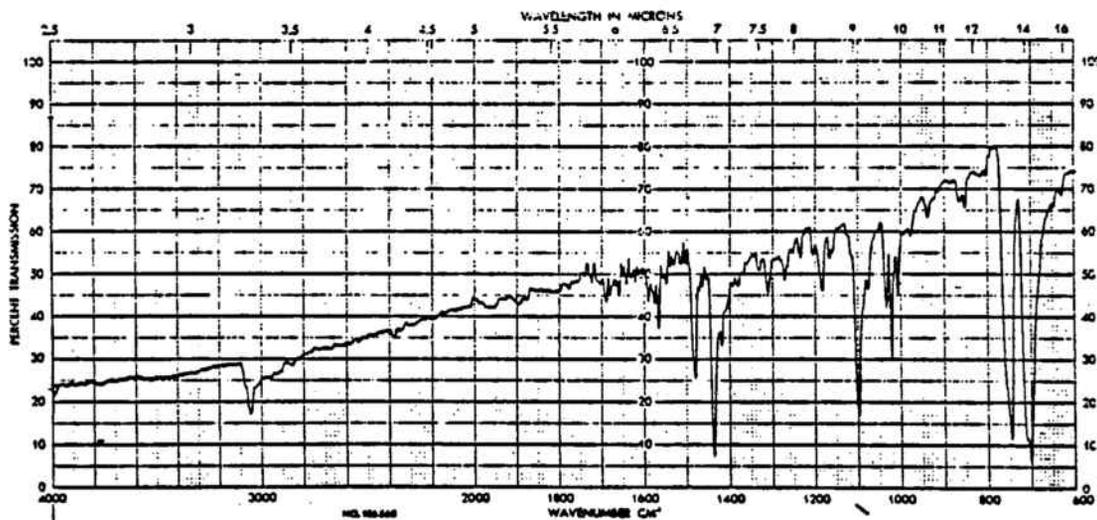
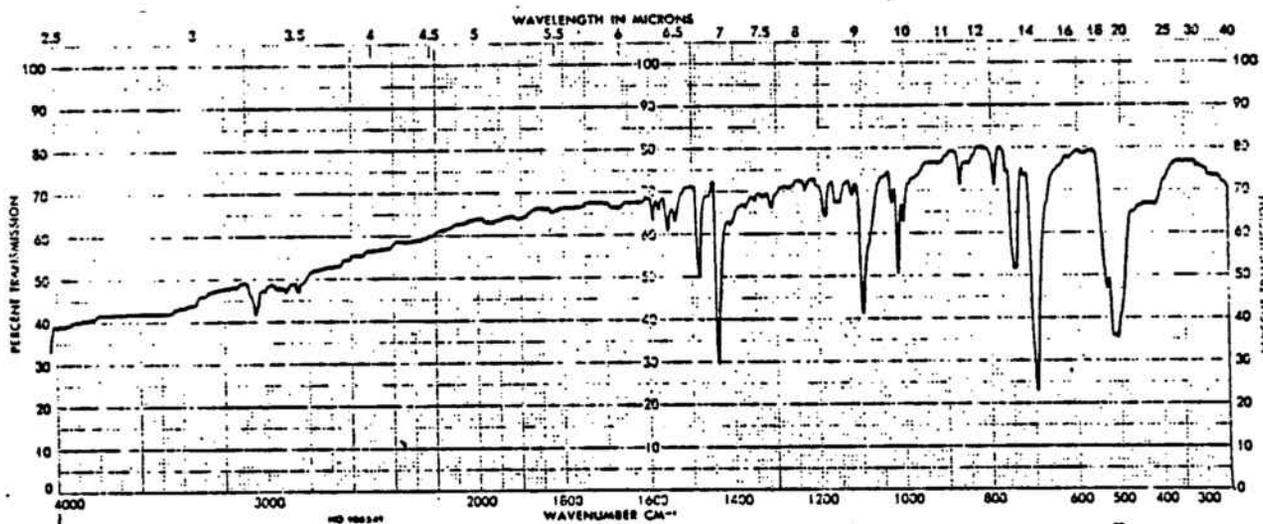
Las otras tres señales corresponden a productos de geometría trans, ya que sus constantes de acoplamiento tienen valores de aproximadamente 3000 Hz. Los valores hallados son:  $\delta = 21,9$  ppm y  $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 3028$  Hz para el compuesto indicado  $T_3$  (21%);  $\delta = 22,7$  ppm y  $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 3125$  Hz para el compuesto indicado  $T_4$  (33%) ;  $\delta = 23,5$  ppm y  $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 3150$  Hz para el compuesto  $T_5$  (23%).

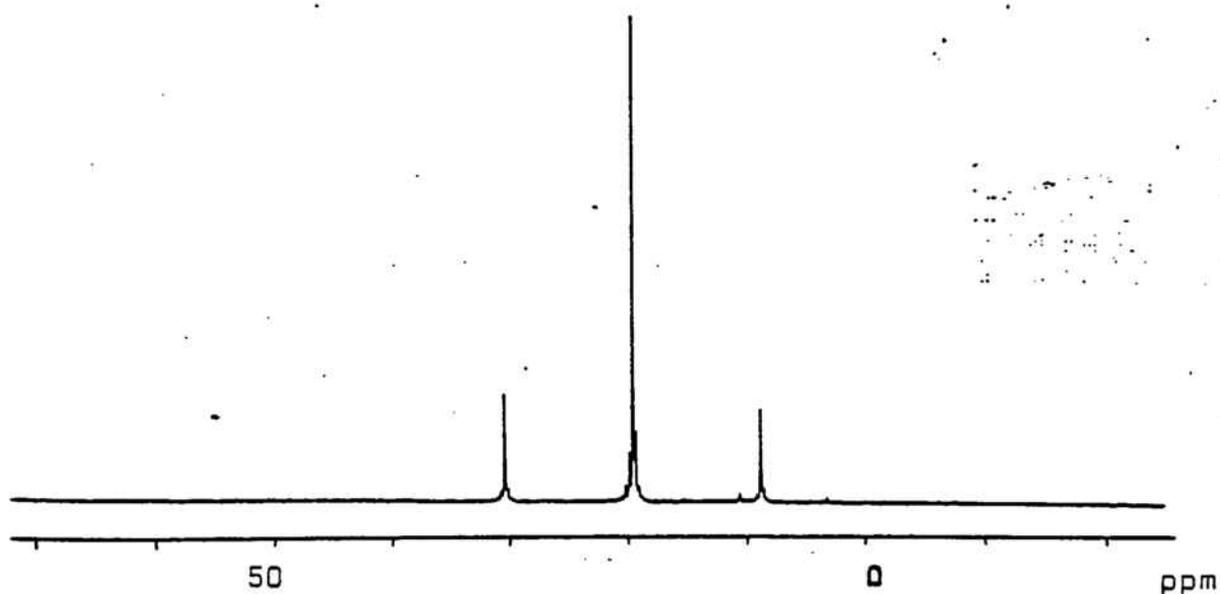
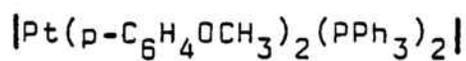
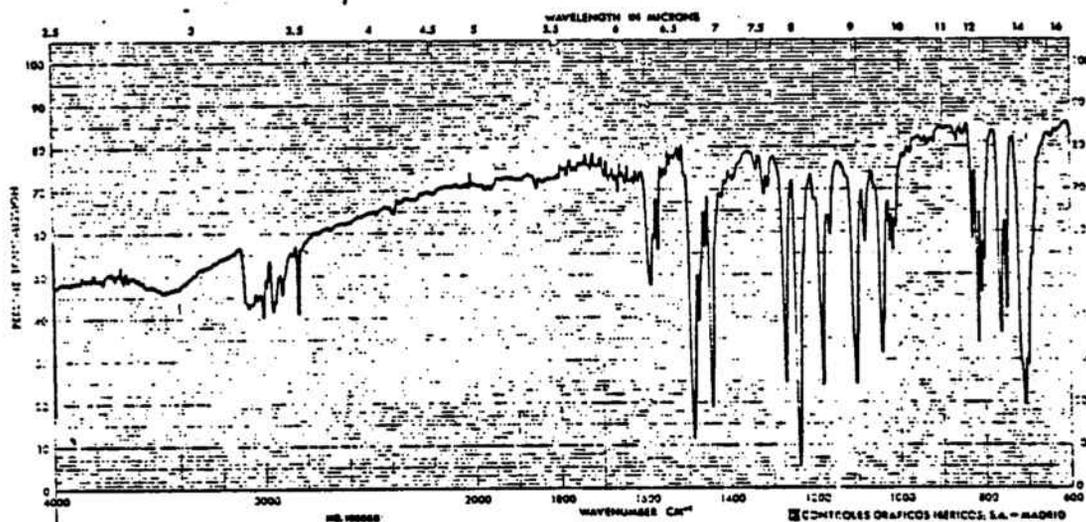
Figuras



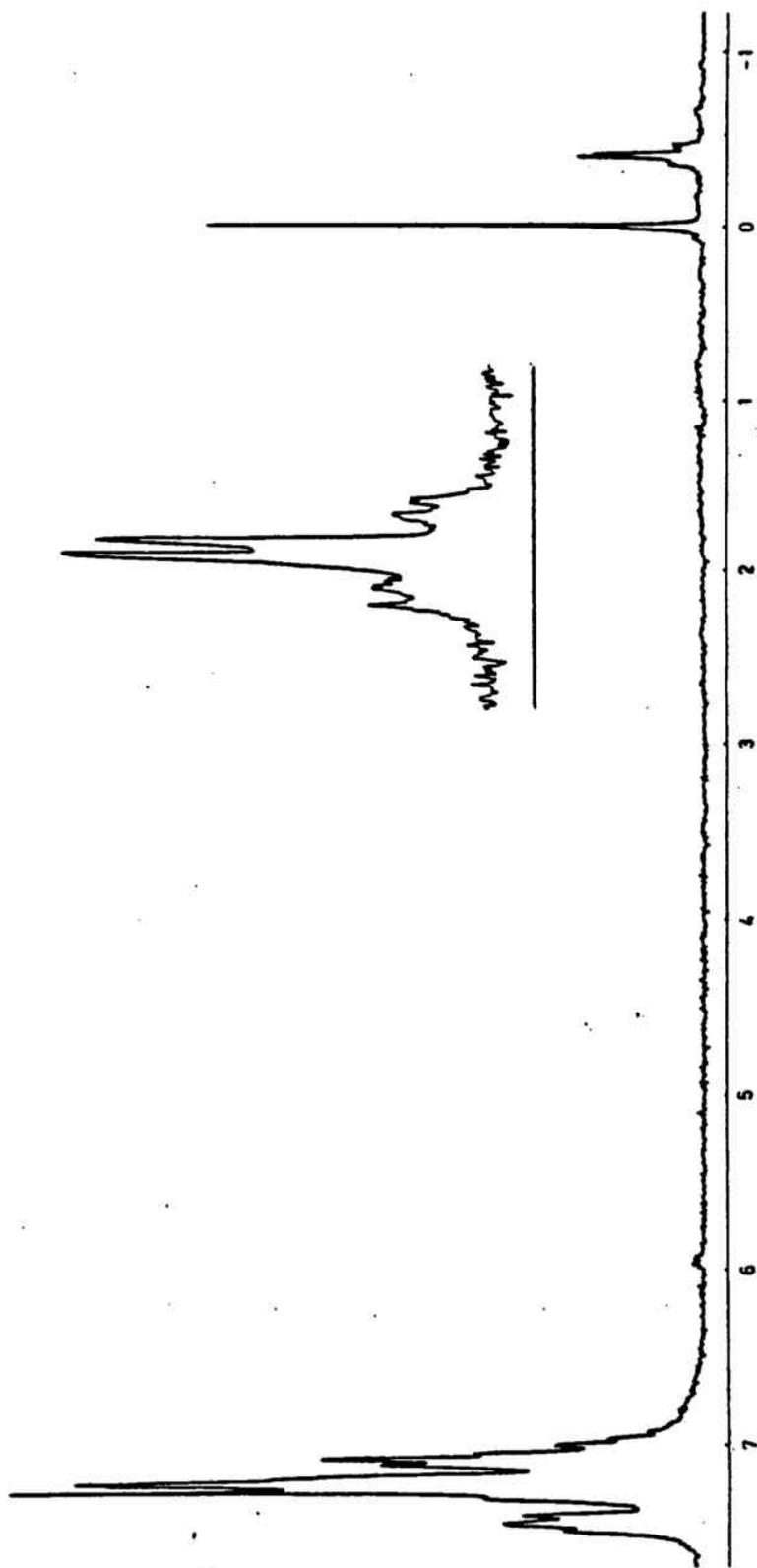




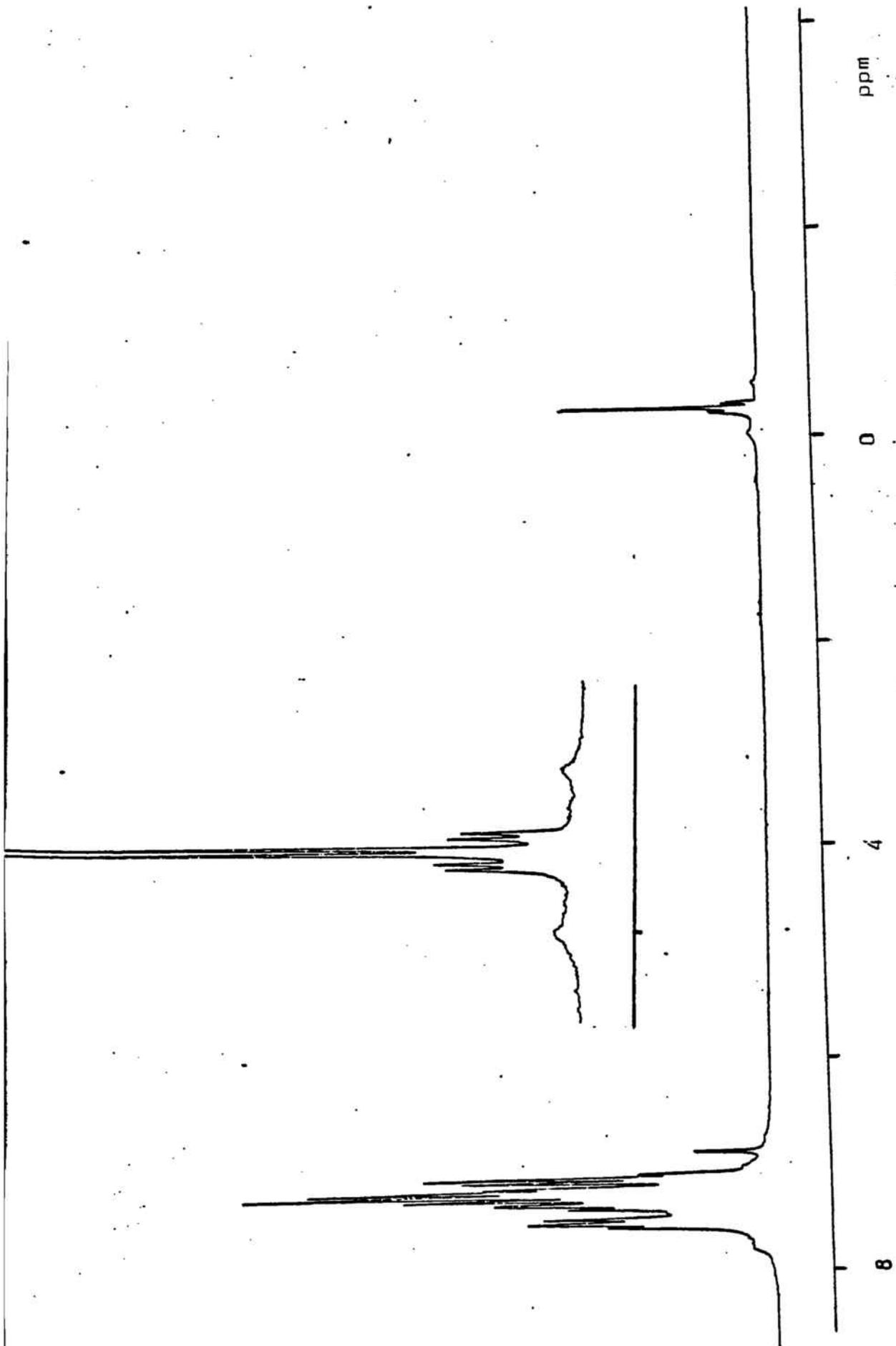




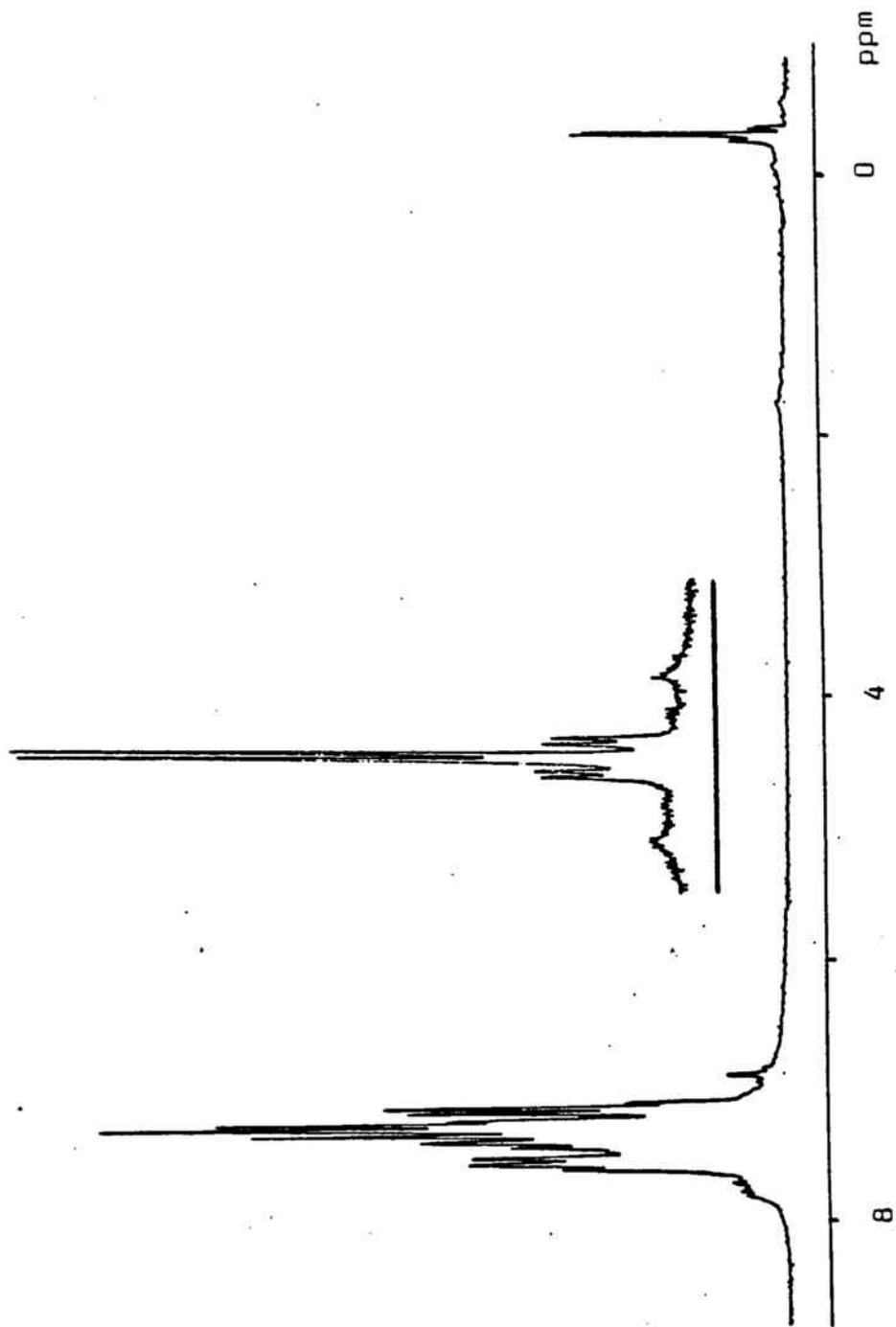
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$



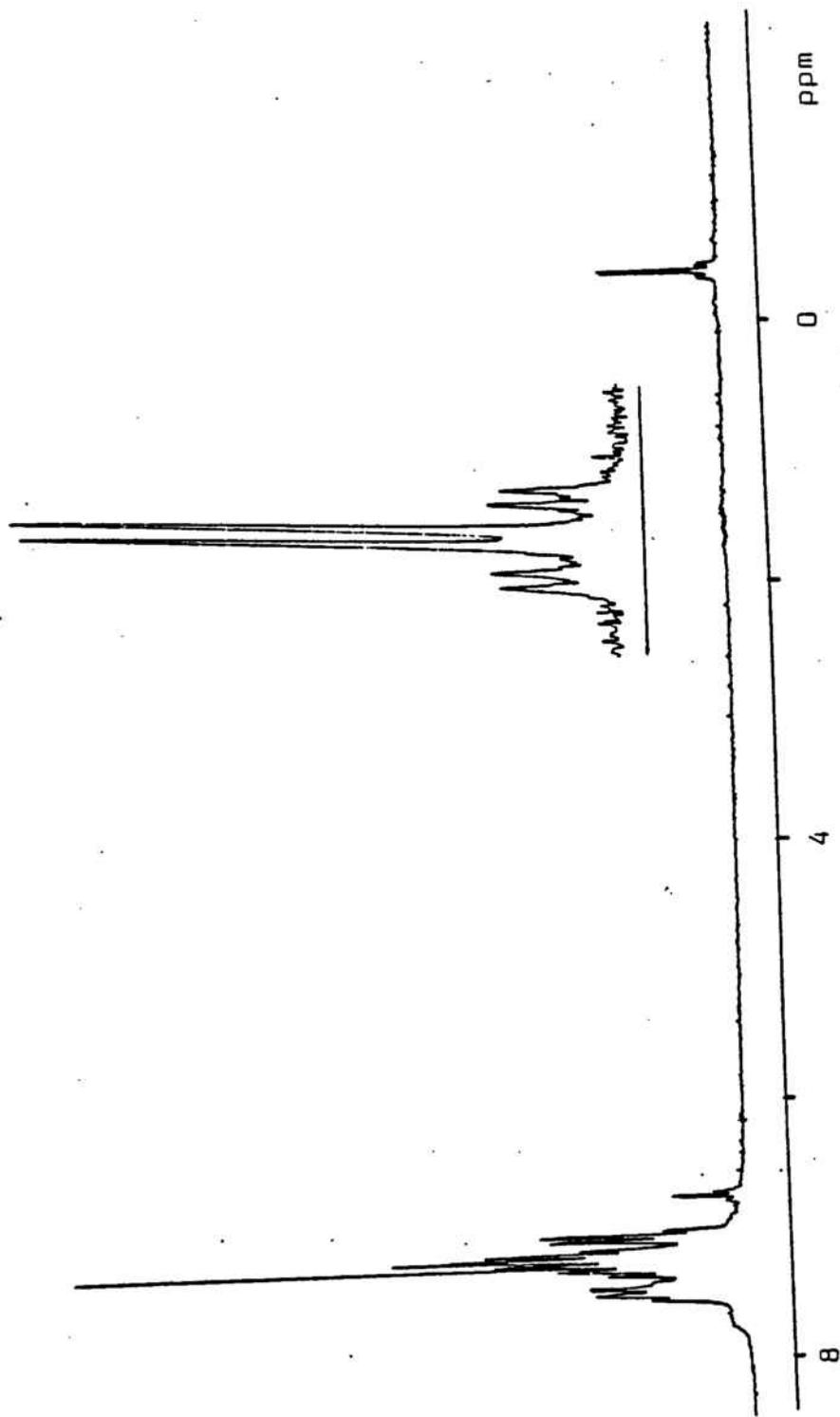
Espectro RMN de <sup>1</sup>H de  $(PPh_3)_2(CH_3)PtHg(C_6Cl_5)I$ .



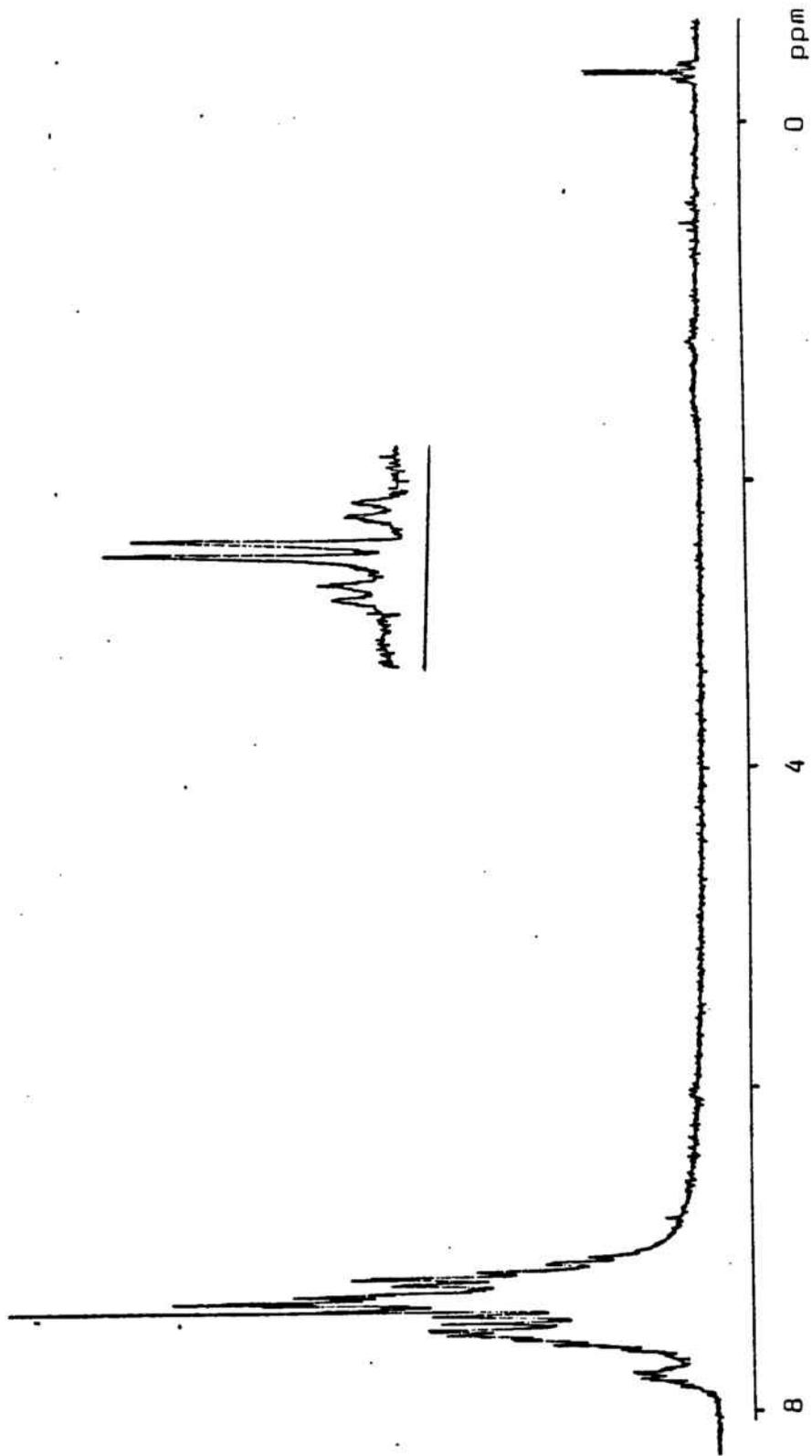
Espectro RMN de <sup>1</sup>H de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)$



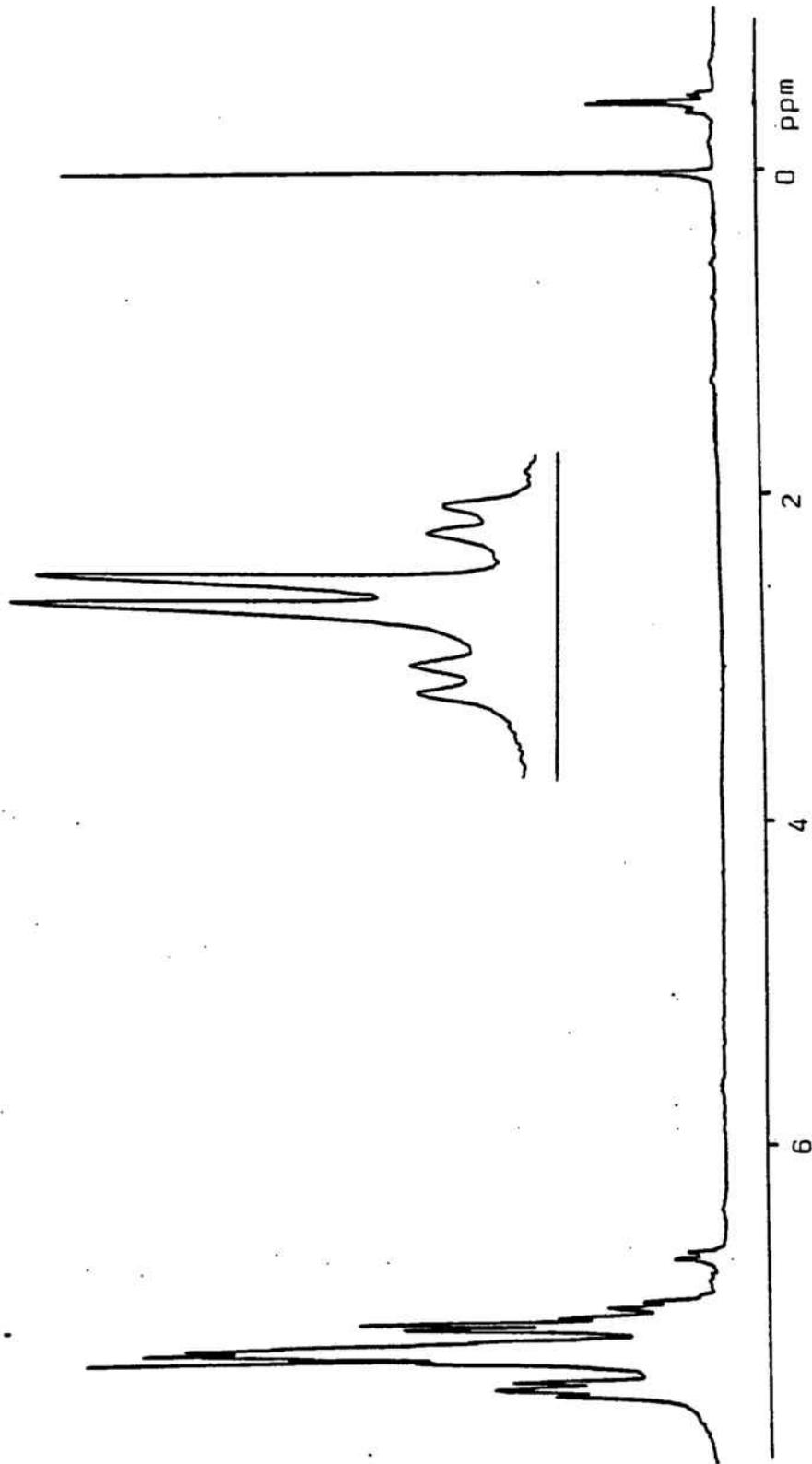
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)$



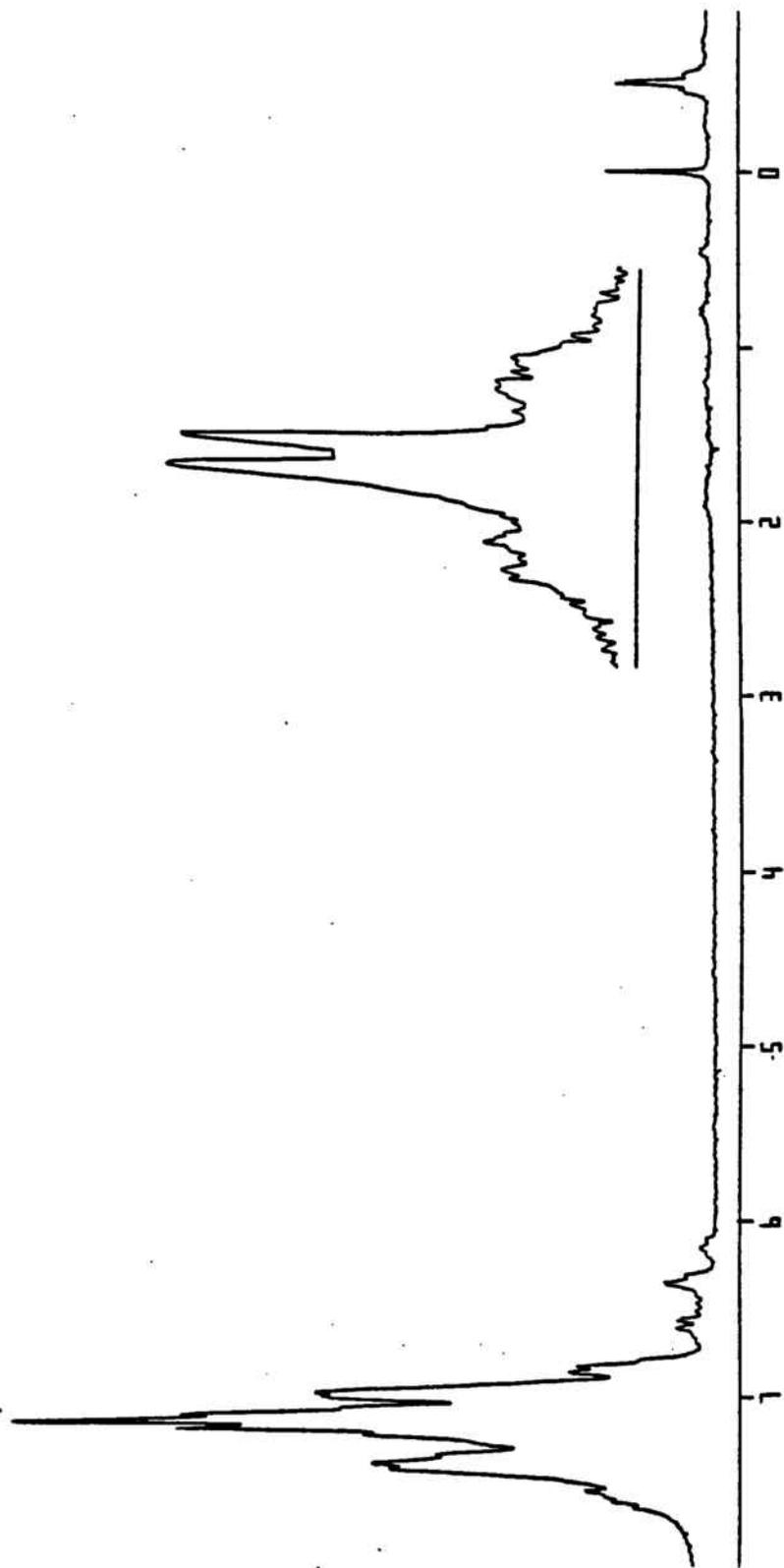
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{I}$



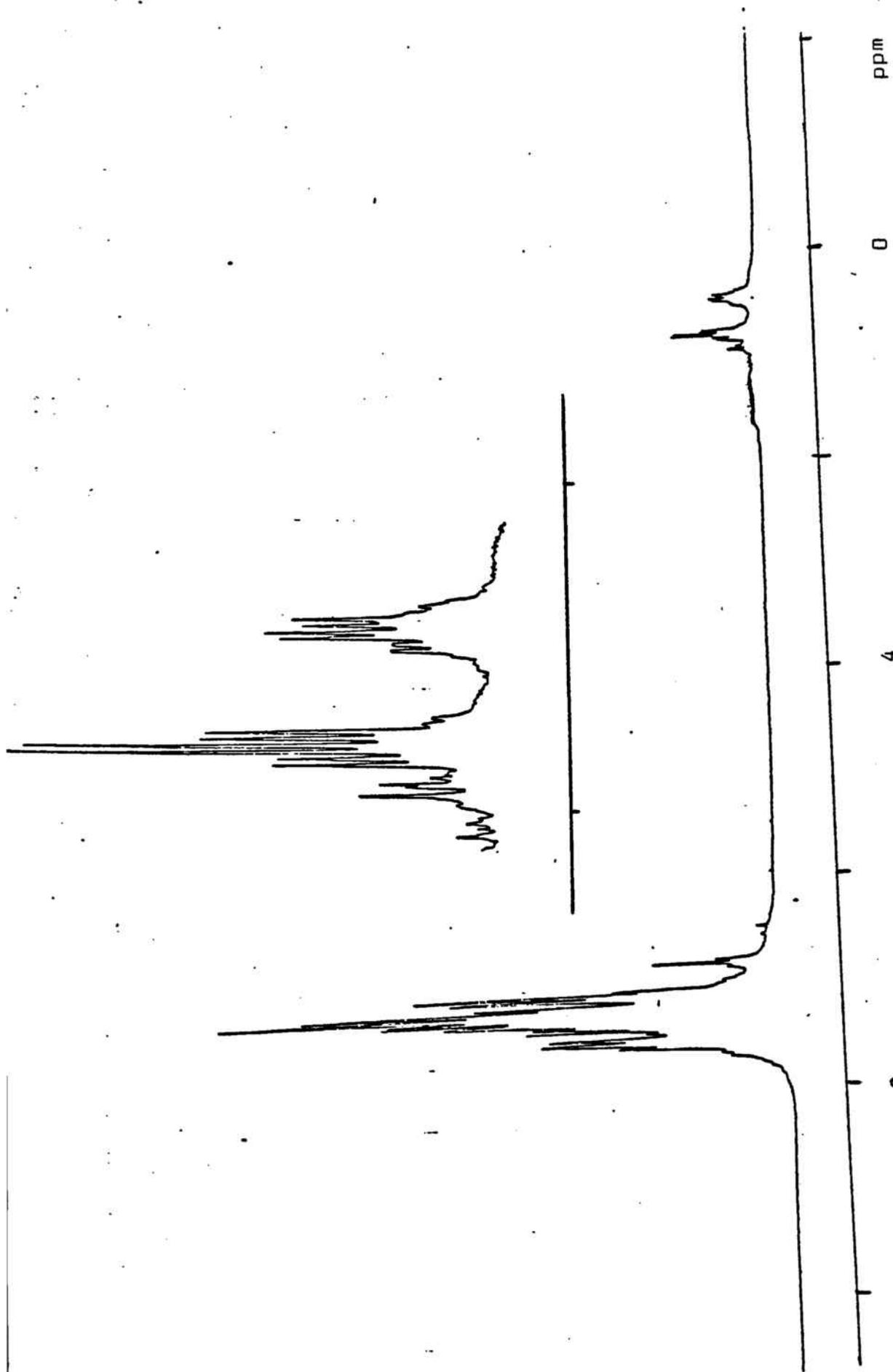
Espectro RMN de <sup>1</sup>H de  $(PPh_3)_2(CH_3)PtHg(2,3,4,5-C_6HCl_4)$



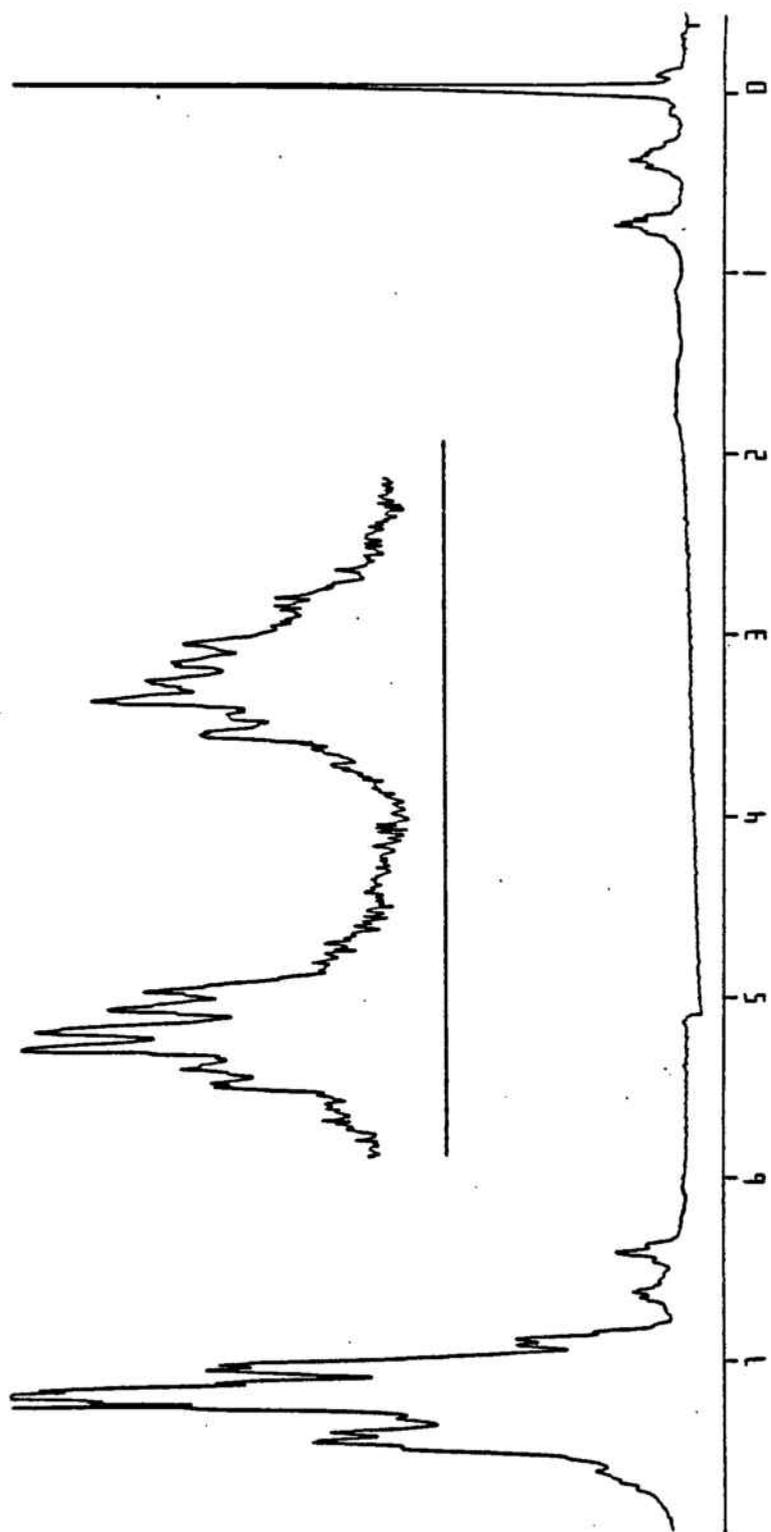
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)$



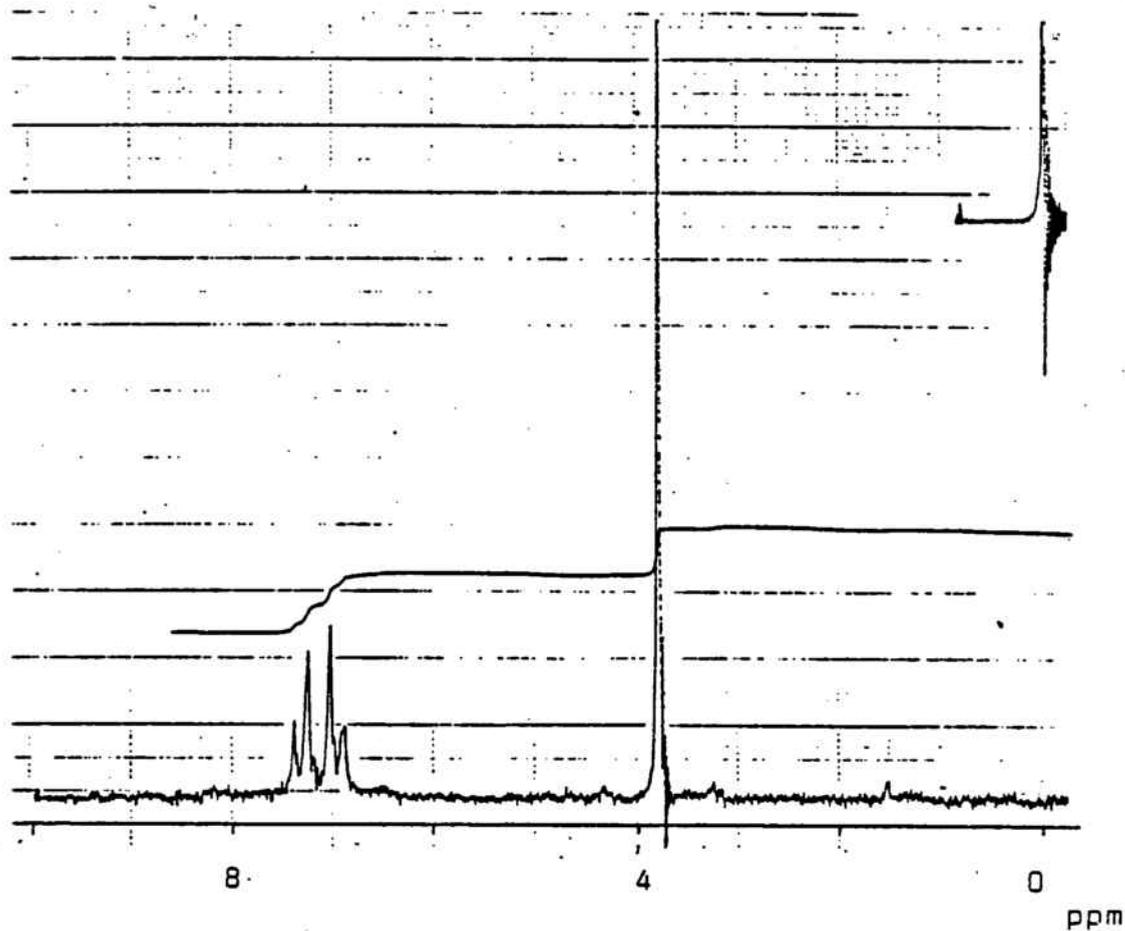
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{I}$



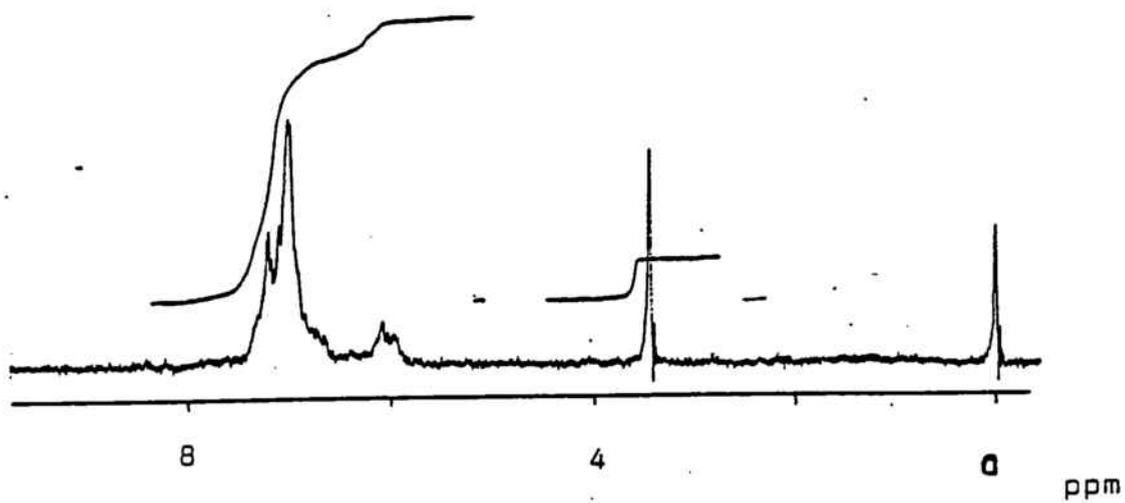
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{PtHg}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{I}$



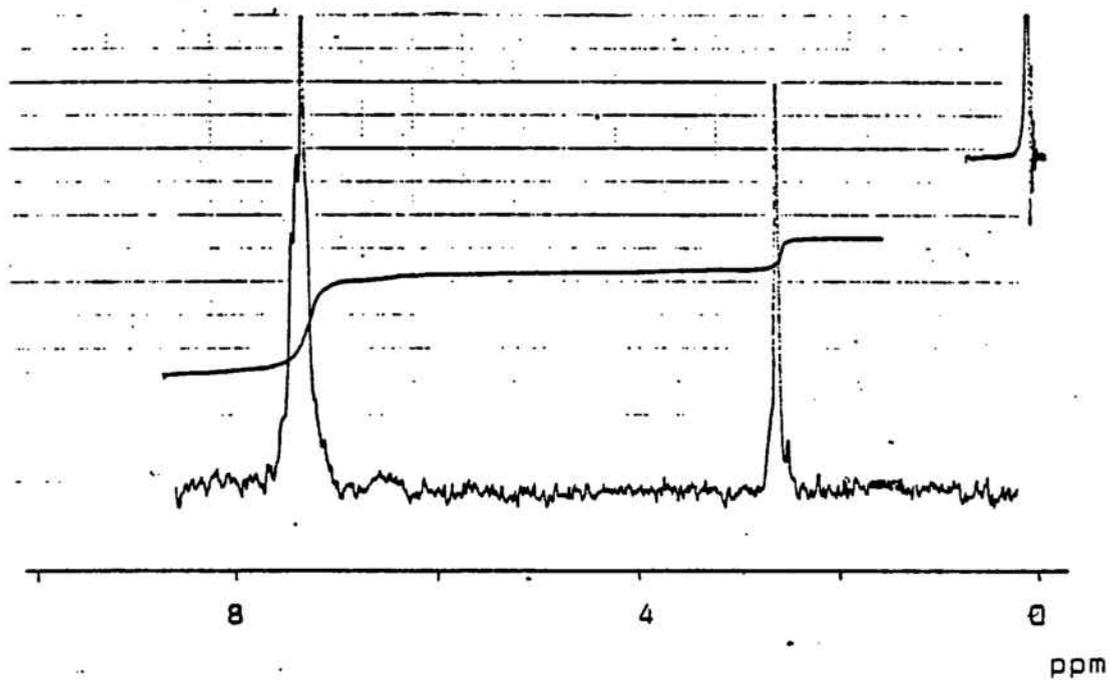
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{I}$



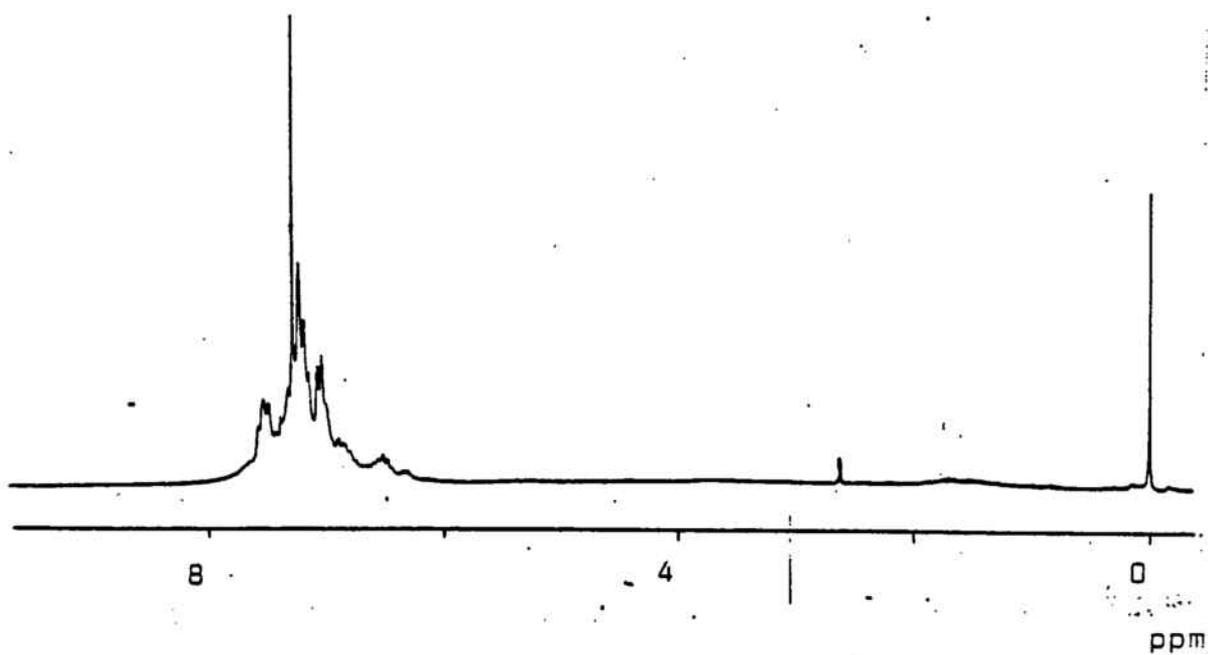
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $|\text{Hg}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2|$



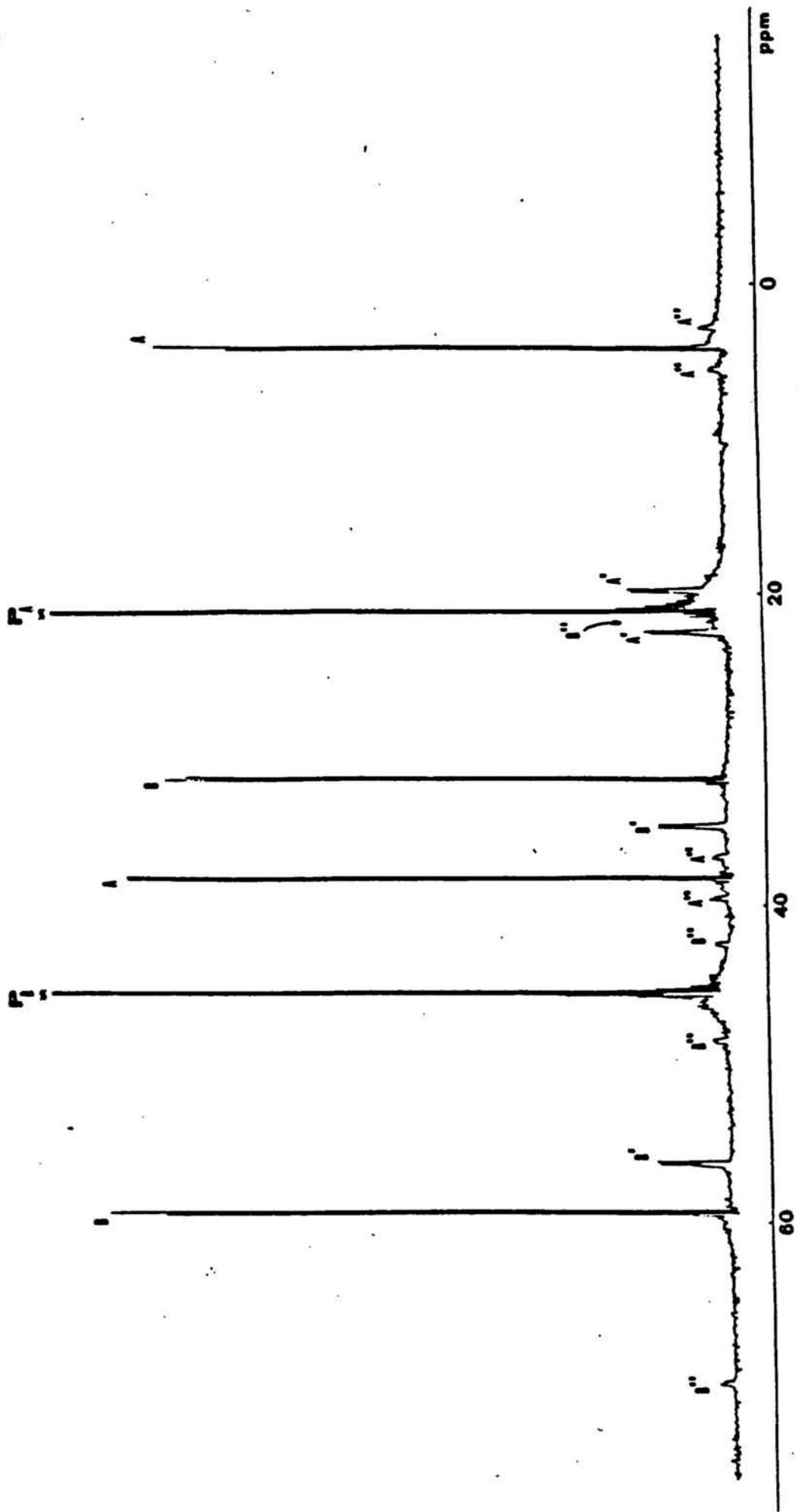
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$



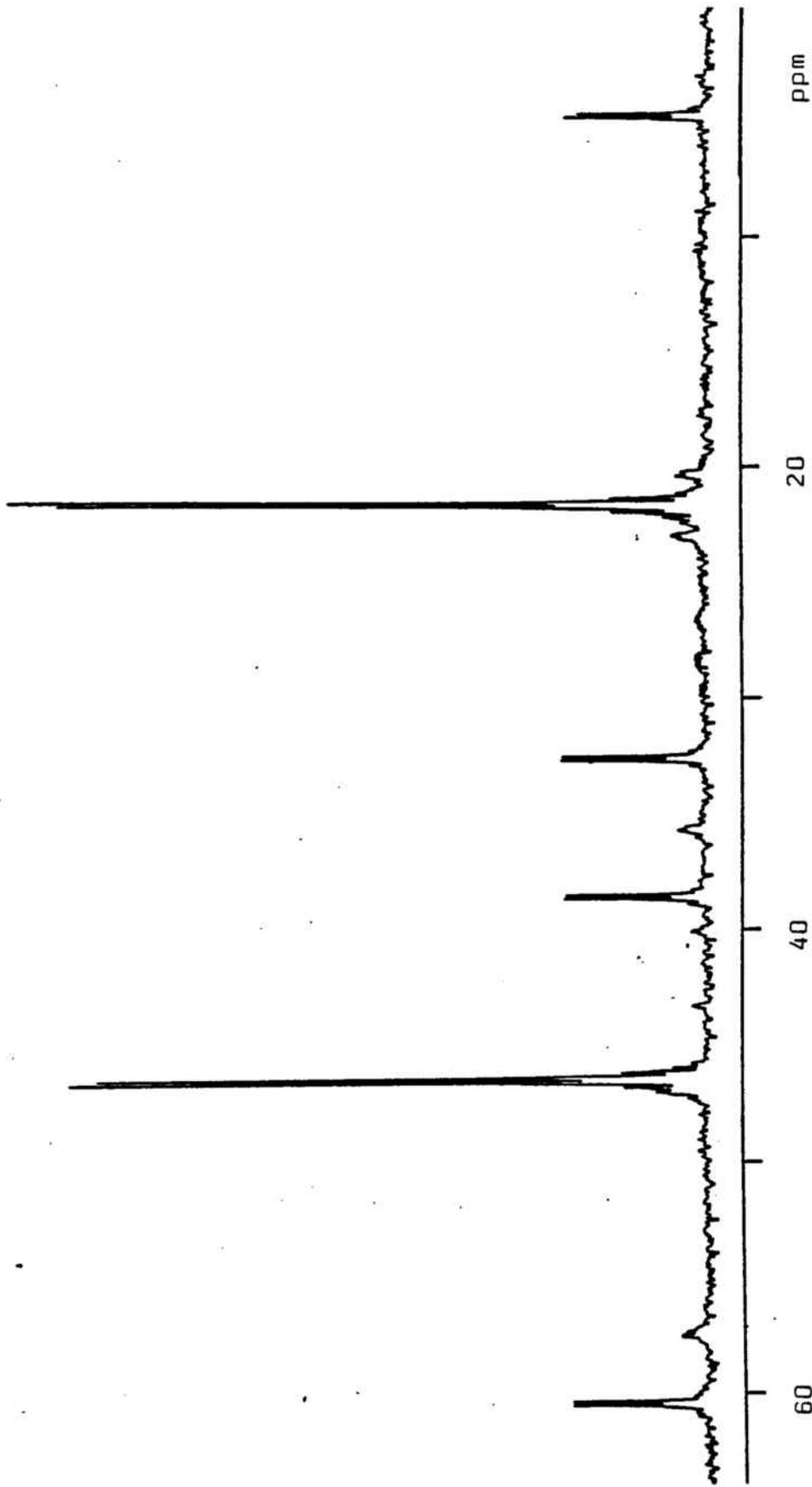
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Hg}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$



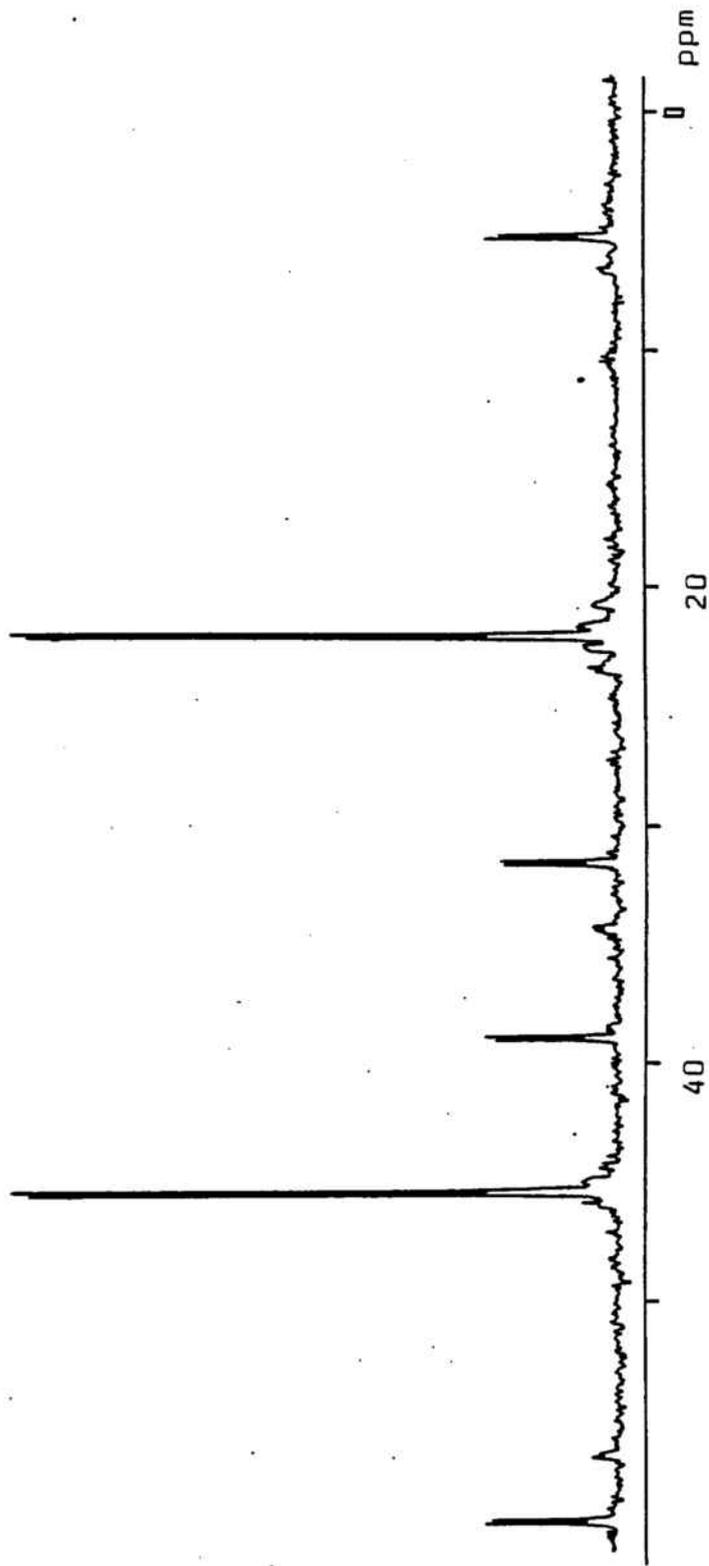
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$



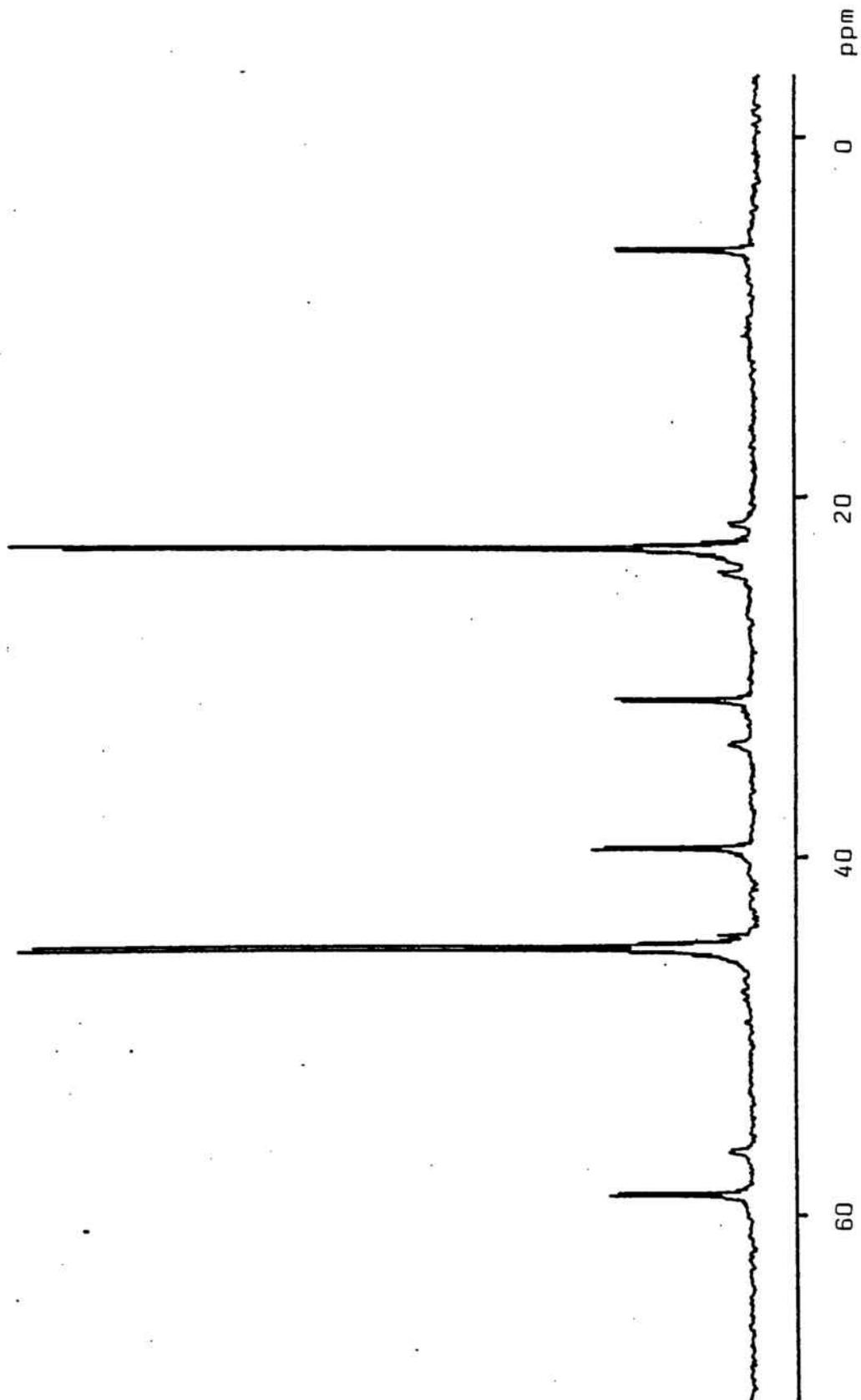
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{PtHg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$



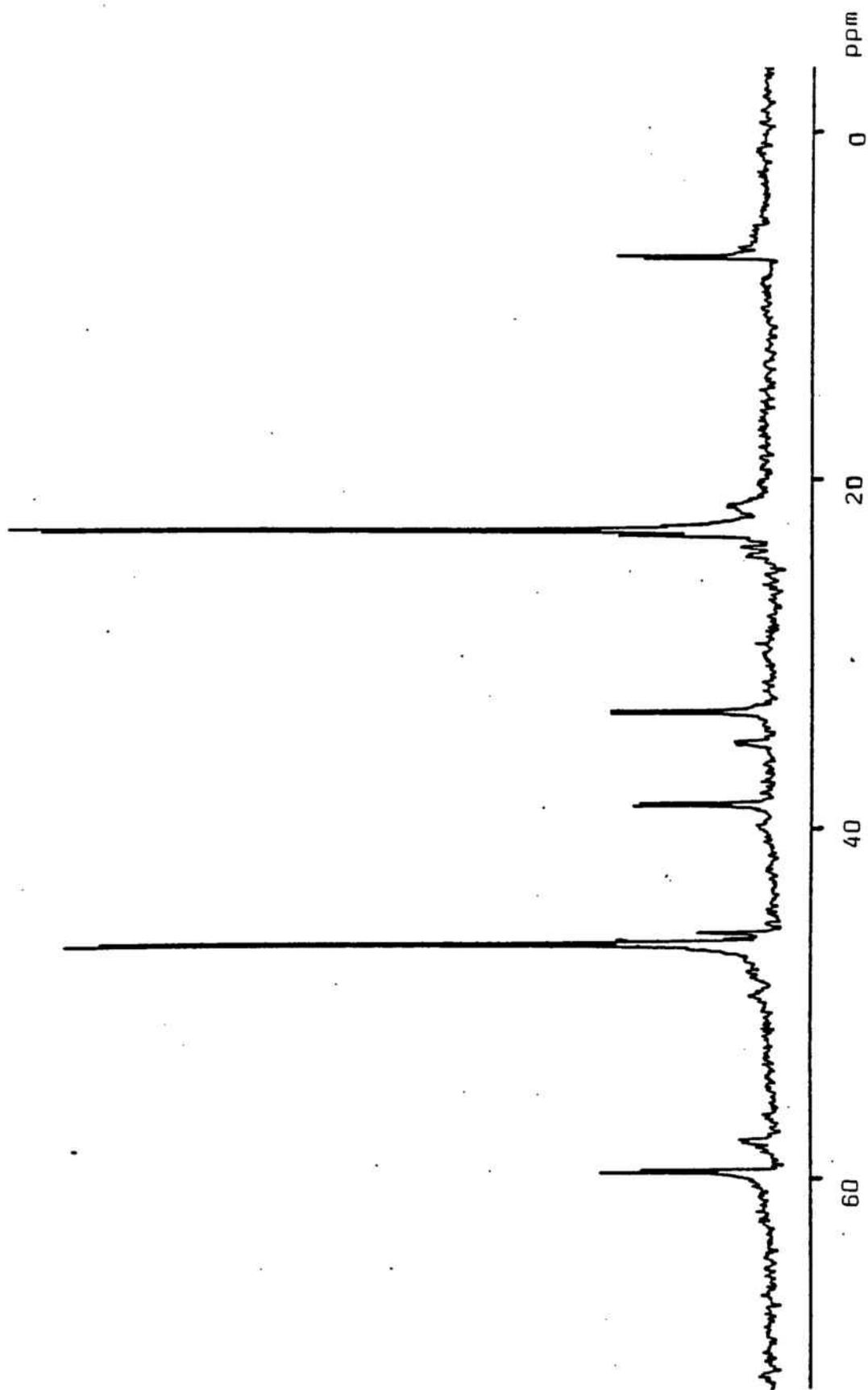
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)$



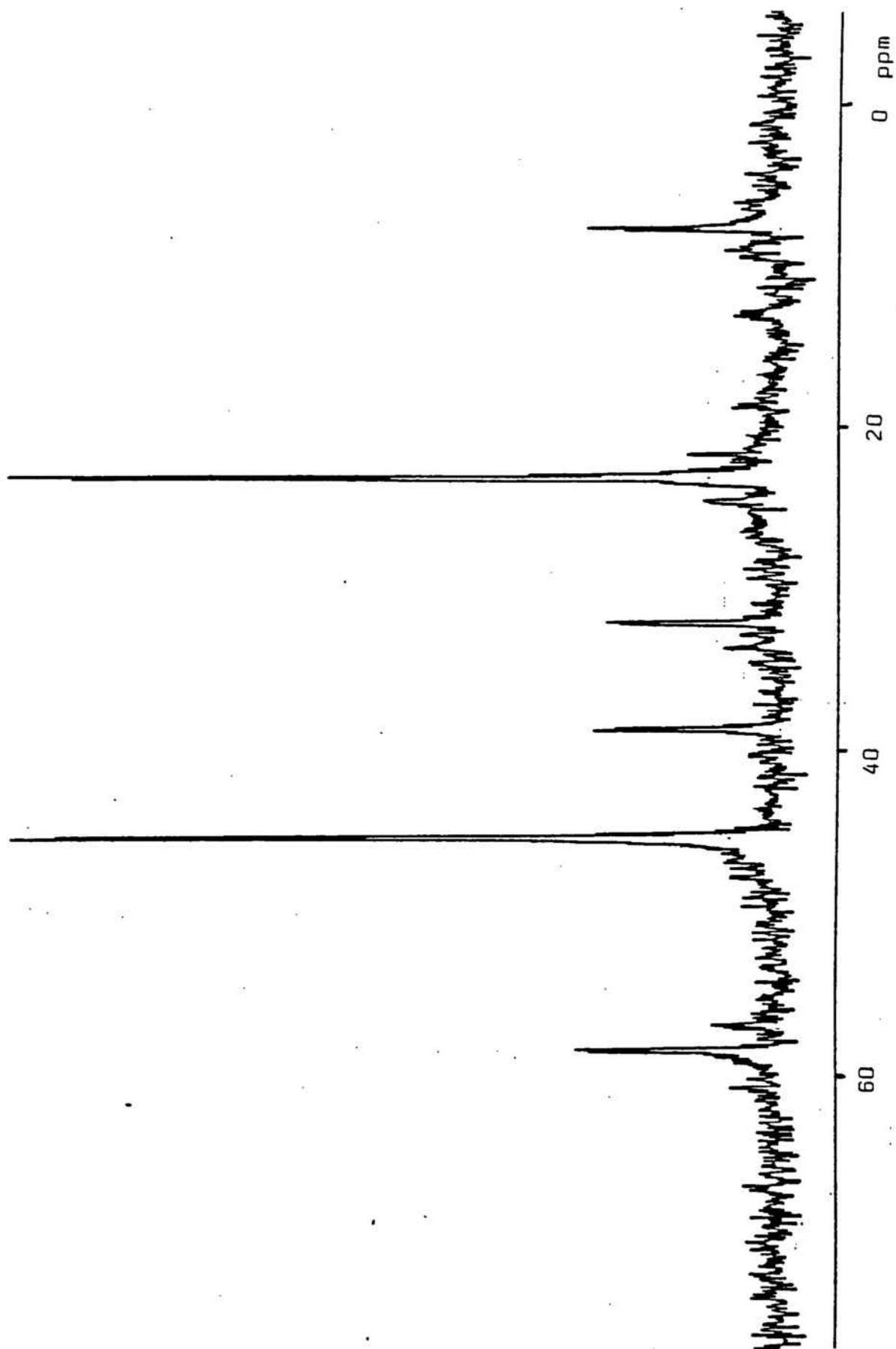
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{I}$



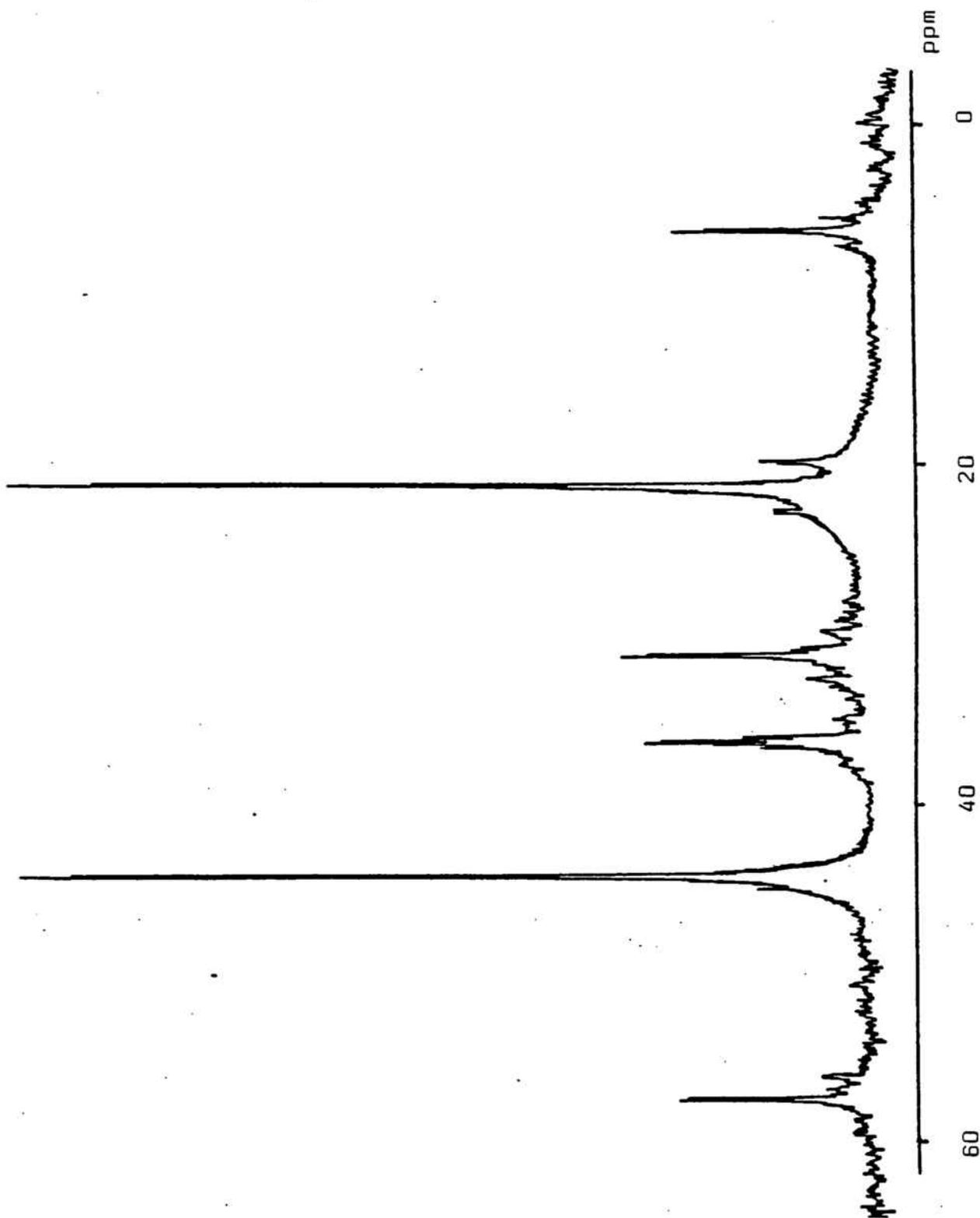
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{I}$



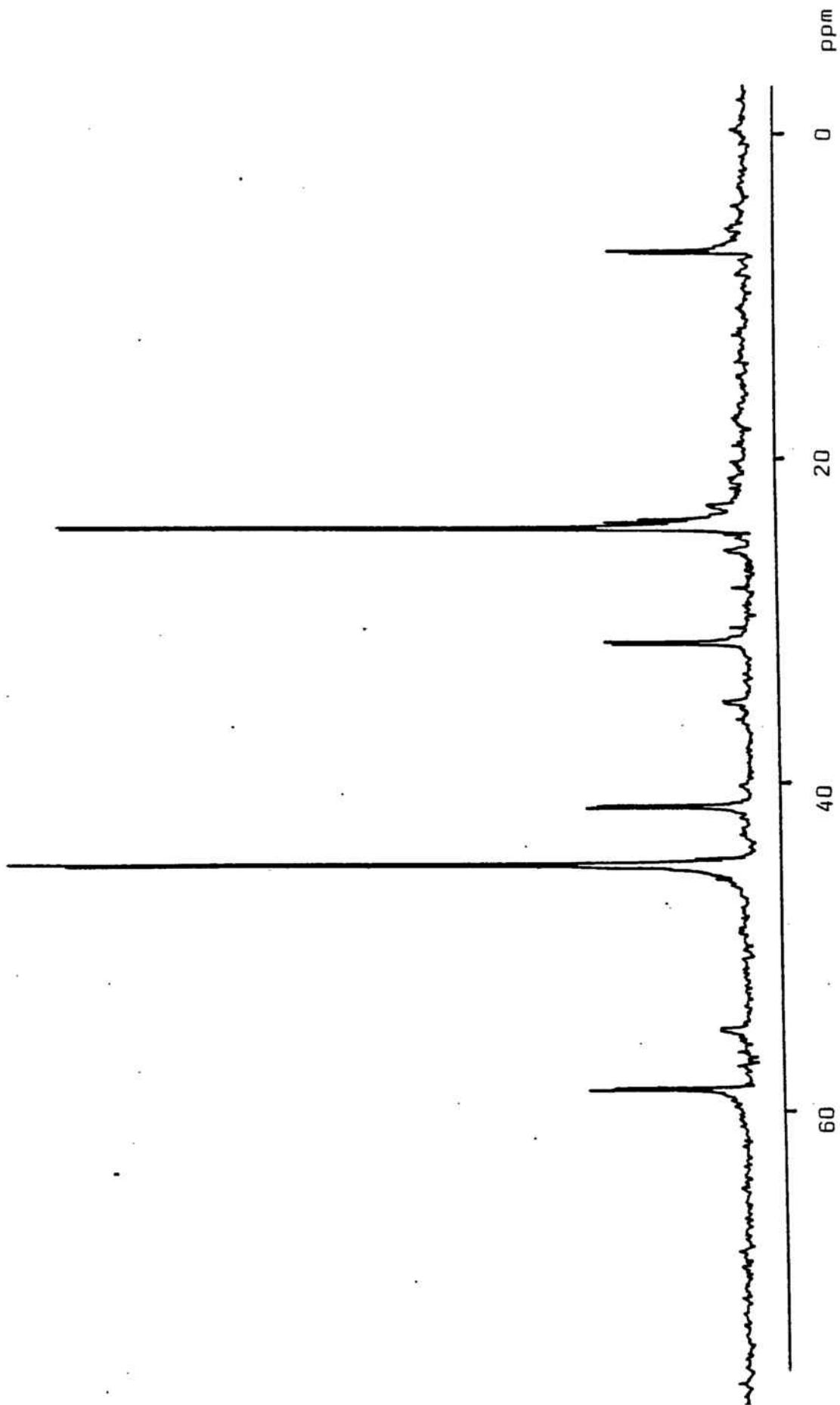
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{I}$



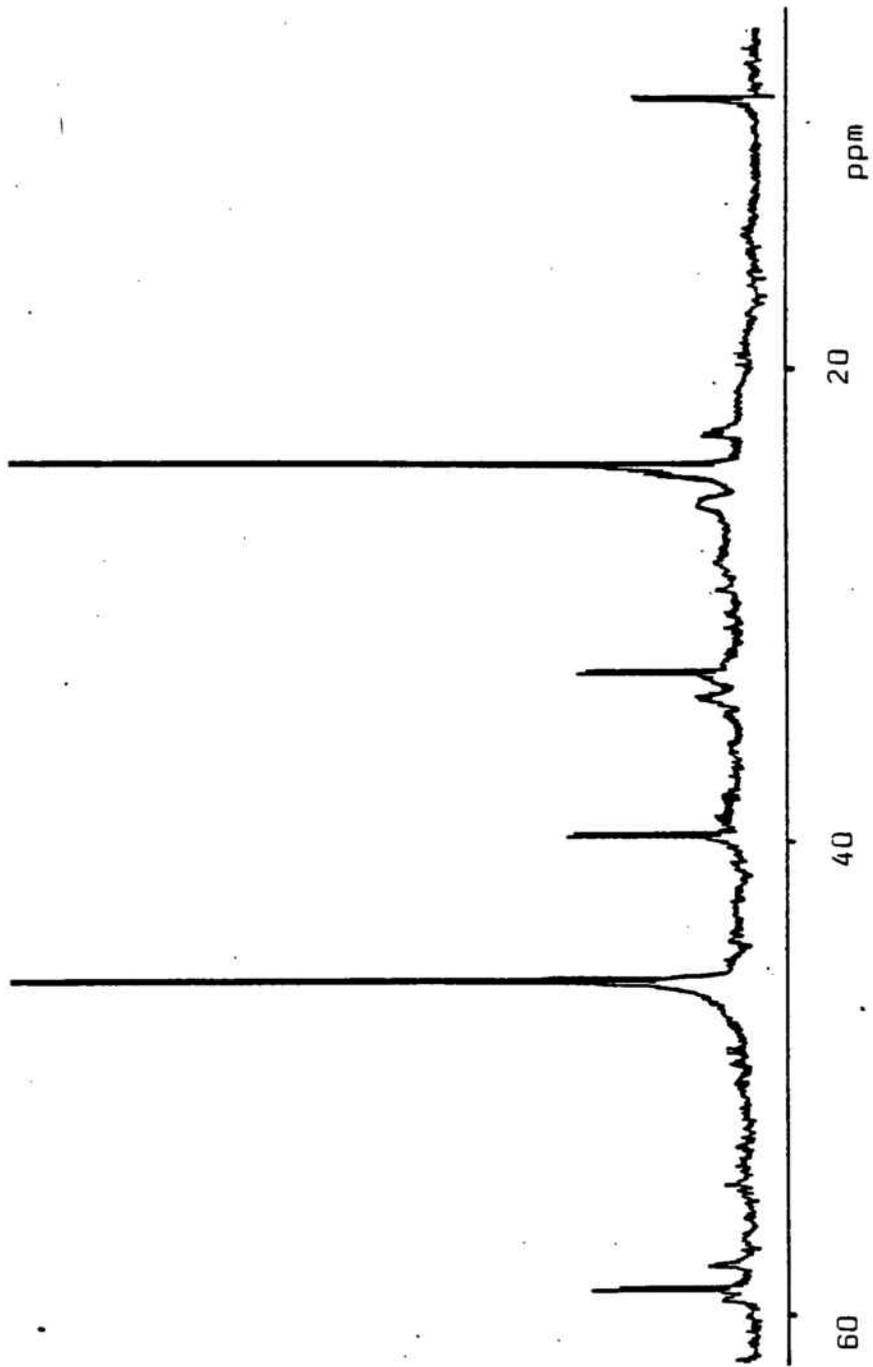
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{I}$



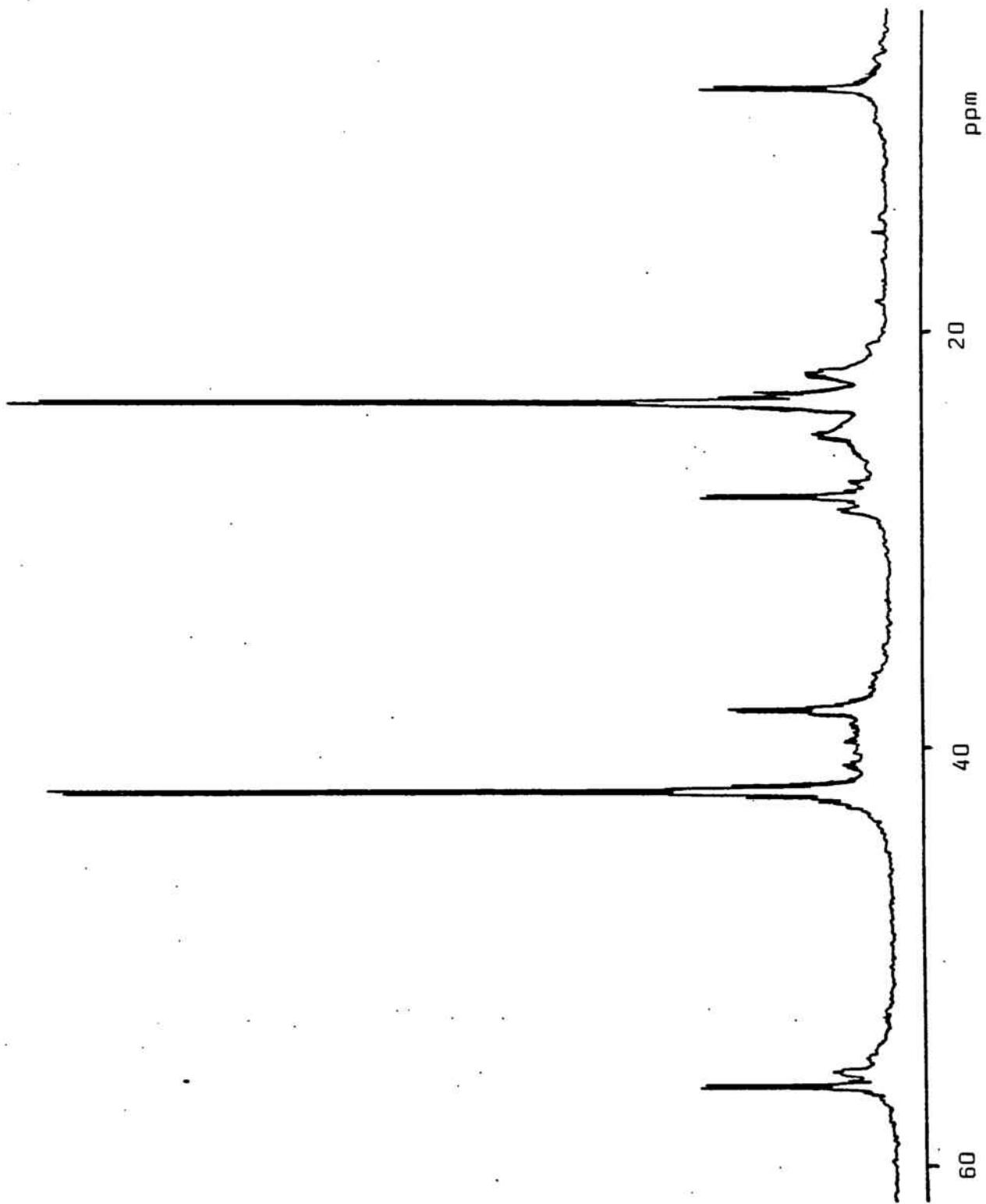
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{I}$



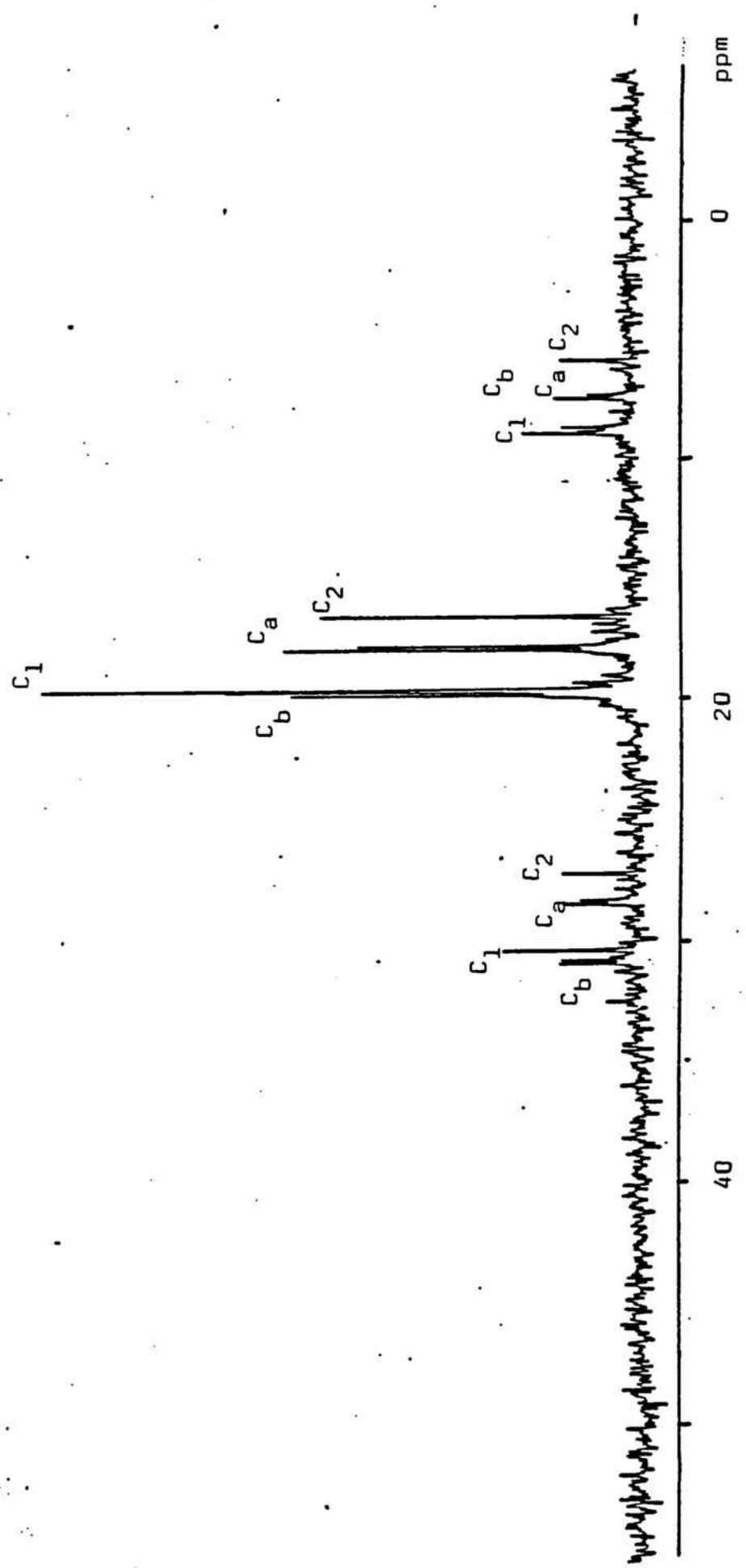
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{PtHg}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{I}$



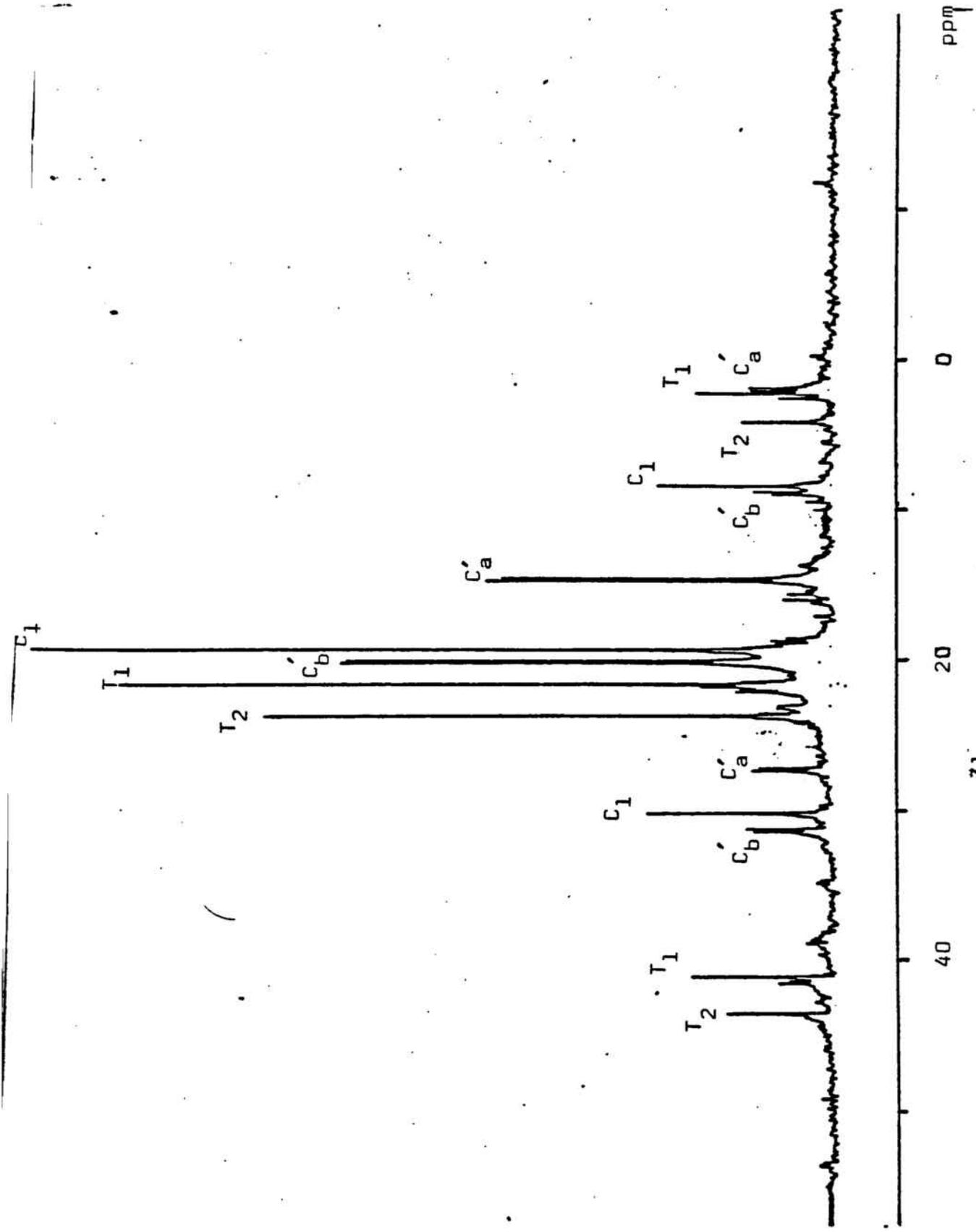
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{PtHg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{I}$



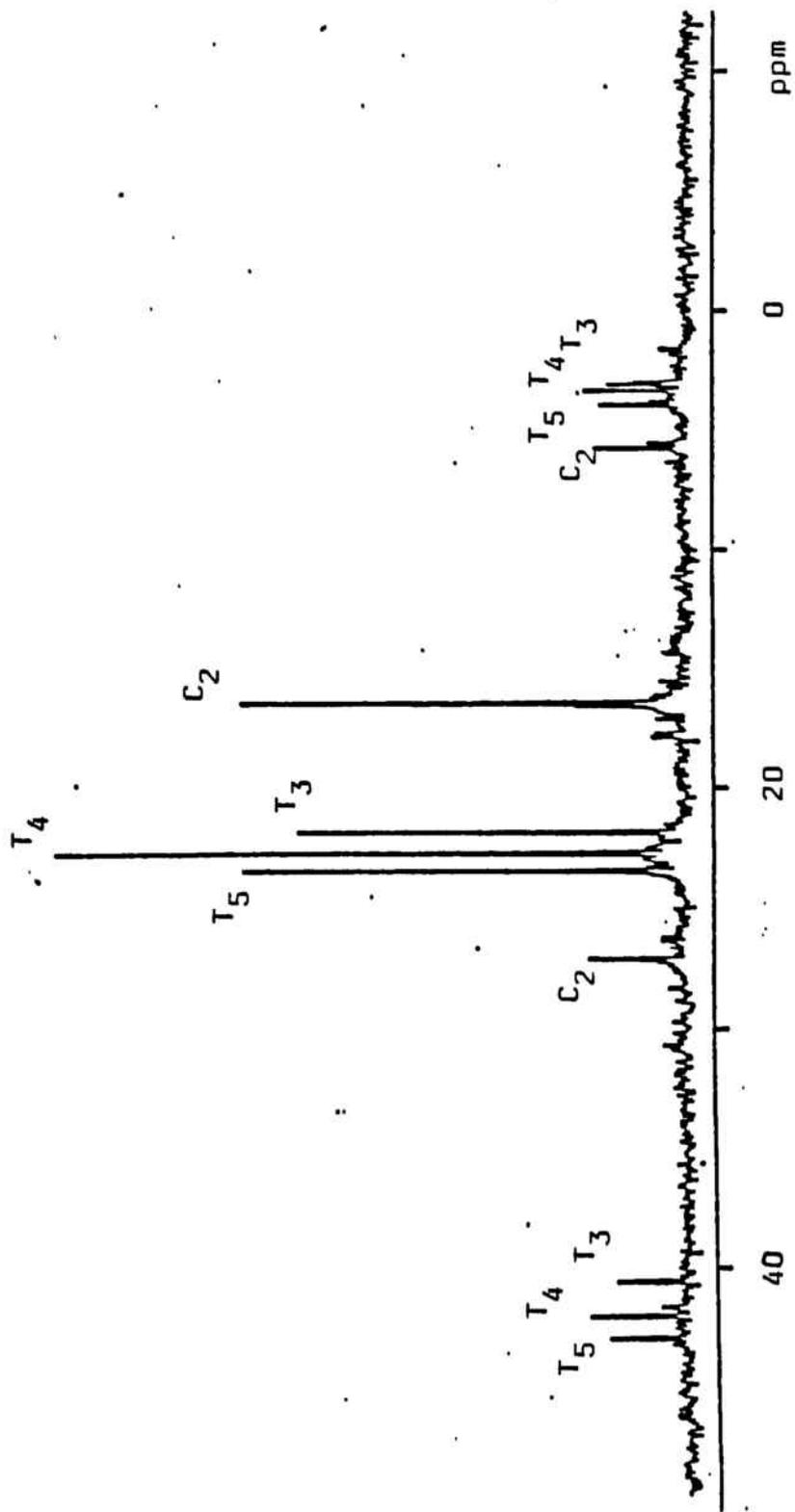
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{I}(\text{PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{I}$



Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  - Reacción  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2] + \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$



Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  - Reacción  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3] + [\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$



Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  - Desmercuriación de  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$

PREPARACION Y REACTIVIDAD DE  $|\text{PtHRL}_2|$

### 3.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La capacidad de los metales de transición para adsorber y activar el hidrógeno molecular se conoce desde principios del siglo XIX (52) y se ha usado en procesos de catálisis heterogénea. En cambio, la preparación y caracterización de compuestos con ligando hidruro coordinado a un metal de transición es relativamente reciente.

Los primeros complejos de metales de transición con ligandos hidruro fueron  $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$  y  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ , descritos al comienzo de la década de los treinta (53), (54). A partir de 1955, el avance en este campo es notable debido principalmente al desarrollo de la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear que permite detectar el ligando hidruro. Además, el hecho de que los compuestos de metales de transición con ligando hidruro estén involucrados en procesos catalíticos en fase homogénea ha potenciado su preparación y estudio.

### 3.1.1. Compuestos de metales de transición con ligando hidruro terminal

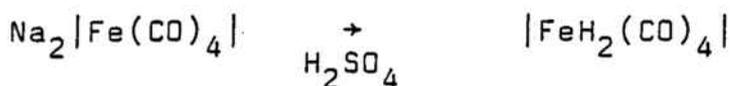
Actualmente se conocen compuestos con ligando hidruro terminal para prácticamente todos los elementos de transición del bloque d, la mayoría están estabilizados por fosfinas, arsinas o ligandos carbonilo. En particular, cabe indicar que las fosfinas voluminosas confieren una elevada estabilidad, un ejemplo significativo lo constituyen los compuestos de níquel de tipo  $[\text{NiHRL}_2]$  (R = Me o Et) que solo se obtienen con fosfinas grandes como la triciclohexilfosfina (55).

Los métodos de preparación más generales son:

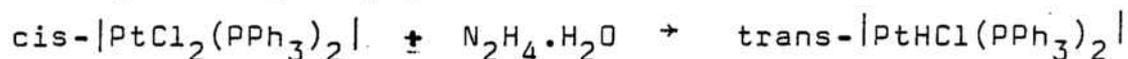
- hidrogenación de complejos metálicos:



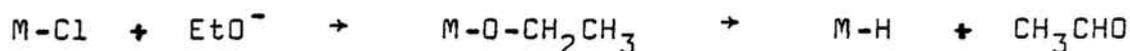
- protonación de sales complejas:



-a partir de sales metálicas y agentes reductores como  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{N}_2\text{H}_4$ :



o bien, agentes reductores como el etóxido o el ácido fórmico, en este caso la formación del enlace M-H transcurre vía  $\beta$ -eliminación:



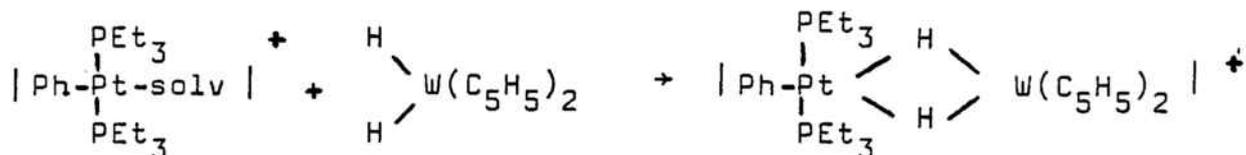
-adición oxidante de ácidos débiles:



### 3.1.2. Compuestos de metales de transición con ligando hidruro puente

Así como la posibilidad del hidrógeno para enlazar átomos de boro es conocida desde 1940, la formación de puentes similares entre átomos de metales de transición se ha descubierto más recientemente. Actualmente se conocen compuestos en los que 1, 2, 3 o 4 ligandos hidruro actúan como puentes entre dos metales, y además, se han descrito clusters metálicos en los que los ligandos hidruro se enlazan a tres metales o bien ocupan posiciones intersticiales dando lugar a los llamados hidruros encapsulados.

Venanzi ha desarrollado un método de síntesis sistemática para los compuestos dinucleares que se basa en la reacción entre un compuesto mononuclear con ligando hidruro y un compuesto con posiciones de coordinación vacantes (56). Por ejemplo,



Los ligandos hidruro se detectan y caracterizan principalmente mediante resonancia magnética de  $^1\text{H}$ , las señales corres-

pondientes aparecen en la zona del espectro a campo alto. La localización de los ligandos hidruro mediante difracción de rayos X es problemática, y en especial para los hidruros puente que están situados en la proximidad de dos o más átomos metálicos pesados. La posición de los ligandos hidruro puede deducirse de otros parámetros como las distancias M-M, o la orientación relativa de los ligandos. Una determinación exacta de la posición de los ligandos hidruro puede hacerse por difracción de neutrones, sin embargo esta técnica requiere cristales mayores y el disponer de una fuente adecuada de neutrones. Cabe destacar que los estudios mediante esta técnica de moléculas con agrupaciones M-H-M indican que ésta es angular lo que implica una cierta interacción metal-metal.

### 3.1.3. Compuestos de platino con ligando hidruro

El primer compuesto de platino con ligando hidruro, el  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ , fue preparado en 1957 por J. Chatt, L.A. Duncanson y B.L. Shaw (57) y su notable estabilidad se atribuyó a los ligandos fosfina. Posteriormente se han preparado numerosos compuestos de tipo  $\text{trans-}[\text{PtHX}(\text{MR}_3)_2]$  siendo X un ligando aniónico, M = P o As y R =alquilo o arilo.

Se conocen también dihidruros de platino(II) de tipo cis y  $\text{trans-}[\text{PtH}_2\text{L}_2]$  (L = fosfina), que pueden prepararse por la acción de  $\text{NaBH}_4$  en exceso sobre  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  (58), o bien por la acción del  $\text{H}_2$  sobre  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2]$  (59). Se han preparado también numerosos hidruros iónicos de fórmula general  $[\text{PtHL}_3]^+$ , así como hidruros de platino(IV), por ejemplo  $[\text{PtH}_2(\text{SnR}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (60) y compuestos dinucleares de platino con ligandos hidruro puente, como los del tipo  $[(\text{L-L})_2\text{Pt}_2\text{H}_3] \text{BF}_4$  (L-L = fosfina o arsina bidentada) (61)

A pesar del gran número de hidrurocomplejos de platino descritos, se conocen pocos compuestos de este tipo que posean además enlaces metal-carbono. A partir de ahora nos centraremos en los compuestos organometálicos de platino con ligando hidruro.

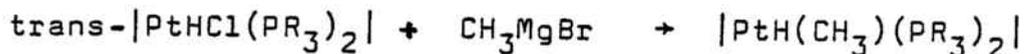
a) Monohidruros de platino(II) del tipo  $|\text{PtHRL}_2|$

Los compuestos de tipo  $|\text{PtHRL}_2|$  que contienen enlaces metal-carbono son particularmente interesantes ya que se pueden considerar modelos de los intermedios formados en procesos catalíticos en los que ocurre una activación de hidrocarburos saturados, en la descomposición térmica de dialquilos de platino(II), o bien en la hidrogenación e hidroformilación catalítica de hidrocarburos insaturados. Sin embargo, destaca el pequeño número de compuestos de este tipo preparados, a pesar de que se conocen complejos de rutenio y osmio con ligando hidruro y ligandos alquilo o arilo desde hace más de veinte años.

Los compuestos de tipo  $|\text{PtHRL}_2|$  hasta ahora descritos suelen poseer grupos orgánicos con sustituyentes electroatrayentes que estabilizan estos compuestos. Los métodos de preparación más habituales son adición oxidante de RH sobre compuestos de platino(0), reacciones con  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOCH}_3$  o  $\text{NaOCHO}$ , o bien vía magnesianos.

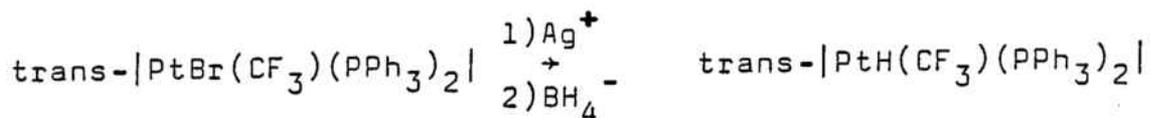
En 1977, F.G.A. Stone y colaboradores prepararon una serie de compuestos de fórmula trans-  $|\text{PtHR}(\text{PCy}_3)_2|$  en los cuales R es un grupo polifluorofenilo, mediante la reacción de adición oxidante de RH sobre  $|\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2|$  (62).

Los compuestos cis-  $|\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  y trans-  $|\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)_2|$  (R = Cy, i-Pr o Et) se han preparado mediante la reacción con bromuro de metilmagnesio, según:



Se ha observado que son más estables los compuestos que poseen una fosfina más voluminosa. El compuesto de configuración cis,  $|\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  experimenta a  $-25^\circ\text{C}$  una eliminación reductora intramolecular que conduce a la formación de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Pt}(0)$ , y  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  (63), (64).

U. Belluco logró preparar el compuesto trans-  $|\text{PtH}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  mediante la reacción:



Una reacción de intercambio de fosfina le permitió obtener el compuesto  $\text{|PtH(CF}_3\text{)L}_2\text{|}$  ( $\text{L}_2 = 1,2\text{-bis(difenilfosfina)etileno}$ ) a partir del correspondiente compuesto con  $\text{PPh}_3$  (65).

D.P. Arnold y M.A. Bennett han preparado una serie de compuestos de tipo  $\text{trans-|PtHRL}_2\text{|}$  R = fenilo o metilo, y L distintas fosfinas mediante la reacción de los hidroxocomplejos  $\text{trans-|Pt(OH)RL}_2\text{|}$  con metanol:



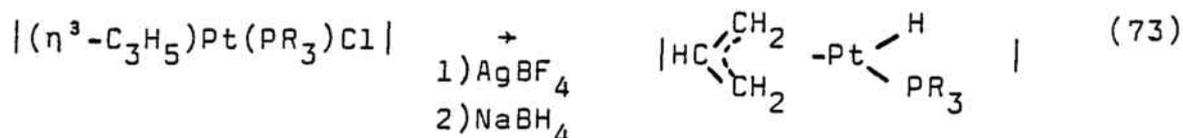
o bien, la reacción de las especies catiónicas de tipo  $\text{trans-|PtR(MeOH)L}_2\text{|BF}_4$  o los compuestos  $\text{trans-|PtClRL}_2\text{|}$  con metóxido de sodio o con tetrahidruroborato de sodio. Además han preparado compuestos de tipo  $\text{cis-|PtHMeL}_2\text{|}$  ( $\text{L}_2 =$  fosfina bidentada) mediante descarboxilación de los correspondientes compuestos con ligando formiato. Estos autores han observado la mayor estabilidad de los compuestos de configuración trans y de los compuestos con fosfinas voluminosas (66). Posteriormente, han preparado las series de compuestos  $\text{trans-|PtH(p-C}_6\text{H}_4\text{Y)(PEt}_3\text{)}_2\text{|}$  y  $\text{trans-|PtH(m-C}_6\text{H}_4\text{Y)(PEt}_3\text{)}_2\text{|}$ , lo que les ha permitido deducir interesantes correlaciones entre los parámetros espectroscópicos hallados (67), (68).

Los compuestos cis y  $\text{trans-|PtH(C}_6\text{Cl}_5\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{|}$  han sido preparados por L.M. Venanzi mediante la descarboxilación térmica de los compuestos cis y  $\text{trans-|Pt(OCHO)(C}_6\text{Cl}_5\text{)(PEt}_3\text{)}_2\text{|}$  respectivamente (69).

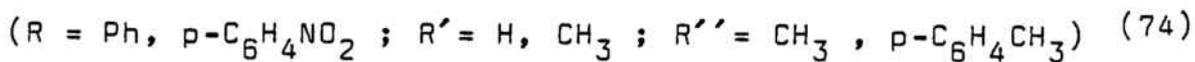
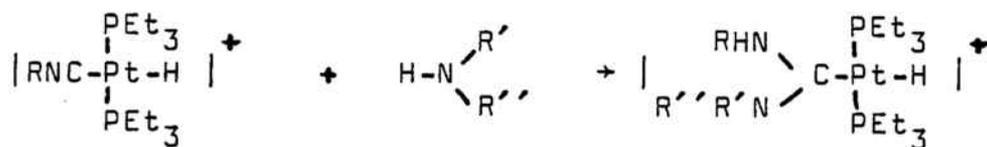
Se conocen además compuestos de tipo  $\text{|PtHRL}_2\text{|}$  en los que R es un grupo cianoalquilo o un acetileno. Estos últimos se han preparado mediante la reacción de los compuestos de tipo  $\text{|PtClRL}_2\text{|}$  con  $\text{NaBH}_4$  (70), o mediante la adición oxidante del acetileno sobre compuestos de platino(0), por ejemplo  $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}\equiv\text{CH}$  sobre  $\text{|Pt(PEt}_3\text{)}_4\text{|}$  o  $\text{|Pt(PPh}_3\text{)}_4\text{|}$  (71), o bien mediante la reacción de  $\text{trans-|PtHClL}_2\text{|}$  con acetilenos  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ , en presencia de dietilamina. (72)

b) Otros tipos de monohidruros de platino(II)

Se conocen además compuestos de platino(II) con ligando hidruro que no responden a la fórmula  $|\text{PtHRL}_2|$ , si bien son también compuestos organometálicos. Así por ejemplo, se han preparado compuestos con ligando  $\eta^3$ -alilo, mediante la reacción:



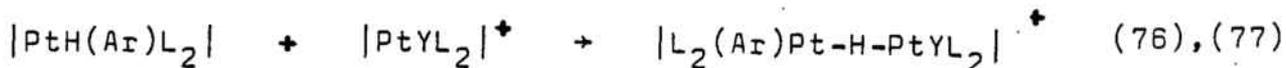
Otro tipo de compuestos son aquellos que poseen un ligando hidruro y un ligando carbeno, de tipo  $\text{trans-}|\text{PtH}(\text{carbeno})\text{L}_2|$ . La reacción de  $|\text{PtH}(\text{RCN})(\text{PEt}_3)_2|\text{ClO}_4$  con aminas primarias o secundarias permite obtener compuestos de este tipo



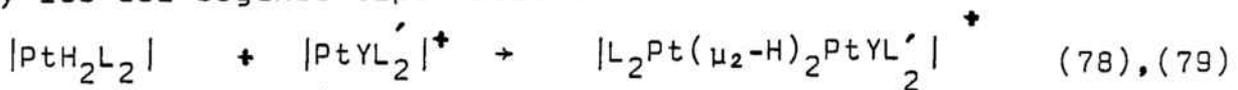
La reacción de  $\text{trans-}|\text{PtH}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  con  $\text{HBF}_4$  en éter etílico, en presencia de un exceso de alcohol o tioalcohol, permite obtener los compuestos  $\text{trans-}|\text{PtH}(\text{carbeno})\text{L}_2|$ , en los que el carbeno es  $\text{C}(\text{OMe})_2$ ,  $\overline{\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{O}}$  ( $n = 2, 3$ ) o  $\overline{\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{S}}$  (75).

c) Compuestos de platino binucleares con ligando hidruro puente

Los compuestos de platino binucleares con ligando hidruro puente preparados corresponden principalmente a los tipos  $|\text{L}_2(\text{Ar})\text{Pt}(\mu_2\text{-H})\text{PtYL}_2|$  y  $|\text{L}_2\text{Pt}(\mu_2\text{-H})_2\text{PtYL}_2|$ , en los que Ar representa un grupo arilo y Y representa un grupo arilo o un hidruro terminal. Los compuestos del primer tipo se preparan mediante la reacción:

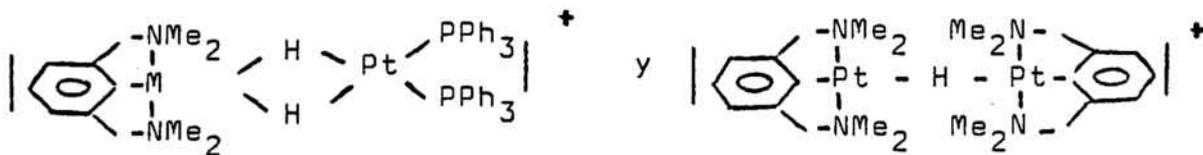


y los del segundo tipo mediante la reacción:



La particularidad de estos últimos se debe a que contienen un átomo de platino tetracoordinado y otro pentacoordinado.

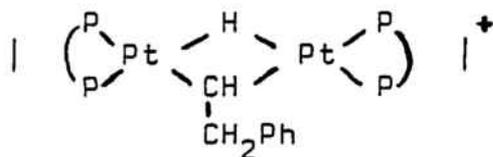
Un tercer tipo de compuestos está constituido por aquellos que contienen ligandos tridentados, como por ejemplo:



(M = Pd o Pt) (80)

o los análogos con el ligando fosforado 2,6-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (81). Todos ellos se relacionan estructuralmente con los compuestos anteriormente citados.

Se han preparado además compuestos dinucleares con ligando hidruro puente en los cuales uno de los centros metálicos es el platino y el otro un metal distinto como el oro o el iridio (82). También se conocen compuestos en los que además de un ligando hidruro puente, existen otros ligandos puentes como Cl o CO. Un ejemplo es el compuesto:



preparado recientemente (85), en el que un ligando hidruro y un ligando alquilideno actúan como puentes entre dos átomos de platino.

3.2. PREPARACION DE LOS COMPUESTOS  
|PtHRL<sub>2</sub>|

Con objeto de estudiar la estabilidad y la reaccionabilidad de los compuestos  $[\text{PtHRL}_2]$ , en los cuales L es una fosfina voluminosa como la  $\text{PPh}_3$ , y R es un arilo, se ha preparado una serie de compuestos de tipo  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  con distintos sustituyentes en el grupo R y concretamente con uno o dos sustituyentes voluminosos en las posiciones orto, o bien con un sustituyente en posición para. Además se han preparado los compuestos  $\text{cis}$  y  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtHPhdpe}]$ . Los únicos compuestos de tipo  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  descritos en la bibliografía previamente a este trabajo son  $\text{cis-}[\text{PtHMe}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtHPh}(\text{PPh}_3)_2]$ , preparados por los métodos indicados en el apartado 3.1.

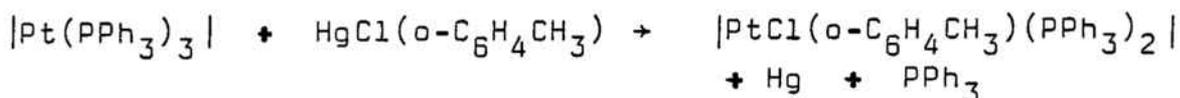
### 3.2.1. Preparación de los compuestos $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de los compuestos $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ (X = halógeno)

Los compuestos con ligando hidruro pueden prepararse por la acción de agentes reductores como  $\text{NaBH}_4$  o  $\text{NaOCH}_3$  sobre compuestos neutros con enlace metal-halógeno o bien sobre compuestos iónicos.

#### a) Preparación de los compuestos $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$

Los compuestos  $[\text{PtBrR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ) se han preparado a partir de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  empleando los compuestos organomagnésicos correspondientes y siguiendo el método de H.A.Brune(8,9). Las soluciones de los magnesianos se preparan en tetrahidrofurano a partir de magnesio y de  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{YBr}$ , y se añaden en cada caso sobre una suspensión de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en tetrahidrofurano. Los productos así obtenidos son los  $\text{trans-}[\text{PtBrR}(\text{PPh}_3)_2]$ , ya que se ha confirmado su configuración mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo. Este resultado contrasta con la configuración  $\text{cis}$  asignada a estos compuestos por H.A.Brune en base a los espectros infrarrojos.

El compuesto  $[\text{PtCl}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  se ha preparado mediante la reacción:



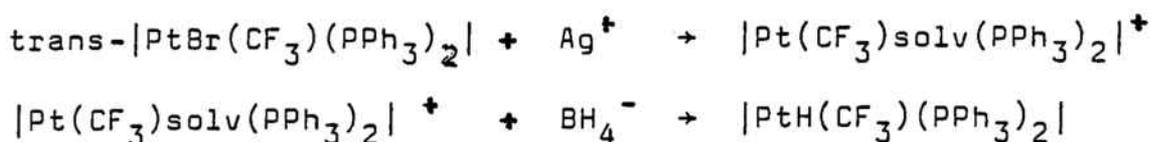
El reactivo organomercurio empleado se ha preparado de acuerdo con el método de Kharasch(86). La reacción con  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  se lleva a cabo en tolueno y se observa la formación de mercurio metálico. El compuesto obtenido es de configuración trans según se ha deducido de su espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ .

Esta reacción es del tipo de las descritas por V.I. Sokolov(29), y el hecho de que ocurra una desmercuriación está de acuerdo con la presencia de un sólo grupo metilo en la posición orto. La configuración trans del producto obtenido puede relacionarse con la de los compuestos  $|(\text{PPh}_3)_2\text{ClPtHgR}|$  (30).

#### b) Método del $\text{NaBH}_4$

La reacción de  $|\text{PtXRL}_2|$  con  $\text{NaBH}_4$  puede llevarse a cabo directamente, o bien puede hacerse con un paso previo consistente en la abstracción de X con  $\text{Ag}^+$ , seguida del tratamiento del compuesto iónico formado con  $\text{NaBH}_4$ . En ambos casos el compuesto obtenido es  $|\text{PtHRL}_2|$ .

U. Belluco ha preparado el compuesto trans- $|\text{PtH}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  mediante la reacción (65):



El mismo método ha permitido a D.P. Arnold y M.A. Bennett obtener las series de compuestos trans- $|\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{PEt}_3)_2|$  y trans- $|\text{PtH}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{PEt}_3)_2|$ , a partir de los halocompuestos (68).

Por otra parte, los compuestos  $|\text{PtHPhL}_2|$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Me}$ ,  $\text{P}(\text{t-Bu})\text{Me}_2$ ) han sido preparados por la acción de  $\text{NaBH}_4$  directamente sobre los compuestos  $|\text{PtXRL}_2|$ , empleando como disolventes metanol y etanol, respectivamente. (67)

Este último es el proceso que hemos ensayado para la

preparación de  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  a partir de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ , ya que permite obviar el proceso de abstracción de X con el ión plata.

Así pues hemos ensayado la acción de una solución de  $\text{NaBH}_4$  en etanol, directamente sobre las soluciones de  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  en diclorometano, disolvente que se emplea debido a la baja solubilidad de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  en etanol. Debido al carácter reductor del  $\text{NaBH}_4$  que podría producir la reducción del platino a platino(0), con la consiguiente descomposición de los complejos, la adición de este reactivo se lleva a cabo a la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . El reactivo  $\text{NaBH}_4$  se emplea en relación 6:1 respecto de los complejos de platino.

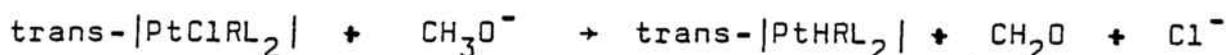
Cuando  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ );  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , al añadir gota a gota la disolución de  $\text{NaBH}_4$  sobre la del halocomplejo de platino se observa una efervescencia vigorosa y un oscurecimiento de la disolución. Al cabo de dos horas de agitación a temperatura ambiente, la solución se concentra a sequedad y el residuo, una vez recristalizado, resulta ser  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

En cambio, los compuestos  $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que R es  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  o  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  no reaccionan con  $\text{NaBH}_4$  cuando se lleva a cabo el mismo proceso en idénticas condiciones ni incluso cuando se emplean tiempos de reacción de 10 horas y exceso de  $\text{NaBH}_4$  en relación 10:1 respecto de los complejos de platino.

El diferente comportamiento de unos y otros compuestos se atribuye al mayor volumen de los grupos  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  y  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  lo cual impide la reacción con  $\text{NaBH}_4$ . Así pues, esta reacción no puede considerarse un buen método general para la obtención de los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ . Además, esta reacción puede conducir en mayor o menor grado a una descomposición de los productos por lo que deben evitarse temperaturas elevadas y es necesario efectuar una recristalización efectiva para obtener los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  puros.

c) Método del NaOCH<sub>3</sub>

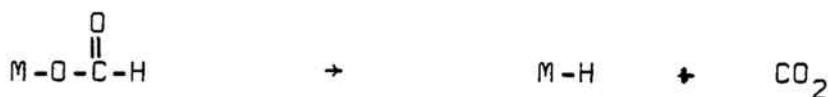
La acción del metóxido de sodio sobre los compuestos trans-|PtClRL<sub>2</sub>| o trans-|PtR(MeOH)L<sub>2</sub>|BF<sub>4</sub> ha sido estudiada por D.P. Arnold y M.A. Bennett para R = CH<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, y L diversas fosfinas (67). Se ha visto que este método permite obtener los compuestos trans-|PtHRL<sub>2</sub>|, mediante una reacción que consiste en la coordinación del ligando metoxi seguida de eliminación de formaldehído y formación del compuesto con ligando hidruro, según:



En este trabajo se ha ensayado la acción del metóxido de sodio sobre el compuesto trans-|PtBr(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|. El compuesto de platino se preparó como se ha indicado previamente y el metóxido de sodio se preparó por disolución de sodio metálico en metanol. La solución de metóxido de sodio en metanol se añadió sobre una disolución del compuesto de platino en diclorometano, y se mantuvo la mezcla a reflujo durante 24 horas. El exceso de NaOCH<sub>3</sub> era de 6:1 respecto de la cantidad estequiométrica. El producto final de la reacción resulta ser una mezcla de los compuestos de configuración trans |PtBr(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| y |PtH(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|, lo cual indica que la conversión en el hidrurocomplejo no ha sido total. Dado que el tiempo de reacción era relativamente largo, no parece que el método del NaOCH<sub>3</sub> pueda conducir a buenos resultados, especialmente en el caso de existir en el compuesto de platino grupos voluminosos que dificultarán aún más la reacción.

3.2.2. Preparación de los compuestos |PtHR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| por descarboxilación de |Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|

Uno de los métodos descritos en la bibliografía para la preparación de complejos con ligando hidruro se basa en la reacción de descarboxilación de formiatocomplejos que puede representarse:

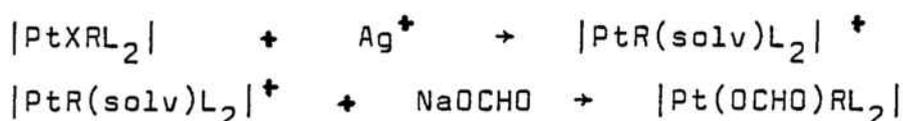


Este proceso de eliminación de  $\text{CO}_2$  suele llevarse a cabo en disolución y a temperaturas muy diferentes según la naturaleza del grupo orgánico y de la fosfina. Así los compuestos  $[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{CH}_3)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]$  ( $n = 2, 3$ ) pierden  $\text{CO}_2$  en disolución a  $-20^\circ\text{C}$  para dar el hidrurocomplejo (66). En cambio, para  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  la descarboxilación ocurre a temperatura ambiente. También la configuración del compuesto influye en las condiciones de la descarboxilación, lo cual se pone de manifiesto al comprobar que para el compuesto  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  se requiere una temperatura mayor que para el isómero  $\text{cis}$  (69).

En todos los casos es un proceso prácticamente cuantitativo que permite obtener los compuestos con ligando hidruro con elevados rendimientos.

a) Preparación de los compuestos  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  a partir de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{halógeno}$ )

Los compuestos  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{RL}_2]$  se obtienen generalmente a partir de compuestos de tipo  $[\text{PtXRL}_2]$ , mediante abstracción del haluro  $\text{X}$  con el ión plata, seguida de reacción del compuesto iónico obtenido con formiato de sodio.



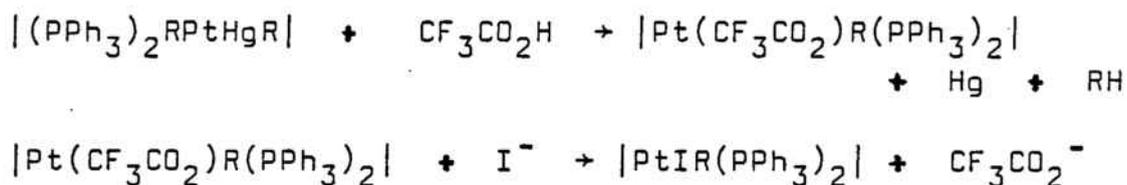
Este es el método empleado por L.M. Venanzi para la preparación de los compuestos  $\text{cis}$ - y  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ . Para obtener de este modo los formiatocomplejos debemos disponer de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

-Preparación de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$

Los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  se han preparado por distintos métodos, en función del tamaño del grupo  $\text{R}$ .

La preparación de los compuestos  $|\text{PtBrR}(\text{PPh}_3)_2|$  para  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) y  $|\text{PtCl}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2|$  se ha descrito en el apartado 3.2.1.a.

Cuando  $\text{R}$  es un grupo policlorofenilo los compuestos preparados son  $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$ ; se ha escogido el ligando ioduro ya que será más fácil la eliminación de este haluro de un compuesto con grupos voluminosos en torno al platino(II) como son las fosfinas y el grupo policlorofenilo. Los compuestos  $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$  se han preparado mediante una reacción de metátesis a partir de los compuestos  $|\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$ , los cuáles, a su vez, se preparan mediante la reacción con  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  de los compuestos  $|( \text{PPh}_3 )_2 \text{R Pt Hg R}|$ . El proceso es:

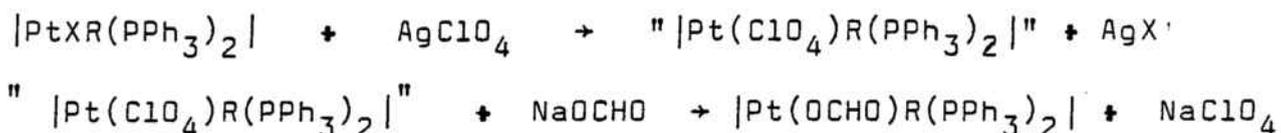


El ligando trifluoroacetato es muy lábil y puede ser sustituido por ligandos como  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  o  $\text{NCS}^-$  (25). La reacción de  $|\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  con  $\text{KI}$  se lleva a cabo empleando acetona como disolvente y a temperatura ambiente. Al cabo de cuatro horas se concentra a sequedad la solución obtenida y el residuo se recristaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -metanol. Los compuestos  $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  y 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) obtenidos son amarillo pálido.

Con objeto de conocer la configuración de de estos compuestos se han realizado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  para todos ellos. Los espectros obtenidos muestran que para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  y 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ , los productos obtenidos son los isómeros cis. En cambio para  $\text{R} =$  2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  y 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  se obtienen unas mezclas de cis y trans- $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$ . Para  $\text{R} =$  2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  se halla un 62% de forma cis y un 38% de forma trans y para  $\text{R} =$  2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  los porcentajes son respectivamente del 36 y del 64%.

-Preparación de los compuestos trans-|Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-|

A partir de los compuestos |PtXR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| preparados pueden obtenerse los compuestos |Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| por abstracción del haluro empleando AgClO<sub>4</sub>, seguida de la reacción con NaOCHO. Este proceso puede representarse mediante las reacciones:



y se lleva a cabo disolviendo el |PtXR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| en CHCl<sub>3</sub> y añadiendo a esta disolución una de AgClO<sub>4</sub> en metanol. Como la precipitación de AgX es lenta, se mantiene 24 horas con agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Así, el ligando formiato sustituye al perclorato del complejo formado "in situ". De la solución, una vez eliminado el NaClO<sub>4</sub> y el NaOCHO en exceso, se aíslan los compuestos |Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| para R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>; 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. La configuración de estos compuestos es trans ya que se ha deducido de los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P realizados.

Los compuestos |PtIR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| empleados como productos de partida poseen una configuración cis, o bien consisten en una mezcla de los isómeros cis y trans. Esto significa que en la obtención de los formiatocomplejos ocurre un proceso de isomerización. Idéntico resultado ha sido observado por L.M. Venanzi al llevar a cabo la reacción entre el compuesto cis-|PtCl(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| y AgBF<sub>4</sub> en metanol, ya que obtiene el compuesto trans-|Pt(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(MeOH)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|BF<sub>4</sub> (69). La isomerización ocurre pues en la etapa de formación del compuesto iónico y se atribuye a la coordinación del metanol a través del oxígeno. En efecto, la reacción entre cis-|PtCl(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| y AgBF<sub>4</sub> en acetonitrilo conduce a la formación del compuesto cis-|Pt(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(MeCN)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|BF<sub>4</sub>, el cual reacciona con NaOCHO para dar cis-|Pt(OCHO)(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|. En un intento

de obtener los compuestos  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  mediante una reacción análoga, se ha preparado el compuesto  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$  a partir de  $\text{cis-}[\text{PtI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . Sin embargo, no ha sido posible sustituir el ligando acetoni-trilo por el ligando formiato, ni siquiera empleando exceso 10:1 de  $\text{NaOCHO}$ , y condiciones de reacción tales como reflujo en metanol durante 48 horas. Este distinto comportamiento puede deberse al mayor volumen de la trifenilfosfina respecto de la trietilfosfina e impide la obtención del compuesto  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  por esta vía.

La reacción de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ) con  $\text{AgClO}_4$ , seguida de reacción con  $\text{NaOCHO}$ , en las mismas condiciones previamente descritas, conduce a la obtención de los compuestos de tipo  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ . Este hecho se atribuye a que ocurre una descarboxilación a temperatura ambiente que impide aislar, en este caso, a los correspondientes compuestos con ligando formiato.

b) Preparación de los compuestos  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  a partir de compuestos con enlace platino-mercurio.

Los compuestos con ligando formiato  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ , que se consideran precursores de los compuestos con ligando hidruro pueden prepararse mediante reacciones de metátesis sobre compuestos de tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ , o bien sobre compuestos iónicos de tipo  $[\text{PtR}(\text{solv})(\text{PPh}_3)_2][\text{ClO}_4]$ , tal como se ha visto en el apartado anterior. Sin embargo, cuando R es un grupo con sustituyentes voluminosos, como los policloro-fenilos, la preparación de los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  no está exenta de dificultades; por este motivo, se ha empleado un nuevo método alternativo para la preparación de los compuestos con ligando formiato.

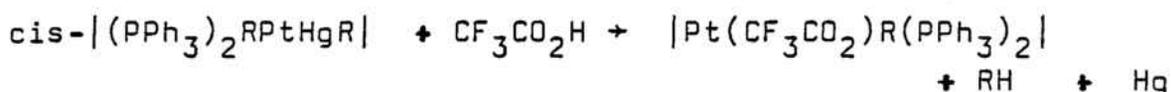
Este método se basa en la reacción de acidólisis de los compuestos con enlace platino-mercurio con ácido fórmico y

puede representarse según:



A pesar de ser conocido que los compuestos con enlace intermetálico pueden reaccionar con ácidos de manera que se produce la rotura de dicho enlace, no se había descrito hasta ahora la reacción con ácido fórmico.

Es conocida sin embargo, la reacción de los compuestos que poseen un enlace platino-mercurio con ácido trifluoroacético, reacción que ya se ha comentado previamente, y que ocurre según (28):



Esta reacción tiene un interés preparativo ya que el grupo  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ - puede ser fácilmente sustituido por otros ligandos aniónicos y, además, tal como hemos destacado en la primera parte de este trabajo, permite saber la secuencia de unión en el caso de que haya dos grupos distintos unidos a la agrupación bimetalica. La reacción similar de los compuestos con enlace Pt-Hg con ácido fórmico tiene un interés adicional que radica en el hecho de que los formiatocomplejos obtenidos son precursores de los compuestos con ligando hidruro, los cuales se obtienen por reacción de descarboxilación.

En este trabajo se ha ensayado la reacción de los compuestos  $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) con ácido fórmico. Los compuestos con enlace platino-mercurio habían sido preparados en este Departamento por M. Seco y se había visto que la configuración es cis para todos ellos (25).

Al añadir HCOOH a una solución de  $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}]$  en benceno, se observa la formación inmediata de mercurio metálico. Una vez filtrado éste, la solución se concentra a sequedad y el residuo obtenido se lava con hexano con objeto de eliminar el RH formado en este proceso. Después de recrystalizar en benceno-hexano se obtiene un producto blanco

con un rendimiento del 70%.

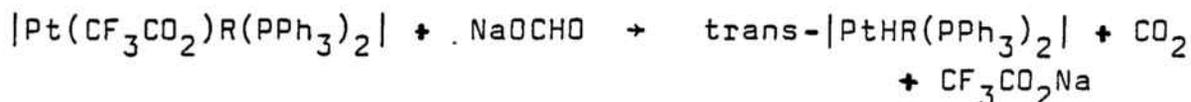
Los compuestos obtenidos mediante esta reacción son los formiatocomplejos esperados, los cuales se han caracterizado mediante técnicas analíticas y espectroscópicas como veremos más adelante. El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  para estos compuestos nos indica que la configuración es cis para todos ellos. La reacción de acidólisis con ácido fórmico ocurre pues con retención de la configuración cis.

La reacción con ácido fórmico descrita en este trabajo abre un camino interesante para la preparación de nuevos complejos con ligando hidruro a partir de compuestos con enlace intermetálico. Además, en este caso, su interés radica en que nos permite obtener los compuestos con ligando formiato de configuración cis que no había sido posible obtener por el método descrito en el apartado a).

c) Reacción de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  con  $\text{NaOCHO}$

Hemos comentado previamente que a partir de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ , obtenidos por acidólisis de los compuestos con enlace platino-mercurio, pueden obtenerse los compuestos  $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$  por reacción de metátesis. Se pensó llevar a cabo la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{NaOCHO}$  con objeto de lograr la sustitución del ligando trifluoroacetato por el ligando formiato. En este caso ambos ligandos son similares y se enlazan al metal por el átomo de oxígeno.

Para  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  o  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , empleando un exceso de formiato de sodio (6:1), y manteniendo la mezcla de reacción con metanol como disolvente a reflujo durante dos horas, la reacción que tiene lugar es:



La reacción puede interpretarse como formación de un formiatocomplejo, el cual en las condiciones de la reacción experimenta una eliminación de  $\text{CO}_2$ .

En cambio, cuando R es un grupo con dos átomos de cloro en las posiciones orto, como son  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  y  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  no ocurre reacción alguna entre  $|\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  y el formiato de sodio, en las condiciones antes citadas, recuperándose en los dos casos el compuesto con ligando trifluoroacetato. Este resultado muestra la mayor dificultad en la sustitución del ligando trifluoroacetato por el ligando formiato al aumentar el volumen de los sustituyentes, lo que está de acuerdo con un mecanismo asociativo para las reacciones de metátesis en los complejos plano-cuadrados de platino(II).

Por otra parte, se ha observado que para  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  o  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , la reacción de sustitución no ocurre a temperatura ambiente, aun cuando se emplean exceso de formiato de sodio y tiempos de reacción de seis horas.

Por lo tanto, no es posible obtener por este método los compuestos con ligando formiato ya que se obtienen directamente los compuestos con ligando hidruro y únicamente cuando R tiene un sólo átomo de cloro en orto.

d) Preparación de los compuestos  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  por descarboxilación de los compuestos  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$ .

Los compuestos con ligando hidruro pueden obtenerse mediante la descarboxilación en disolución de los complejos con ligando formiato, mediante la reacción:



Hemos visto que cuando R es un grupo ortotolilo o bien un grupo fenilo parasustituido, esta reacción de descarboxilación ocurre a temperatura ambiente por lo que no pueden aislarse los formiatocomplejos sino que se obtienen

directamente los compuestos  $\text{trans-|PtHR(PPh}_3)_2|$ .

En cambio, para  $R = C_6Cl_5$ ;  $2,3,4,6-C_6HCl_4$ ;  $2,3,4,5-C_6HCl_4$  y  $2,5-C_6H_3Cl_2$  se han preparado los compuestos  $\text{cis y trans-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$ , los cuales pueden conducir a la preparación de los compuestos  $\text{|PtHR(PPh}_3)_2|$ , mediante eliminación de  $CO_2$ . Este proceso requiere, en el caso de estos compuestos, temperaturas más elevadas.

Los compuestos  $\text{trans-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$  experimentan una reacción de descarboxilación cuando se mantienen a reflujo durante varias horas sus soluciones en  $CH_2Cl_2$ -metanol. De este modo se obtienen los compuestos  $\text{trans-|PtHR(PPh}_3)_2|$ .

Los compuestos  $\text{cis-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$  a reflujo en metanol durante varias horas conducen a la obtención de los compuestos  $\text{trans-|PtHR(PPh}_3)_2|$ . En este caso, el proceso global es:



lo que indica que además de la descarboxilación tiene lugar una isomerización de cis a trans.

De acuerdo con la diferente estabilidad y propiedades de los hidrurocomplejos de platino(II) de geometría cis y trans, nos pareció interesante la preparación de los compuestos  $\text{cis-|PtHR(PPh}_3)_2|$  con objeto de compararlos con los isómeros trans obtenidos. Por este motivo se ha intentado llevar a cabo la eliminación de  $CO_2$  en condiciones más suaves, con objeto de que no tenga lugar la isomerización. Sin embargo, cuando se mantienen durante 24 horas a  $50^\circ C$  las disoluciones bencénicas de los productos  $\text{cis-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$  se observa que en todos los casos tiene lugar la isomerización. Los productos obtenidos son  $\text{trans-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$  para  $R = C_6Cl_5$ ;  $2,3,4,6-C_6HCl_4$ ;  $2,3,4,5-C_6HCl_4$  y una mezcla de  $\text{trans-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$  y  $\text{trans-|PtHR(PPh}_3)_2|$  para  $R = 2,5-C_6H_3Cl_2$ . Estos resultados sugieren que la isomerización del formiatocomplejo de la forma cis a la forma trans tiene lugar en condiciones más suaves que las necesarias

para la descarboxilación. Por tanto, no parece posible la obtención de los  $\text{cis-}|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  por descarboxilación de los correspondientes  $\text{cis-}|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$ .

Tanto los compuestos con ligando formiato de configuración cis como los de configuración trans experimentan una lenta eliminación de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente en disolución y en sólido. Los productos obtenidos son en todos los casos los  $\text{trans-}|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$ .

Se ha observado que la eliminación de  $\text{CO}_2$  requiere distintas condiciones según la naturaleza del grupo R. Así, el compuesto  $\text{trans-}|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  debe mantenerse 24 horas a reflujo para que se produzca la eliminación de  $\text{CO}_2$ ; en cambio, el compuesto  $\text{trans-}|\text{Pt}(\text{OCHO})(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2|$  descarboxila en dos horas. Por otra parte, la acción del ión plata y del  $\text{NaOCHO}$  sobre los compuestos  $|\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2|$  ( $\text{R} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ;  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ;  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ) conduce directamente a la obtención de  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  sin poder aislar los compuestos con ligando formiato. Estos resultados indican que la eliminación de  $\text{CO}_2$  está menos favorecida cuando hay grupos voluminosos y de carácter electronatrayente unidos al platino. Este hecho puede relacionarse con el comportamiento de los compuestos de tipo  $\text{trans-}|\text{Pt}(\text{OCH}_3)\text{RL}_2|$ , los cuales son termicamente estables sólo si R es atrayente de electrones; en caso contrario, experimentan una eliminación de formaldehído y se forma  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  (67).

Tanto en el caso de los compuestos con ligando formiato, como en el de los compuestos con ligando metoxo, el proceso que tiene lugar es una  $\beta$ -eliminación, la cual transcurre probablemente por un mecanismo concertado. La presencia de sustituyentes voluminosos en orto, dificulta el proceso ya que impide la aproximación e interacción entre el platino y el hidrógeno. Por otra parte, cuanto más atrayente de electrones es R, más fuerte es el enlace  $\text{Pt-O}$ , lo cual hace menos favorable la eliminación.

### 3.2.3.Preparación de compuestos $|\text{PtHRL}_2|$ de configuración cis.

Hemos visto anteriormente que no es posible obtener los compuestos cis- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  a partir de los correspondientes formiatocomplejos cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$ , dado que éstos experimentan una isomerización cis-trans previa al proceso de descarboxilación.

Resulta interesante comparar la distinta estabilidad de los compuestos de platino(II) con ligando hidruro de configuración cis y trans, y por ello se pensó en la posibilidad de preparar compuestos cis. En la bibliografía se describe la preparación de los compuestos cis y trans- $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  y destaca el hecho de que la isomerización cis-trans ocurra únicamente cuando se calienta el isómero cis hasta fusión. Dada la poca tendencia a la isomerización cuando  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ , se pensó que sería posible obtener el compuesto  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  de configuración cis. Otra posibilidad es preparar compuestos con una difosfina como por ejemplo la 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dpe), de modo que la configuración sea cis. En este sentido se ha preparado el compuesto  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$ .

#### a) Preparación de cis y trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$

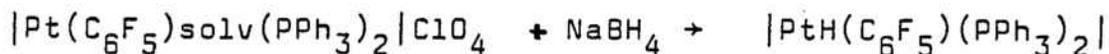
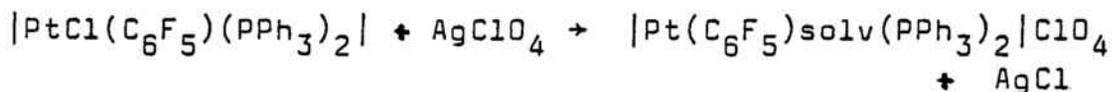
La preparación de los compuestos cis y trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  se ha abordado mediante los dos métodos preparativos principalmente empleados en la preparación de los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  descritos anteriormente, es decir, vía formiatocomplejos y mediante reacción con  $\text{NaBH}_4$ . En ambos casos, se parte de los compuestos cis- y trans- $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ . El isómero cis se preparó por la acción de  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5)$  sobre cis- $|\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2|$ ; la isomerización a trans tiene lugar cuando se calienta durante cinco minutos el isómero cis hasta fusión (5)

El isómero trans- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  se preparó por la acción de  $\text{AgClO}_4$  sobre trans- $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  se-

guida de reacción con NaOCHO. Del mismo modo, puede obtenerse cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  a partir del compuesto cis- $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ . Este método es idéntico al empleado cuando R es un grupo policlorofenilo, sin embargo, en este caso la acción de  $\text{AgClO}_4$  en metanol no provoca la isomerización de cis a trans. La resistencia del compuesto cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  a la isomerización es tal que dicho compuesto se recupera inalterado después de 24 horas en benceno a  $50^\circ\text{C}$ , a diferencia de los análogos con grupos policlorofenilo, los cuales isomerizan a la forma trans en estas condiciones.

El compuesto trans- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  experimenta una reacción de descarboxilación cuando se lleva a reflujo una suspensión de este compuesto en metanol, y de este modo se obtiene el compuesto trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ . En cambio, el compuesto cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  en estas condiciones se descompone y no puede obtenerse por esta vía el hidruro de configuración cis. Como veremos más adelante, el compuesto cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  no es estable en disolución a temperatura ambiente.

Dado que la acción del ión plata en metanol no produce, en este caso, isomerización cis-trans, la reacción con  $\text{NaBH}_4$  se ha realizado en este caso con un paso previo consistente en la abstracción del cloruro con  $\text{AgClO}_4$ .

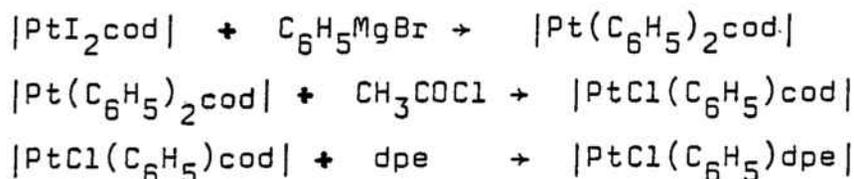


La reacción se lleva a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , y a la temperatura de  $0^\circ\text{C}$  para el isómero trans y de  $-40^\circ\text{C}$  para el isómero cis. De este modo se ha logrado obtener los isómeros cis y trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ . Se ha observado que a temperatura ambiente el isómero trans es estable en disolución a diferencia del isómero cis.

### b) Preparación de $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$

La preparación del compuesto  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  se ha llevado a cabo por reacción de  $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  con  $\text{NaBH}_4$ .

Para la preparación del compuesto  $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  se ha seguido el método de M.A.Bennett y T.G.Appleton, que consiste en emplear el ligando ciclooctadieno (cod), de modo que queda facilitada la entrada del grupo orgánico, y sustituir en un último paso el ligando cod por la fosfina bidentada. El proceso seguido es: (87):



El compuesto  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  se preparó mediante la reacción de  $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con un exceso (5:1) de  $\text{NaBH}_4$  disuelto en etanol. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y a temperatura de  $-40^\circ\text{C}$ . De este modo, se obtiene el compuesto  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  con un rendimiento del 50%. Este compuesto de configuración cis es relativamente estable en disolución a temperatura ambiente.

### 3.2.4. Intentos infructuosos : Acción del $\text{H}_2$

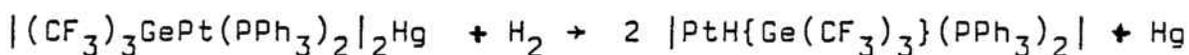
Con objeto de preparar nuevos compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se han ensayado otros métodos que no han conducido a resultados positivos, como son la acción del  $\text{H}_2$  sobre compuestos con enlace Pt-Hg y la acción del  $\text{H}_2$  sobre compuestos de tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

#### a) Acción del $\text{H}_2$ sobre compuestos con enlace Pt-Hg

Los compuestos con enlace intermetálico pueden ser unos precursores adecuados para la preparación de compuestos con ligando hidruro. Así, cuando el  $\text{H}_2$  es capaz de romper un enlace metal-metal se genera el correspondiente hidruro-complejo. Dado que en este Departamento, se han preparado los com-

puestos  $[(PPh_3)_2RPtHgR]$ , en los cuales R es un grupo polichlorofenilo, se pensó en la posibilidad de romper el enlace platino-mercurio con  $H_2$ , y obtener así los compuestos  $[PtHR(PPh_3)_2]$ .

Este tipo de reacción se ha llevado a cabo para distintos compuestos con enlace metal-metal. F. Glockling y R. J. Cross describen las reacciones de  $[Pt(GePh_3)_2L_2]$  ( $L = PEt_3$  o  $Pn-Pr_3$ ) con  $H_2$  que dan lugar a la formación del compuesto  $[PtH(GePh_3)L_2]$  por ruptura de uno de los enlaces Pt-Ge (88). Del mismo modo, la reacción de  $trans-[Pt(SiMe_3)Cl(PEt_3)_2]$  con  $H_2$  permite obtener  $trans-[PtHCl(PEt_3)_2]$  (89). Estas reacciones transcurren a temperatura ambiente con presiones de  $H_2$  de una atmósfera y en el plazo de algunas horas, siendo el rendimiento prácticamente cuantitativo. La reacción del compuesto  $[(CF_3)_3GePt(PPh_3)_2]_2Hg$  con  $H_2$  descrita por M. N. Bochkaev resulta interesante ya que en este caso el  $H_2$  rompe dos enlaces intermetálicos, según:



La reacción tiene lugar al burbujear hidrógeno sobre una solución del compuesto indicado durante 2 horas a temperatura ambiente (42).

En este trabajo, se escogió para probar esta reacción el compuesto  $[(PPh_3)_2(2,5-C_6H_3Cl_2)PtHg(2,5-C_6H_3Cl_2)]$ , ya que al tener un solo cloro en las posiciones orto al enlace Pt-Hg no dificultará la interacción de una molécula de hidrógeno con el enlace intermetálico. Este compuesto es, por otra parte, suficientemente estable, y únicamente experimenta desmercuriación en xileno a reflujo, no así a temperatura ambiente.

Cuando se hace burbujear hidrógeno sobre una solución del compuesto con enlace Pt-Hg en tolueno, a temperatura ambiente, no se observa cambio alguno. Al cabo de diez horas, se comprueba que de la solución se recupera el producto inicial inalterado. Al repetir el proceso a la temperatura de ebullición del tolueno, se observa la formación de algo de

mercurio metálico, sin embargo el análisis de la disolución obtenida muestra unicamente la presencia del producto de partida así como del producto desmercuriado de fórmula  $[\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  .

Tampoco se ha logrado la formación del hidruro-complejo cuando se lleva a cabo la reacción en un autoclave, empleando presiones de  $\text{H}_2$  de 85 atm, ya que también en este caso se obtiene producto inicial o bien el correspondiente producto desmercuriado, según se emplee temperatura ambiente o temperaturas superiores.

b) Acción del  $\text{H}_2$  sobre compuestos de tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$

La acción del hidrógeno sobre compuestos que contienen enlaces metal-halógeno puede conducir a la obtención de compuestos con ligando hidruro. Por ejemplo, la hidrogenación de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  conduce a la obtención del compuesto  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ , con formación de  $\text{HCl}$ .

Sin embargo, cuando existen en la molécula enlaces metal-carbono la reacción con  $\text{H}_2$  puede provocar la ruptura de dicho enlace. Así, la reacción del  $\text{H}_2$  a presión de 50 atm y temperatura de  $95^\circ\text{C}$  sobre el compuesto  $\text{cis-}[\text{PtClPh}(\text{PEt}_3)_2]$  en etanol conduce a la formación del compuesto con ligando hidruro  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  así como de benceno (90).

En este trabajo, se ha estudiado la acción del  $\text{H}_2$  sobre el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . Se ha escogido este compuesto porque debido al volumen y a la electronegatividad del grupo  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  parece poco probable la rotura del enlace metal-carbono, y por tanto la acción del  $\text{H}_2$  podría conducir a la obtención de  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . Sin embargo, no se ha logrado reacción alguna cuando se mantiene una disolución de dicho compuesto en benceno bajo una presión de hidrógeno de 60 atm y una temperatura de  $95^\circ\text{C}$  en un autoclave, durante 24 horas.

Así pues, la acción del  $\text{H}_2$  sobre compuestos de tipo

$|(PPh_3)_2RPtHgR|$  o  $|PtXR(PPh_3)_2|$  no puede emplearse para la preparación de los compuestos  $|PtHR(PPh_3)_2|$ , lo cual puede relacionarse con el gran volumen de la  $PPh_3$  que impide la reacción de hidrogenación.

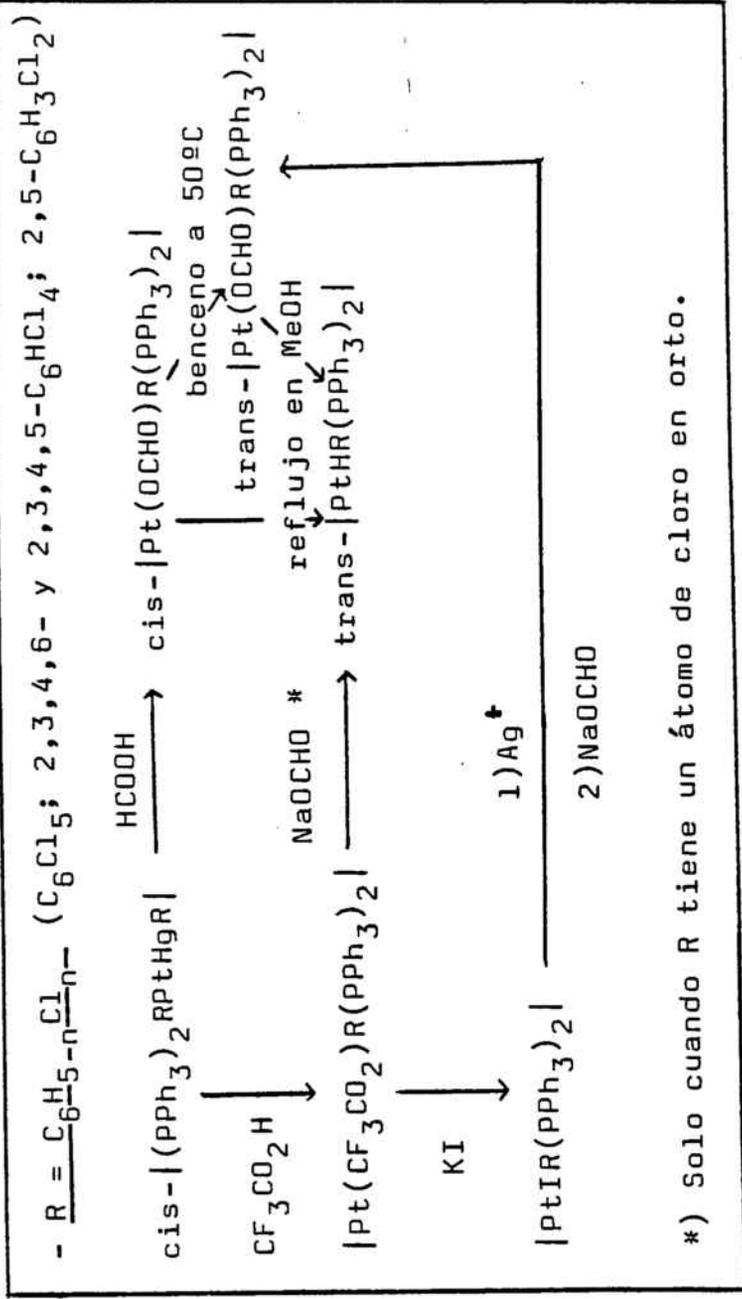
Los métodos que han permitido obtener los compuestos  $|PtHR(PPh_3)_2|$  son el empleo de  $NaBH_4$ , por una parte, y la descarboxilación de compuestos con ligando formiato, por otra.

La naturaleza del grupo orgánico R es un factor decisivo en la aplicabilidad de los métodos descritos para la preparación de compuestos con ligando hidruro. Así, la acción de  $NaBH_4$  sobre compuestos de tipo  $|PtXR(PPh_3)_2|$  permite obtener los compuestos  $|PtHR(PPh_3)_2|$  cuando R es un grupo para-sustituido o  $o-C_6H_4CH_3$  pero no cuando R es un grupo policlorofenilo con uno o dos átomos de cloro en orto.

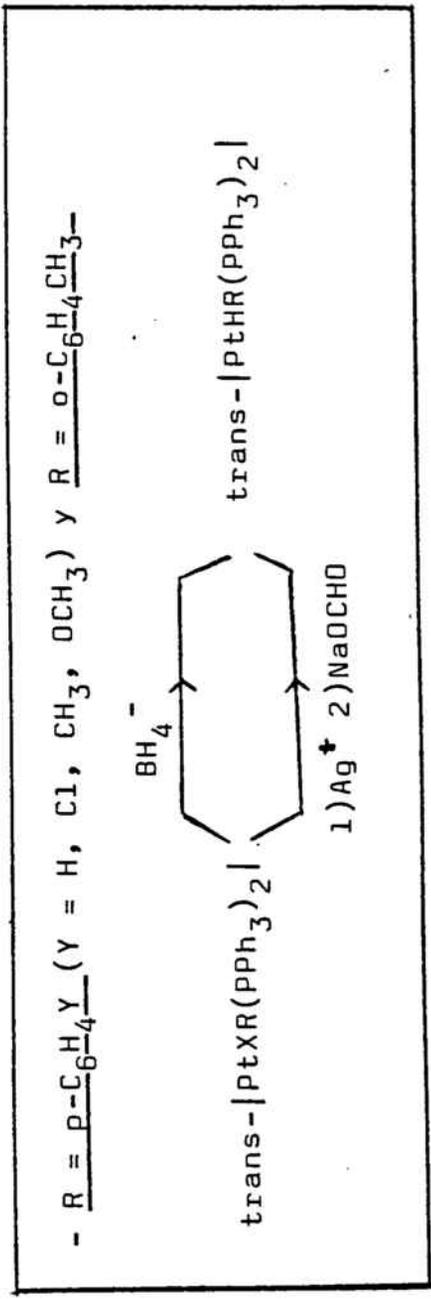
La descarboxilación de compuestos con ligando formiato puede considerarse un método de aplicación general que ha permitido preparar los compuestos trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$  para grupos R con distintos requerimientos estéreos y electrónicos. La naturaleza del grupo R incide únicamente en la mayor o menor facilidad del compuesto para experimentar la eliminación de  $CO_2$ . Debido a la baja estabilidad del compuesto cis- $|PtH(C_6F_5)(PPh_3)_2|$  en solución, éste no ha podido prepararse por descarboxilación del correspondiente compuesto con ligando formiato.

En el esquema adjunto, se muestran las reacciones que han permitido obtener los compuestos  $|Pt(OCHO)R(PPh_3)_2|$  y  $|PtHR(PPh_3)_2|$ .

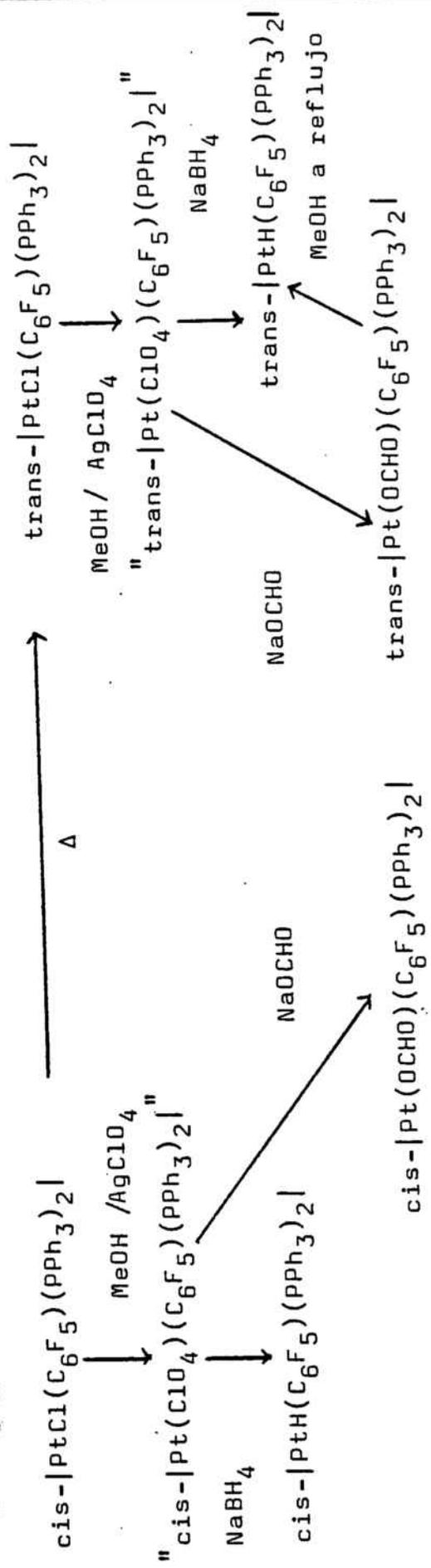
Métodos de preparación de los compuestos  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$



\*) Solo cuando R tiene un átomo de cloro en orto.



- R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-



3.3 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS  
 $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtHRL}_2]$

Los compuestos  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  son sólidos blancos muy solubles en diclorometano, cloroformo, benceno, tolueno y acetona, algo solubles en metanol y etanol y practicamente insolubles en hexano. Se observa que en disolución experimentan una lenta eliminación de  $\text{CO}_2$ , que está favorecida por el aumento de la temperatura. También ocurre una lenta eliminación parcial de  $\text{CO}_2$  en estado sólido que se detecta en especial al secar estos productos al vacío. En ambos casos, la eliminación de  $\text{CO}_2$  conduce a la formación de  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

Los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  obtenidos son sólidos blancos, estables al aire y a la luz. Son solubles en diclorometano, cloroformo, benceno y tolueno y practicamente insolubles en metanol, etanol o hexano.

El compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  es un sólido blanco, estable al aire y a la luz. Es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , benceno y tolueno, pero no es estable en disolución.

En las tablas V y VI se indican los resultados obtenidos para los análisis elementales de carbono, hidrógeno y cloro, así como las temperaturas de descomposición. Estos compuestos se han caracterizado además por espectroscopia infrarroja y de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . En el caso de los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se han realizado los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$ .

### 3.3.1. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de todos los compuestos preparados se han realizado en la zona  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  empleando pastilla de KBr. Para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se han realizado además los espectros en disolución empleando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente.

En los espectros de todos los compuestos se observan las bandas debidas a la fosfina coordinada. Las bandas de la trifenilfosfina aparecen con la misma posición e intensidad que se había detallado en el apartado 2.4.1. Las bandas debidas a la 1,2-bis(difenilfosfina)etano aparecen con la posi-

TABLA V

DATOS ANALITICOS

Compuestos cis-|Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|

<u>R</u>	<u>Ta desc (°C)</u>	<u>Análisis elementales</u>		
		<u>%C exp(calc)</u>	<u>%H exp(calc)</u>	<u>%Cl exp(calc)</u>
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	130	51,9(50,92)	3,0(3,06)	17,0(17,49)
2,3,4,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	138	52,7(52,72)	3,1(3,27)	14,6(14,49)
2,3,4,5-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	150	52,7(52,72)	3,0(3,27)	14,5(14,49)
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	132	56,0(56,71)	3,7(3,74)	8,1(7,79)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	152	53,3(55,42)	3,3(3,35)	-

Compuestos trans-|Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|

<u>R</u>		<u>%C exp(calc)</u>	<u>%H exp(calc)</u>	<u>%Cl exp(calc)</u>
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	172	50,8(50,92)	3,0(3,06)	17,0(17,49)
2,3,4,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	180	52,7(52,72)	3,3(3,27)	14,4(14,49)
2,3,4,5-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	168	52,0(52,72)	3,1(3,27)	15,0(14,49)
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	135	54,9(56,71)	3,7(3,74)	7,1(7,79)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	170	55,4(55,42)	3,2(3,35)	-

TABLA VI

DATOS ANALITICOS

Compuestos trans-|PtHR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|

<u>R</u>	<u>v(Pt-H)</u> <u>cm<sup>-1</sup></u>	<u>T<sub>a</sub> desc</u> <u>°C</u>	<u>Análisis elementales</u>		
			<u>%C exp(calc)</u>	<u>%H exp(calc)</u>	<u>%Cl exp(calc)</u>
<u>C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub></u>	2000	214	51,9(52,01)	3,1(3,22)	19,0(18,27)
<u>2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub></u>	1995	218	53,0(53,91)	3,3(3,42)	15,2(15,16)
<u>2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub></u>	2010	212	53,9(53,91)	3,3(3,42)	15,3(15,16)
<u>2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub></u>	1985	204	58,2(58,21)	3,8(3,93)	7,9(8,19)
<u>p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl</u>	1895	210	60,4(60,61)	4,2(4,24)	4,4(4,26)
<u>p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub></u>	1880	176	62,1(62,39)	4,4(4,63)	-
<u>p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></u>	1870	198	63,6(63,62)	4,7(4,72)	-
<u>o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></u>	1960	190	63,8(63,62)	4,7(4,72)	-
<u>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></u>	1980	130	55,6(56,82)	3,4(3,52)	-
<u>cis- PtH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> </u>	2040	125	54,8(56,82)	3,5(3,52)	-
<u>cis- PtH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(dpe) </u>	2020	175-80	55,9(57,23)	4,5(4,47)	-

110

ción e intensidad que se indica en la tabla VII y concuerdan bien con los valores dados en la bibliografía (91) .

Las bandas debidas a los distintos grupos arilo R aparecen con una posición e intensidad que se detalla en las tablas II y VII y concuerdan bien con los valores hallados en la bibliografía para compuestos similares (43),(44)

Se ha observado que para los compuestos cis- y trans-  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  se obtienen unos espectros idénticos para un mismo grupo R. En estos espectros aparecen además las bandas debidas al grupo formiato coordinado.

El formiato de sodio presenta dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones simétrica ( $\nu_s(\text{COO}) = 1366 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\nu_a(\text{COO}) = 1567 \text{ cm}^{-1}$ ), y una banda de intensidad pequeña a  $2841 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{CH})$ . Dada la baja simetría del ión libre no cabe esperar diferencias importantes en el espectro por efecto de la coordinación, aunque sí una mayor separación de las bandas  $\nu(\text{COO})$ , ya que para los complejos con ligando formiato monodentado se halla:

$$\nu(\text{C=O}) > \nu_a(\text{COO}) \quad \text{y} \quad \nu(\text{C-O}) < \nu_s(\text{COO})$$

Por otra parte, al hacerse más fuerte el enlace M-O se halla que  $\nu(\text{C=O})$  aumenta y  $\nu(\text{C-O})$  disminuye (92),(93).

En los espectros infrarrojos realizados se observa la separación de las bandas  $\nu(\text{COO})$ , respecto del ión libre, característica de un ligando formiato monodentado. Para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  y 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  la banda debida al stretching  $\nu(\text{C=O})$  aparece desdoblada y su posición es 1650-1640  $\text{cm}^{-1}$  y la banda atribuida al stretching  $\nu(\text{C-O})$  aparece a 1260  $\text{cm}^{-1}$ . Para  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  y 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  estas bandas aparecen a 1640 y 1270  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En todos los casos, estas bandas son muy intensas. La banda debida al stretching  $\nu(\text{C-H})$  aparece con una intensidad debil y su posición es 2800  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  o 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ , 2810  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  y 2805  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ .

La posición e intensidad de las bandas del grupo formiato concuerdan con los valores hallados por L.M.Venanzi



TABLA VII (continuación)

<u>Bandas de p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl</u> (cm <sup>-1</sup> )		<u>Bandas de p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></u> (cm <sup>-1</sup> )		<u>Bandas de dpe</u> (cm <sup>-1</sup> )	
3060	d (*)	3060	d (*)	3040	m
1460	f	3000-2940	d	1580	d
1080	f	1580	m	1480	m
820	f	1270	d	1435	f
		1210	d	1410	m
		1020	m	1310	m
		1010	m	1270	m
		790	f	1110	f
				1030	m
				1005	m
				890	m
				835	f
				760	f
				750	f
				735	f
				705	f
				695	f
				660	d
				620	md

(\*)Bandas que aparecen enmascaradas por las de la fosfina  
 (mf: muy fuerte- f: fuerte- m: media- d: debil- md: muy debil)

para los compuestos cis- y trans- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  (69) y por D.P.Arnold y M.A.Bennett para  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{Me}(\text{dpe})|$  (66)

En los espectros de los compuestos  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  aparece la banda debida al stretching  $\nu(\text{Pt-H})$ , característica de los compuestos con ligando hidruro. Esta banda aparece a una frecuencia que varia entre 2010 y 1870  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$ , y es generalmente ancha. En los espectros realizados en disolución esta banda es también ancha y su posición es idéntica a la obtenida al realizar el espectro en pastilla de KBr.

Los valores obtenidos para  $\nu(\text{Pt-H})$  son menores que el observado para trans- $|\text{PtHCl}(\text{PPh}_3)_2|$  que es 2220  $\text{cm}^{-1}$  (94) de acuerdo con la mayor influencia trans de los grupos R respecto del Cl.

Los valores hallados para los compuestos cis- y trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  son respectivamente  $\nu(\text{Pt-H}) = 2040$  y  $1980 \text{ cm}^{-1}$ . De modo general, los compuestos cis- $|\text{PtHRL}_2|$  presentan unos valores de  $\nu(\text{Pt-H})$  mayores que los isómeros trans. Por ejemplo, para cis- y trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  los valores hallados son  $\nu(\text{Pt-H}) = 2075$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. (69) Del mismo modo, el valor hallado para el compuesto de configuración cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$  es elevado,  $\nu(\text{Pt-H}) = 2020 \text{ cm}^{-1}$ .

Los valores hallados para  $\nu(\text{Pt-H})$  se indican en la tabla VI.

En las páginas 168 a 176 se muestran los espectros correspondientes a los compuestos  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  y a los  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  o  $|\text{PtHRdpe}|$ .

### 3.3.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ .

Se han realizado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los compuestos  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  y  $|\text{PtHRL}_2|$ , empleando cloroformo deuterado como disolvente y TMS como referencia.

Para los compuestos cis- y trans- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  el H del grupo formiato es difícilmente observable ya que

las señales de los protones aromáticos de la trifenilfosfina, por su posición y su gran intensidad, ocultan la señal correspondiente a este hidrógeno. En efecto, los valores dados por L.M. Venanzi y colaboradores para  $\delta(H)$  en los compuestos cis- y trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  son respectivamente 8,21 y 8,47 ppm(69).

En los espectros realizados en un aparato que trabaja a 80 MHz no ha sido posible observar esta señal empleando  $\text{CDCl}_3$  o acetona deuterada como disolventes. Cuando se realizan los espectros en un espectrofotómetro que trabaja a 200 MHz, dicha señal se observa únicamente para los compuestos cis- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que R es  $\text{C}_6\text{F}_5$ , 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  o 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Para los restantes compuestos de configuración cis, así como para todos los de configuración trans no ha sido posible observar estas señales. Los valores de  $\delta(H)$  y de  $^4J(\text{H-P})$  se indican en la tabla VIII. En ningún caso se ha observado la presencia de satélites de platino, a pesar de que para los formiatocomplejos descritos por L.M. Venanzi se han hallado valores de  $^3J(\text{H-Pt})$  de 49,4 Hz para el isómero cis y de 66,3 Hz para el isómero trans.

Para los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  la resonancia del hidrógeno enlazado al átomo de platino aparece a campo alto con valores de  $\delta$  negativos, característicos de los ligandos hidruro. Concretamente, para los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  preparados en este trabajo los valores de  $\delta(H)$  varían entre -5,2 y -8,2 ppm. En este caso, la señal aparece desdoblada en forma de triplete debido al acoplamiento con los dos núcleos de fósforo equivalentes entre sí. Aparecen además los correspondientes satélites de platino debido al acoplamiento entre el núcleo de hidrógeno y el de  $^{195}\text{Pt}$ . El resultado es un triplete de tripletes, lo que indica la configuración trans de estos compuestos.

En algunos casos, ha sido posible observar el acoplamiento entre el H unido al platino y el H en orto del grupo R. Este acoplamiento  $^4J(\text{H-H})$  es pequeño, del orden de 3 Hz.

y sólo ha sido posible observarlo en los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$   $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  o  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , cuando se realizan los espectros en un aparato que trabaja a 200 MHz. en cambio, para los compuestos de tipo trans- $|\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{PPh}_3)_2|$  no se observa el desdoblamiento de la señal en tripletes debido al acoplamiento con los dos hidrógenos en las posiciones orto.

Los valores hallados para las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$  varían entre 602 y 713 Hz y los de las constantes de acoplamiento  $^2\text{J}(\text{H-P})$  varían entre 14 y 18,5 Hz. Estos valores son similares a los obtenidos por D.P. Arnold y M.A. Bennett para los compuestos trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{L}_2|$ , en los que L es  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Pi-Pr}_3$ ,  $\text{P-t-BuMe}_2$ ,  $\text{P-t-Bu}_2\text{Me}$ , y  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$  varía entre 600 y 700 Hz y  $^2\text{J}(\text{H-P})$  varía entre 18 y 20 Hz. (67) .En cambio, para los compuestos de tipo trans- $|\text{PtXL}_2|$  (X = ligando aniónico) los valores de  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$  son mayores mientras que los de  $^2\text{J}(\text{H-P})$  son menores. Así, para trans- $|\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2|$  se halla  $^1\text{J}(\text{H-Pt}) = 1276$  Hz y  $^2\text{J}(\text{H-P}) = 14,5$  Hz (95).

Para el compuesto cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  el espectro obtenido es complejo. En la zona de resonancia del hidruro aparece un doblete de dobletes debido al acoplamiento del H con los dos átomos de fósforo no-equivalentes, cada señal se desdobra en un triplete debido al acoplamiento con los átomos de fluor en orto; aparecen además los correspondientes satélites de platino.

Para el isómero trans, el espectro está peor resuelto, de modo que únicamente pueden deducirse las constantes de acoplamiento del H con los núcleos de  $^{31}\text{P}$ , equivalentes en este caso, y con el núcleo  $^{195}\text{Pt}$ , pero no con los átomos de fluor. Esto se debe, probablemente, a que el H situado en trans al grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  se acopla con los F en orto y en meta, y quizá incluso con el F en para, dando lugar a un espectro más complejo que aparece como multipletes no resueltos.

TABLA VIII  
DATOS ESPECTROSCOPICOS- RMN de <sup>1</sup>H

<u>Compuestos cis- Pt(OCHO)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> </u>	<u>δ(H)</u> ppm	<u><sup>4</sup>J(H-P<sub>a</sub>)</u> Hz	<u><sup>4</sup>J(H-P<sub>b</sub>)</u> Hz
<u>R</u>			
<u>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></u>	7, 9	14,0	*
<u>2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub></u>	8, 1	13,0	1,0
<u>2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub></u>	7, 9	11,5	1,0

δ(H): resonancia del H del HCOO-

P<sub>a</sub> = P cis al R; P<sub>b</sub> = P trans al R; (\*) = no observable

Disolvente: CCl<sub>4</sub>; Referencia: TMS.

Para el compuesto  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  se obtiene un grupo de señales que se atribuye al ligando hidruro. Dada la configuración cis de este compuesto, los dos átomos de fósforo no son equivalentes, y su acoplamiento con el núcleo de hidrógeno da lugar a un doblete de dobletes. Además, aparecen los satélites de platino debidos al acoplamiento del H con el  $^{195}\text{Pt}$ . Los valores deducidos del espectro para  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$  y  $^2\text{J}(\text{H-P})$  son similares a los hallados para el compuesto cis- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , o bien para el compuesto descrito en la bibliografía  $[\text{PtHMe}(\text{dpe})]$  (66). El valor de  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$  es considerablemente mayor que el hallado para los compuestos de configuración trans. Por otra parte, los valores hallados para  $^2\text{J}(\text{H-P})$  son, en cada caso, muy distintos entre sí, asignándose el mayor valor al fósforo en trans al hidruro y el menor al P en cis respecto del hidruro.

Los valores hallados para  $\delta(\text{H})$  y para las constantes de acoplamiento se indican en la tabla X.

En todos los espectros registrados, aparecen en la zona de los protones aromáticos las señales correspondientes a los protones de la trifenilfosfina. En el caso del compuesto con dpe, además de las señales de los protones aromáticos, aparecen en la zona de 2 a 2,4 ppm las señales debidas a los grupos metileno de esta fosfina bidentada.

En general, resulta difícil identificar las señales de los protones aromáticos de los grupos R debido a la gran intensidad de las señales de la fosfina. Cuando el grupo R contiene sustituyentes metilo o metoxi, se observa la presencia de una señal, en forma de singulete, que se atribuye a estos grupos. Para los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  con  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  y  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , los valores hallados para  $\delta(\text{H})$  son respectivamente 3,5 ppm, 2,0 ppm y 1,6 ppm, característicos de los grupos tolueno y anisol unidos a un átomo metálico.

En las páginas 177 a 191 se muestran los espectros obtenidos para los compuestos  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  y  $|\text{PtHRL}_2|$ .

### 3.3.3. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  se han registrado para todos los compuestos preparados empleando  $\text{P}(\text{OMe})_3$  como referencia y  $\text{CHCl}_3$  como disolvente, salvo para los compuestos que contienen el grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$ , para los cuales se ha empleado benceno o tolueno.

Para los compuestos con ligando formiato, los espectros permiten deducir la configuración cis o trans. Para los compuestos de tipo cis, se halla una estructura consistente en dos dobletes con satélites de platino, como cabe esperar para compuestos de tipo cis- $|\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2|$ . Los compuestos de tipo trans presentan un espectro en el que aparece un singulete con satélites de platino, debido a la equivalencia de los dos átomos de fósforo en un compuesto de tipo trans- $|\text{PtXX}'(\text{PPh}_3)_2|$ . Los valores hallados para los desplazamientos químicos  $\delta(\text{P})$  y para  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  se dan en la tabla IX.

Para los compuestos de tipo cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  la asignación de los valores obtenidos para  $\delta(\text{P})$  y para  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  a uno u otro de los átomos de fósforo se realiza en base a los valores de esta constante de acoplamiento. El grupo formiato tiene una influencia trans pequeña, menor que la esperada para cualquiera de los grupos R; por lo tanto, el mayor valor de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  corresponde al átomo de fósforo situado en trans respecto al grupo formiato. Para esta constante de acoplamiento se hallan valores superiores a 4000 Hz, lo que está de acuerdo con el valor hallado por D.P. Arnold y M.A. Bennett para el compuesto  $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{Me}(\text{dpe})|$  para el cual esta constante vale 4141 Hz.<sup>(66)</sup> Para el átomo de fósforo trans al grupo R, se hallan unos valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  similares a los obtenidos para los productos de partida de tipo cis- $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$ .

TABLA IX

DATOS ESPECTROSCOPICOS - RMN DE  $^{31}\text{P}$ 

$\text{cis- Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2\text{ }$ R	$\frac{\delta(\text{P}_a)}{\text{ppm}}$	$\frac{^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{P}_b)}{\text{ppm}}$	$\frac{^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}}{\text{Hz}}$	$^2\frac{\text{J(P}_a\text{-P}_b)}{\text{Hz}}$
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	-133,0	4098	-122,9	2114	18
2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-133,1	4121	-122,1	2075	18
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-131,4	4182	-120,8	1934	16
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-130,8	4249	-119,7	1859	16
$\text{C}_6\text{F}_5$ (*)	-132,2	3936	-120,4	2287	18

 $\text{trans-|Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2\text{|}$ 

R	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{^1\text{J(P-Pt)}}{\text{Hz}}$
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	-121,0	3043
2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-121,6	3049
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-120,0	3082
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-118,7	3113
$\text{C}_6\text{F}_5$ (*)	-120,4	2871

- Disolvente:  $\text{CHCl}_3$  o benceno(\*)  
Referencia:  $\text{P(OMe)}_3$

$\text{P}_a = \text{P cis a R} - \text{P}_b = \text{P trans a R}$

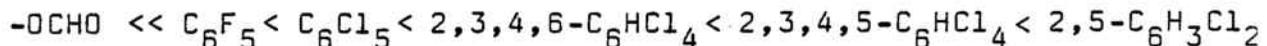
TABLA X

DATOS ESPECTROSCOPICOS

Compuestos $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$	$\frac{\delta(\text{H})}{\text{ppm}}$ (hidruro)	$\frac{^1\text{J}(\text{H-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{^2\text{J}(\text{H-P})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{^1\text{J}(\text{P-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{H})}{\text{ppm}}$ (otros)
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	-8,1	684	15,0	-122,8	3103	
2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-7,7	669	15,5	-113,2	3105	
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-7,1(a)	650	16,0	-111,1	3070	
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-6,7(b)	631	17,0	-111,3	3092	
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	-5,7	604	18,0	-109,0	3103	3,5
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	-5,5	607	18,0	-108,6	3121	
$\text{C}_6\text{H}_5$	-5,6	602	18,0	-108,7	3128	
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-5,5	604	18,5	-108,7	3142	2,0
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-5,2	610	18,5	-110,8	3146	1,6
$\text{C}_6\text{F}_5$	-6,2(c)	713	14,0	-110,3(d)	2989	
$\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$			{ 185,0 19,5	{ (f) -113,8 (g) -118,2	1938 2630	
$\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{dpe})]$	-1,0	1272	{ 195,0 16,0	{ -88,4 -94,3	1732 1720	

RMN  $^1\text{H}$  : dte  $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS - RMN  $^{31}\text{P}$  ; dte  $\text{CHCl}_3$  (salvo indicación), ref.  $\text{P}(\text{OMe})_3$   
(a) :  $^4\text{J}(\text{H-H})=2,6$  Hz. (b) :  $^4\text{J}(\text{H-H})=3,0$  Hz. (c) :  $^4\text{J}(\text{H-F})$  no observada. (d) : dte benceno. (e) :  $^4\text{J}(\text{H-F})=5,2$  Hz  
(f) : dte tolueno,  $T_{\text{a}} = 213$  K. (g) :  $^2\text{J}(\text{P-P}) = 14,5$  Hz.

De los valores hallados para  $^1J(\text{P-Pt})$  en los compuestos cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$ , puede deducirse la secuencia de influencia trans:



En los compuestos cis, a medida que aumenta la electronegatividad del grupo R, aumenta el valor de la constante  $^1J(\text{P-Pt})$  correspondiente al fósforo trans al grupo R y disminuye el valor de la correspondiente al fósforo cis a R. Este resultado indica que la influencia trans y la influencia cis varían en sentido inverso con la electronegatividad de R. Consecuentemente con este resultado, para los compuestos trans se observa que  $^1J(\text{P-Pt})$  disminuye al aumentar la electronegatividad de R.

Para los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$ , la estructura del espectro es característica de los compuestos plano-cuadrados de platino(II) de configuración trans, para los cuales los dos átomos de fósforo son equivalentes y consiste en una señal central acompañada de los correspondientes satélites de platino.

Los valores hallados para los desplazamientos químicos  $\delta(\text{P})$  y para las constantes de acoplamiento  $^1J(\text{P-Pt})$  se indican en la tabla X. Los valores de  $^1J(\text{P-Pt})$  varían entre 2989 y 3146 Hz, valores característicos de complejos trans.

El espectro de cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$ , realizado en tolueno a 213 K, muestra, lo mismo que el de cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  que uno de los dos dobletes aparece como bien definido y corresponde al fósforo situado en trans al H (o al OCHO); el otro aparece como un multiplete más ancho lo que se atribuye al acoplamiento del fósforo en trans al grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  con los átomos de F. Esto permite asignar el valor de  $J(\text{P-Pt}) = 2630$  Hz al P trans al grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  y el valor de  $J(\text{P-Pt}) = 1830$  Hz al P trans al H. De aquí

puede deducirse que la influencia trans del grupo  $C_6F_5$  es menor que la del ligando hidruro.

El espectro del compuesto cis- $[PtH(C_6H_5)dpe]$ , lo mismo que el del compuesto cis- $[PtH(C_6F_5)(PPh_3)_2]$ , es característico de un compuesto de geometría cis, es decir que aparecen dos señales debidas a los dos fósforos no equivalentes con los correspondientes satélites de platino. No se ha observado el acoplamiento entre los dos átomos de fósforo, seguramente debido a que, en este caso, el valor de  $^2J(P-P)$  es pequeño. Este acoplamiento tampoco se había observado en el espectro del compuesto de partida  $[PtCl(C_6H_5)dpe]$ .

Los valores hallados para  $^1J(P-Pt)$  en el compuesto  $[PtH(C_6H_5)dpe]$  son 1732 y 1720 Hz. Estos valores son muy similares por lo que no se han podido asignar a uno u otro átomo de fósforo. y se puede deducir que la influencia trans de los grupos fenilo e hidruro es similar.

Así pues de los hidruro-complejos de configuración cis puede deducirse la secuencia de influencia trans:



Para estos compuestos de configuración cis, los valores de  $\delta(P)$  y  $^1J(P-Pt)$  se indican en la tabla X.

En las páginas 192 a 213 se muestran los espectros de los compuestos  $[Pt(OCHO)R(PPh_3)_2]$  y  $[PtHRL_2]$  registrados.

#### 3.3.4. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{195}Pt$

La resonancia magnética nuclear de  $^{195}Pt$  es tan antigua como la propia técnica ya que se describen espectros de este núcleo desde 1951(96).. Sin embargo, se ha empezado a utilizar como técnica habitual a partir de 1972, coincidiendo con el desarrollo de la técnica de transformada de Fourier aplicada a la RMN.

El núcleo  $^{195}Pt$  posee unas características que lo sitúan en unas condiciones relativamente buenas para reali-

zar experimentos de RMN, e incluso mejores que las del núcleo  $^{13}\text{C}$  más estudiado. La facilidad de observación directa de un núcleo viene dada por la receptividad  $R_x$ .

$$R_x = a_x s_x \quad \begin{array}{l} a_x = \text{abundancia relativa} \\ s_x = \text{sensibilidad relativa.} \end{array}$$

Los valores para algunos núcleos son:

	<u><math>^1\text{H}</math></u>	<u><math>^{31}\text{P}</math></u>	<u><math>^{195}\text{Pt}</math></u>	<u><math>^{13}\text{C}</math></u>
I	1/2	1/2	1/2	1/2
$a_x$	1	1	0,34	0,011
$s_x$	1	0,066	0,0099	0,016
$R_x$	1	1/15	1/300	1/5700

El rango de valores de desplazamientos químicos para  $^{195}\text{Pt}$  es muy grande, del orden de 13000 ppm. La variación del disolvente puede afectar el valor de  $\delta(^{195}\text{Pt})$  en varios centenares de ppm. También es significativa la dependencia de  $\delta(^{195}\text{Pt})$  con la temperatura, ya que la variación es del orden de 0,1 a 1,0 ppm/grado.

La teoría de los desplazamientos químicos nos indica que éste depende de la constante de apantallamiento, la cual a su vez, puede desglosarse en apantallamiento paramagnético, diamagnético y anisotrópico. Para los metales, está establecido que los cambios en el apantallamiento paramagnético son el factor dominante.

Por otra parte, de los resultados experimentales, puede deducirse que las variaciones del desplazamiento químico pueden relacionarse con cambios en la esfera de coordinación del platino, como son la presencia de distintos ligandos o la geometría del complejo, y con el estado de oxidación del platino.

Para los compuestos  $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{PtCl}_3(\text{NMe}_3)]^-$  y  $[\text{PtCl}_3(\text{PMe}_3)]^-$  los valores del desplazamiento químico son,

respectivamente, de -1180, -1715 y -3500 ppm, lo que indica que la resonancia ocurre a campos más altos según la secuencia:  $P > N > O$  (97). Por otra parte, al bajar dentro de un grupo, se observa frecuentemente un desplazamiento a campos más altos. Por ejemplo, para  $|\text{PtCl}_3\text{L}|^-$ ,  $L = \text{SMe}_2, \text{SeMe}_2, \text{TeMe}_2$ , se halla  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -2757, -2769$  y  $-3059$  ppm, respectivamente (97). La misma tendencia se observa para los compuestos trans- $|\text{PtX}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2|$ , para los cuales  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  y  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4441$  ppm,  $-4548$  ppm y  $-4843$  ppm, respectivamente (98).

Para los compuestos de tipo  $|\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2|$ , el isómero cis presenta una resonancia a campo más alto que el isómero trans, con una diferencia de 400 a 500 ppm.

En cuanto al efecto del estado de oxidación formal del platino puede establecerse que ocurre un desplazamiento a campo más alto al disminuir el grado de oxidación. La diferencia entre compuestos de platino(II) y platino(IV) es bastante grande, por ejemplo,  $\delta(^{195}\text{Pt}) = 0$  para  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -1620$  para  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Entre compuestos de platino(II) y platino(0), la diferencia es menor. R.D. Reinhardt (99) ha observado que la resonancia magnética nuclear de  $^{195}\text{Pt}$  permite distinguir entre compuestos que contienen un ligando con enlace  $\pi$  o enlace  $\sigma$ , en los cuales el estado de oxidación formal del platino es, respectivamente, 0 y + 2. Por ejemplo, los valores hallados son:



La diferencia entre los valores hallados para compuestos de platino con estados de oxidación + 4, + 2, 0, puede ilustrarse con la serie de compuestos (100):

	$\delta(^{195}\text{Pt})$	
$ \text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4 $	-4728 ppm	
$ \text{PtClMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	-4484 ppm (trans)	-4522 ppm (cis)
$ \text{PtCl}_2\text{Me}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	-3109 ppm (cis-cis-trans)	
	-3515 ppm (trans-cis-cis)	

Los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  permiten, por otra parte, deducir los valores de las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(^{195}\text{Pt-L})$  donde L puede ser  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  u otro núcleo magnéticamente activo. Estas constantes de acoplamiento están principalmente regidas por el efecto trans de los restantes ligandos de la molécula y, en general, se han podido determinar por la espectroscopía de resonancia del núcleo L.

En compuestos polinucleares de platino, resulta interesante la determinación de los valores de las constantes  $^1\text{J}(\text{Pt-Pt})$  y  $^2\text{J}(\text{Pt-Pt})$ , ya que pueden procurar información sobre los enlaces metal-metal, aunque hasta el momento no se ha logrado relacionar los valores de  $^1\text{J}(\text{Pt-Pt})$  con las distancias de enlace platino-platino.

En este trabajo, se han realizado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{195}\text{Pt}$  de los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  en cloroformo y empleando  $\text{PtCl}_6^{2-}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  como referencia.

Se han realizado empleando la técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). Esta técnica se emplea para sistemas de spin heteronucleares de tipo AX, en los cuales los núcleos A y X poseen ambos un spin nuclear 1/2 y se hallan acoplados entre sí. La secuencia de pulsos aplicada permite una transferencia de población entre los niveles de energía del sistema de spin AX, de modo que mejoran las condiciones de obtención de un espectro de un núcleo de baja sensibilidad acoplado a otro de alta receptividad como es el  $^1\text{H}$ . Las ventajas del DEPT frente a otras secuencias de pulsos son que no es necesario trabajar a una frecuencia de resonancia precisa, por lo cual se logra que todos los núcleos A con un valor

de J(A-X) similar aumenten su sensibilidad en un mismo experimento, y por otra parte, no presenta el problema de relación de intensidades anómala que ocurre en el INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer).

Concretamente, los compuestos  $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$ , por poseer un átomo de hidrógeno directamente unido al platino son adecuados para la aplicación de esta técnica a la resolución de los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$ , tanto en condiciones de acoplamiento como de desacoplamiento con el hidrógeno.

Los espectros realizados con desacoplamiento del núcleo de hidrógeno, a 312 K, consisten en todos los casos en un triplete de intensidades 1:2:1. Este desdoblamiento corresponde al acoplamiento del  $^{195}\text{Pt}$  con los dos átomos equivalentes de  $^{31}\text{P}$ .

Para los compuestos  $\text{trans-}|\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2|$  y  $\text{trans-}|\text{PtH}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2|$  se han realizado además los espectros sin desacoplar el hidrógeno, a 307 K, y en este caso se obtiene un triplete de dobletes. Este desdoblamiento corresponde al acoplamiento del núcleo de  $^{195}\text{Pt}$  con los dos átomos de fósforo equivalentes, por una parte, y con el núcleo de hidrógeno, por otra.

En las páginas 214-223 se muestran los espectros obtenidos y en la tabla XI los valores hallados para los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento.

Los valores del desplazamiento químico oscilan entre  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4968$  ppm y  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4854$  ppm, observándose un desplazamiento a campo más alto al aumentar la electronegatividad del grupo R. Los valores hallados así como el efecto de la electronegatividad están de acuerdo con los valores descritos en la bibliografía para  $\text{trans-}|\text{PtBr}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  y  $\text{trans-}|\text{PtBr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  que son  $\delta(\text{Pt}) = -4548$  y  $-4323$  ppm, respectivamente. (98), (101)

Los valores hallados para las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Pt-P})$  y  $^1\text{J}(\text{Pt-H})$  concuerdan bien con los deducidos de los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  realizados.

Por otra parte, hemos observado que los valores de  $\delta(\text{Pt})$  obtenidos para el compuesto  $\text{trans-}|\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2|$

y para el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  a las temperaturas de 312 y 307 K difieren en algunos ppm, lo que está de acuerdo con las variaciones propuestas en la bibliografía (100).

TABLA XI

DATOS ESPECTROSCOPICOS - RMN de  $^{195}\text{Pt} - \{^1\text{H}\}$

<u>Compuestos trans - <math>[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]</math></u>	<u><math>\delta</math> (<math>^{195}\text{Pt}</math>)</u>	<u><math>^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})</math></u>
<u>R</u>	<u>ppm</u>	<u>Hz</u>
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	-4968	3103
2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ (a)	-4947	3106
2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	-4938	3070
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-4923	3094
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (b)	-4879	3102
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	-4884	3121
$\text{C}_6\text{H}_5$	-4885	3129
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-4878	3134
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-4854	3146

Disolvente:  $\text{CHCl}_3$ , Referencia:  $\text{PtCl}_6^{2-}$  en  $\text{B}_2\text{O}$  -  $T^a = 312\text{K}$

(a): RMN de  $^{195}\text{Pt}$  a  $T^a = 307\text{K}$ :  $\delta(\text{Pt}) = -4952\text{ ppm}$ ,  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3105\text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{H}) = 667\text{ Hz}$

(b): RMN de  $^{195}\text{Pt}$  a  $T^a = 307\text{K}$ :  $(\text{Pt}) = -4881\text{ ppm}$ ,  $\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3110\text{ Hz}$ ,  $\text{J}(\text{Pt}-\text{H}) = 610\text{ Hz}$

3.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS  
|P<sub>t</sub>HRL<sub>2</sub>|

Las reacciones de los compuestos  $|\text{PtHRL}_2|$  estudiadas son la descomposición térmica, las reacciones con hidrocarburos insaturados o con monóxido de carbono, y la formación de compuestos dinucleares con ligando hidruro puente.

### 3.4.1. Reacciones de descomposición térmica en solución

Los compuestos organometálicos son intermedios en las reacciones de síntesis de productos orgánicos catalizadas por metales de transición. La última etapa del proceso catalítico requiere la descomposición del intermedio organometálico con eliminación de los productos orgánicos enlazados al metal.

La descomposición de las especies organometálicas puede ocurrir por ruptura homolítica, o bien, por  $\alpha$ -eliminación,  $\beta$ -eliminación, eliminación reductora o eliminación dinuclear.

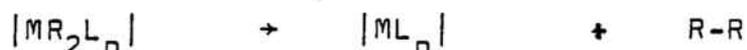
Se han estudiado las descomposiciones térmicas en disolución para numerosos compuestos plano-cuadrados del tipo  $|\text{MR}_2\text{L}_2|$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) y del tipo  $|\text{AuR}_3\text{L}|$ , donde R son ligandos alquilo o arilo, iguales o distintos, y L son fosfinas mono o bidentadas.

La descomposición térmica de los organometálicos en los cuales R es un grupo alquilo ocurre frecuentemente mediante una  $\beta$ -eliminación que puede representarse por la reacción:



La descomposición térmica de los organometálicos del tipo  $|\text{MR}_2\text{L}_2|$ , en los cuales R es un grupo arilo, puede conducir a la formación de los productos de acoplamiento R-R' o R-R que provienen de la eliminación reductora y a los productos R-H que se forman por ruptura homolítica del enlace M-C y posterior abstracción de hidrógeno del ligando L o del disolvente.

En la eliminación reductora, el estado de oxidación formal y el número de coordinación del metal disminuyen en dos unidades:



y la ruptura de enlaces va acompañada de formación de nuevos enlaces carbono-carbono.



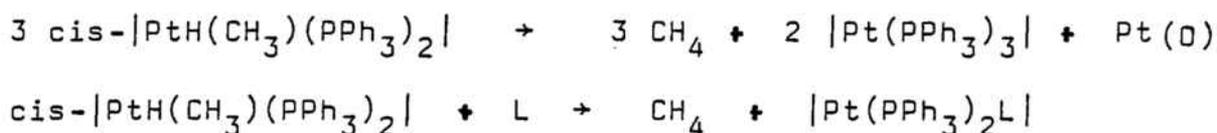
retarda la reacción, salvo en el caso en que la dpe libre esté presente en un exceso 10:1. La base de este efecto no está por ahora establecida (104).

De modo general, la adición de fosfina puede dar lugar a distintas consecuencias; así la  $\beta$ -eliminación en el compuesto  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{n-Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$  se retarda mientras que en el compuesto  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_2)_4\}(\text{PPh}_3)_2]$  se acelera, al añadir fosfina (105).

Por otra parte, Whitesides estudia las reacciones de descomposición térmica en disolución de los compuestos de tipo  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Et})_2(\text{PPh}_3)_2]$  que conducen a la formación de mezclas 1:1 de etileno y etano. El paso determinante de la reacción depende de la concentración de fosfina, y puede ser la disociación de ésta, o bien la eliminación de etano o la eliminación de etileno (106), (107).

Las descomposiciones térmicas de los compuestos organometálicos de platino con ligando hidruro han sido menos estudiadas. La eliminación reductora con formación de un enlace C-H está muy favorecida, de modo que los complejos metálicos con un ligando hidruro y un grupo orgánico R en cis son cinética y termodinámicamente menos estables que los dihidruros o los dialquilos o diarilos análogos. El hecho de que la eliminación reductora sea prácticamente espontánea, hace que este proceso se haya podido detectar en contadas ocasiones, y que sea escaso el número de compuestos de tipo  $\text{cis-}[\text{PtHRL}_2]$  preparados.

J. Halpern estudia la eliminación reductora de alcanos a partir de los compuestos  $\text{cis-}[\text{PtHR}(\text{PR}'_3)_2]$  (63). Cuando R es  $\text{CH}_3$  y R' es Ph, el correspondiente complejo experimenta una eliminación reductora intramolecular de  $\text{CH}_4$  a  $-25^\circ\text{C}$ , siguiendo una ley de velocidad de primer orden. Se ha visto que la adición de  $\text{PPh}_3$ , o de otros ligandos neutros como  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  no afecta a la velocidad de la reacción sino únicamente a la estequiometría del proceso que puede representarse en uno u otro caso por:



Para los compuestos  $\text{cis-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se puede establecer un orden de reactividad decreciente para  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . Por otra parte, se puede considerar el efecto de la naturaleza de la fosfina y resulta ser que para las fosfinas con sustituyentes electronatrayentes la velocidad de la eliminación reductora de  $\text{CH}_4$  a partir de  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)_2]$  aumenta ya que en este caso hay una estabilización mayor de las especies de platino(0). Este último punto ha sido estudiado desde un aspecto teórico por O. Novaro, el cual compara los resultados obtenidos en la eliminación reductora de  $\text{CH}_4$  para los compuestos  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PX}_3)_2]$  con  $\text{X}_3 = (\text{CH}_3)_3$  o  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)_2$  (108).

Por otra parte, J.R. Norton estudia la eliminación de alcano a partir del compuesto  $[\text{WCp}_2\text{H}(\text{CH}_3)]$  y concluye que la eliminación reductora intramolecular ocurre en disoluciones diluidas, en tanto que en soluciones más concentradas ocurre un proceso intermolecular (109).

J.K. Stille describe la eliminación reductora de metano que experimenta el compuesto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Cl})(\text{H})(\text{CH}_3)]$ , en el cual el grupo  $\text{CH}_3$  y el ligando hidruro están unidos a átomos de paladio adyacentes. El proceso consiste en una eliminación reductora dinuclear intramolecular y probablemente existe un intermedio en el cual los ligandos hidruro y metilo están unidos al mismo átomo de paladio, gracias al intercambio entre el ligando hidruro y el ligando cloro puente (110).

Los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PR}'_3)_2]$  son más estables que los análogos cis, y tanto más cuanto más voluminosa es la fosfina  $\text{PR}'_3$ . Así, D.P. Arnold y M.A. Bennett observan que el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  se recupera inalterado después de 5 horas a reflujo en benceno. En cambio, el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  descompone en ciclohexano a  $65^\circ\text{C}$

para dar benceno, platino(0),  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y otros dos compuestos no identificados. La adición de  $\text{PEt}_3$  frena la descomposición, lo que sugiere que el primer paso consiste en la disociación de la fosfina de la esfera de coordinación del platino. En cambio, el monóxido de carbono provoca la rápida eliminación de benceno del compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  incluso a  $-20^\circ\text{C}$  (67).

Los compuestos  $[\text{PtH}(\text{n-C}_3\text{H}_6\text{CN})\text{L}_2]$  ( $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2, \text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ) experimentan eliminación reductora de cianoalcano en presencia de  $\text{CO}$ , o de otros ligandos neutros como fosfinas terciarias o  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ . La velocidad del proceso es mayor para  $\text{L} = \text{PPh}_3$  que para  $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ , a pesar de que las configuraciones de los compuestos correspondientes son respectivamente  $\text{trans}$  y  $\text{cis}$ . Esto puede atribuirse a que la disociación de la fosfina está más favorecida para  $\text{PPh}_3$ . Los compuestos  $[\text{PtH}(\text{CH}_2\text{CN})\text{L}_2]$  muestran una menor tendencia a experimentar la eliminación de cianoalcano, debido probablemente a la mayor fuerza del enlace  $\sigma(\text{Pt-C})$ . Cabe destacar que en ningún caso se ha observado la formación de compuestos de inserción al tratar los compuestos  $[\text{PtH}((\text{CH}_2)_n\text{CN})\text{L}_2]$  ( $n = 1$  o  $3$ ) con  $\text{CO}$  o con  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ , lo que muestra que la eliminación reductora está más favorecida que la reacción de inserción para estos compuestos (111).

Se han estudiado las descomposiciones térmicas en disolución de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  empleando como disolvente  $n$ -decano o xileno, en atmósfera de nitrógeno, así como el efecto de la adición de fosfina o de  $\text{CO}$ . Por otra parte, se ha estudiado la estabilidad de los compuestos de configuración  $\text{cis}$   $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$ .

a) Descomposición térmica en xileno de los compuestos trans-  
PtHR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-

Se han estudiado las descomposiciones en solución de los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$ ; dado que el compuesto trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  no se descompone en benceno a reflujo, tal como hemos comentado previamente, se ha escogido un disolvente de mayor punto de ebullición como es el xileno.

Como los distintos grupos R presentan diferentes requerimientos estéricos y electrónicos que podrían implicar variaciones en la tendencia a experimentar eliminación reductora, nos ha parecido interesante estudiar esta reacción para los grupos R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>, 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl y p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.

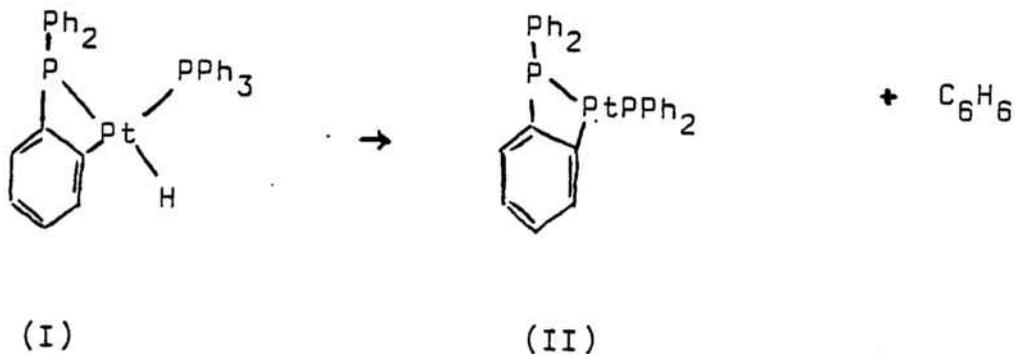
Las disoluciones de los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  se mantienen en xileno a reflujo en atmósfera de nitrógeno, durante un tiempo que generalmente es de 24 horas.

En el caso en que R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> o 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, los correspondientes compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  se recuperan inalterados después de 24 horas. La notable estabilidad de estos compuestos con ligando hidruro puede atribuirse a la configuración trans que presentan así como al gran volumen tanto de las fosfinas como de los grupos R.

Cuando R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl o p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, se observa que las disoluciones de los correspondientes compuestos de tipo trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  llevadas a reflujo e inicialmente incoloras toman una coloración naranja persistente al cabo de varias horas. Después de 24 horas, la solución se analiza por cromatografía de gases así como por RMN de <sup>31</sup>P. La cromatografía muestra la formación del correspondiente RH, tolueno o clorobenceno, así como de algo de benceno. La descomposición térmica de estos compuestos, en estas condiciones, es sólo parcial ya que se observa la presencia de las señales debidas a los compuestos de partida trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  en los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de las disoluciones resultantes.

En estos espectros se observa además la presencia de  $\text{OPPh}_3$  así como de un compuesto conteniendo platino cuyas señales aparecen en forma de dos dobletes a  $\delta = -114,4$  y  $-124,2$  ppm, con unos valores de  $J(\text{P-Pt})$  iguales, respectivamente, a 2823 y 2853 Hz. No se ha logrado identificar este compuesto, sin embargo del hecho de que se obtenga idéntico producto partiendo de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , con grupos R distintos, así como de la ausencia de platino metálico, se infiere que dicho producto podría haberse generado a partir de la especie  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ . Sería, en efecto, factible que los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  experimentaran una eliminación reductora de RH, dando lugar a la formación de la especie reactiva  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , la cual no es estable en las condiciones de la reacción.

Algunos autores (112)(113) han estudiado la formación de clusters de platino a partir de compuestos de platino(0) como  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ . Estos clusters marrones o rojos corresponden a la fórmula  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)]_n$  ( $n = 2, 3$  o  $4$ ). F. Gloecking ha hallado que la reacción de pirólisis de los compuestos  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}, m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ) conduce a la formación de  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  y un compuesto que responde a la fórmula  $\text{PtP}_2\text{Ph}_4\text{C}_6\text{H}_4$ . La interpretación del proceso sería una eliminación reductora de  $\text{Ar}_2$  que conduciría a la formación de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ ; esta especie mediante una reacción de ortometalación daría lugar a la formación de (I) que, por eliminación de benceno, daría la especie (II), que a su vez se asocia dando lugar a dímeros, trímeros o tetrameros. (114).



Esta interpretación puede dar cuenta de los resultados obtenidos en este trabajo para las descomposiciones térmicas de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{CH}_3$ ). Estos compuestos experimentan una eliminación reductora de RH y los compuestos de platino obtenidos se descomponen a su vez probablemente mediante el proceso indicado.

10. Cuando se prolonga el tiempo de reflujo hasta 48 horas, la solución xilénica del compuesto  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en el que  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  evoluciona hacia la formación de platino metálico, con desaparición de la coloración rojiza. El análisis de la solución obtenida, una vez filtrado el platino metálico, muestra la presencia de tolueno, así como  $\text{OPPh}_3$ , y benceno. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la disolución muestra la ausencia tanto del compuesto inicial, como de cualquier otro compuesto de platino con ligandos fosfina. Este resultado muestra, por una parte, que, mediante un tiempo prolongado, es posible conseguir en xileno a reflujo la descomposición total del compuesto inicial, y por otra parte, que las especies producidas a partir de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  descomponen a su vez en platino(0) y  $\text{PPh}_3$ , o bien  $\text{OPPh}_3$ . De hecho, los clusters descritos en la bibliografía como derivados de la especie  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  se han preparado, en general, en benceno a reflujo, y cabe esperar que se descompongan en un disolvente de punto de ebullición superior como es el xileno.

El proceso de eliminación reductora de RH que tiene lugar en las descomposiciones térmicas de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  es intramolecular ya que no se ha detectado en las reacciones estudiadas la formación de especies R-R que pueden proceder de un proceso intermolecular. Con objeto de comprobar este punto se ha llevado a cabo el proceso de descomposición térmica en xileno a reflujo de una mezcla de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ . El análisis por cromatografía de gases de la solución obtenida muestra únicamente la presencia de tolueno y clorobenceno, lo que confirma el carácter intra-

molecular de la eliminación reductora.

Con objeto de obtener una mayor información acerca del proceso de descomposición de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en disolución xilénica, hemos estudiado la influencia de la trifenilfosfina añadida.

El efecto de adición de fosfina sobre la velocidad de la descomposición no parece estar muy claro. Así, D.P. Arnold y M.A. Bennett han observado que la adición de fosfina inhibe el proceso de descomposición de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ . En cambio, R. Ros y R.A. Michelin indican que la adición de fosfina provoca la descomposición de los compuestos  $[\text{PtH}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CN})\text{L}_2]$ . En el primer caso, la interpretación dada es que la etapa determinante de la velocidad es la disociación de una fosfina del átomo de platino, siendo el mecanismo de la descomposición de tipo disociativo con un intermedio tricoordinado. En el segundo caso, el resultado obtenido puede explicarse por el hecho de que la fosfina añadida podría estabilizar las especies de platino(0) formadas desplazando así la descomposición.

Por otra parte, pudiera ser que la fosfina añadida tuviera algún efecto sobre el proceso de isomerización trans-cis de estos compuestos. O bien, como indica J. Halpern que la adición de fosfina afecte únicamente a la estequiometría del proceso y no a la velocidad de éste, como hemos comentado anteriormente.

Se ha estudiado como la adición de  $\text{PPh}_3$  en relación  $\text{PPh}_3 : [\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2] = 2:1$  afecta a la descomposición de este compuesto. Las condiciones ensayadas son reflujo en xileno, durante 24 horas, en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos son idénticos a los observados en la reacción en ausencia de fosfina, en efecto, se detecta la formación de tolueno,  $\text{OPPh}_3$ , el compuesto no identificado y trazas de benceno. También se ha observado la presencia de producto inicial y la ausencia de platino metálico.

La formación de tolueno se puede observar por cromatografía de gases de las soluciones, y no se ha detectado va-

riación en la cantidad formada en el caso de ausencia o presencia de fosfina libre, para un mismo tiempo de reacción.

Cuando el tiempo de reacción se prolonga a 48 horas, se observa que el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  se descompone totalmente en xileno a reflujo en presencia de fosfina libre. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución naranja obtenida muestra la ausencia del compuesto inicial, y la presencia del compuesto no identificado descrito anteriormente, así como de  $\text{OPPh}_3$ . La cromatografía de gases muestra la presencia de tolueno y de benceno. En este caso se observa la ausencia de platino metálico.

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de  $\text{PPh}_3$  libre no parece afectar a la velocidad de la eliminación reductora y en cambio afecta a la descomposición posterior del compuesto formado a partir del fragmento  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , siendo este compuesto más estable en presencia de  $\text{PPh}_3$  libre.

Podría pensarse que la presencia de  $\text{PPh}_3$  libre por estabilizar el compuesto formado a partir de  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , puede favorecer la descomposición en xileno a reflujo de compuestos que son estables en ausencia de  $\text{PPh}_3$ . Se ha ensayado el efecto de la trifenilfosfina sobre las soluciones de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  mantenidas a reflujo en xileno durante 24 horas, en atmósfera de nitrógeno y se ha observado que los compuestos con ligando hidruro se recuperen inalterados.

Los resultados obtenidos en relación con el efecto de la trifenilfosfina añadida no aportan información clara sobre el proceso de eliminación reductora. Con objeto de comprobar de modo más concluyente si la disociación de la fosfina es un requisito para la descomposición térmica de los compuestos estudiados, se ha llevado a cabo el proceso en presencia de una sustancia capaz de eliminar la trifenilfosfina disociada. Concretamente, se ha estudiado la descomposi-

ción térmica en xileno a reflujo del compuesto trans- $[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ , en atmósfera de nitrógeno, y en presencia de azufre en relación molar 30:1. Al cabo de una hora se observa el oscurecimiento de la mezcla de reacción, por lo que se da por finalizada la reacción. Una vez filtrado el S en exceso así como el platino metálico formado, se realizó el espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  apareciendo unicamente un singulete a  $\delta = -98,5$  ppm (respecto del  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), valor que se corresponde con el dado en la bibliografía para  $\text{SPPH}_3$ . El análisis de la solución por cromatografía de gases muestra la presencia de tolueno.

Este resultado sugiere que la descomposición térmica de estos compuestos ocurre por un mecanismo de tipo disociativo ya que la presencia de un reactivo capaz de secuestrar la fosfina del medio hace aumentar considerablemente la velocidad del proceso.

Por otra parte, el compuesto trans- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  se recupera inalterado después de 24 horas a reflujo en xileno en presencia de azufre.

El efecto del monóxido de carbono sobre la descomposición térmica de los hidrurocomplejos de platino ha sido estudiado por D.P. Arnold y M.A. Bennett, los cuales indican que este reactivo favorece la descomposición.

En este trabajo se ha estudiado la descomposición térmica del compuesto trans- $[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  en xileno a reflujo en atmósfera de  $\text{CO}$ , y se ha observado que después de 24 horas de reacción, se obtiene una solución oscura. Una vez filtrado el platino formado, el análisis de la solución por cromatografía de gases y por RMN de  $^{31}\text{P}$  muestra la ausencia del compuesto inicial y la presencia de tolueno,  $\text{OPPh}_3$  y benceno.

Así pues, la descomposición térmica con eliminación reductora de  $\text{RH}$ , resulta ser más rápida en presencia de  $\text{CO}$ . Por

este motivo se pensó que los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , que no presentan indicios de descomposición en xileno a reflujo, podrían experimentar eliminación reductora si se hace burbujear CO en la disolución. Sin embargo, estos compuestos se recuperan inalterados después de 24 horas a reflujo en atmósfera de CO, lo cual se atribuye a la elevada estabilidad de estos compuestos con átomos de cloro en las posiciones orto del grupo R. Para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ , la estabilidad del complejo es tan elevada que no se descompone ni siquiera empleando CO a presión elevada (50 atmósferas).

b) Descomposición térmica en n-decano de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$

Dado que los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  no experimentan eliminación reductora en xileno a reflujo, se ha estudiado su comportamiento en n-decano, ya que éste es un disolvente inerte de elevado punto de ebullición (171-75°C).

Los correspondientes compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  con  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , se suspenden en n-decano y se lleva la mezcla a reflujo en atmósfera de nitrógeno. Cuando se alcanza la temperatura de reflujo se observa la total disolución del compuesto inicial, dando una disolución incolora. Se mantiene a reflujo durante 24 horas, al cabo de las cuales se observa la formación de platino metálico. La mezcla obtenida se filtra y el análisis por cromatografía de gases de la solución obtenida muestra en cada caso la presencia del policlorobenceno correspondiente  $\text{C}_6\text{HF}_5$ ,  $\text{C}_6\text{HCl}_5$ ,  $1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . El análisis por RMN de  $^{31}\text{P}$  de esta solución muestra la presencia de  $\text{OPPh}_3$ . En ningún caso se ha recuperado producto de partida tanto en la disolución como en el residuo.

Los resultados obtenidos muestran que en estas condiciones los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  experimentan una eliminación reductora de RH, formándose además platino(0) y  $\text{PPh}_3$ . No se ha

observado ninguna diferencia de comportamiento para los distintos grupos R estudiados con 2, 1, o ningún átomo de cloro en las posiciones orto y con diferente carácter electroatrayente.

c) Descomposición térmica de los compuestos de configuración cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  y  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$

Con objeto de comparar la estabilidad de los compuestos de configuración cis o trans, se han estudiado las reacciones de descomposición de los compuestos cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  y  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$ .

El compuesto cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  disuelto en benceno o tolueno a temperatura ambiente es estable solo durante cortos períodos de tiempo, ya que al cabo de dos horas se inicia la descomposición para dar  $\text{Pt}(0)$ ,  $|\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3|$  (detectado por RMN de  $^{31}\text{P}$ ) y  $\text{C}_6\text{HF}_5$  (detectado por cromatografía de gases).

En cambio, el compuesto trans- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  se descompone únicamente en n-decano a reflujo, tal como se ha descrito previamente. La diferente estabilidad de estos compuestos en solución puede explicarse por la mayor facilidad para experimentar eliminación reductora cuando los grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$  y H ocupan posiciones cis.

La estabilidad del compuesto cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  es comparable a la del compuesto cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  preparado por L.M. Venanzi y colaboradores. Este compuesto ha sido obtenido por descarboxilación a temperatura ambiente del compuesto cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  disuelto en  $\text{CHCl}_3$ -metanol, (69) y parece ser relativamente estable aunque su preparación va acompañada de formación de algo de platino metálico. La similar, o incluso mayor, estabilidad de este compuesto frente al cis- $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2|$  que posee una fosfina más voluminosa, puede atribuirse al efecto orto de los átomos de cloro en el grupo  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , ya que la electronegatividad de los grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$  y  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  no es muy diferente.

Se ha llevado a cabo la descomposición térmica del compuesto  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  en xileno a reflujo. Al cabo de 24 horas, se observa la formación de platino metálico y el análisis de la solución obtenida muestra la presencia de benceno. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la solución obtenida muestra únicamente la presencia de óxido de fosfina. Estos resultados indican que el compuesto inicial se descompone totalmente y experimenta una eliminación reductora de benceno. Sin embargo, cuando se mantiene el compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  en xileno a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas se recupera inalterado. Este compuesto es bastante más estable de lo que cabría esperar para un complejo con ligando hidruro de configuración  $\text{cis}$ , así por ejemplo, el compuesto  $[\text{PtH}(\text{CH}_3)\text{dpe}]$  se descompone a temperatura ambiente (66) .

Por otra parte, puede destacarse la mayor estabilidad del compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}]$  respecto a la del compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , a pesar de que la mayor electronegatividad del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  debería estabilizar a este compuesto. Esto puede justificarse por la menor tendencia a la disociación por parte de la fosfina bidentada, ya que el mecanismo de la eliminación reductora es probablemente disociativo. Este resultado puede relacionarse con el hecho de que los compuestos  $[\text{PtH}\{(\text{CH}_2)_n\text{CN}\}\text{dpe}]$  ( $n=1,3$ ) pese a su configuración  $\text{cis}$  son más estables frente a la eliminación reductora que los compuestos análogos  $\text{trans-}[\text{PtH}\{(\text{CH}_2)\text{CN}\}(\text{PPh}_3)_2]$  (111). Por otra parte, el compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  experimenta una eliminación reductora de  $\text{CH}_4$  a  $-25^\circ\text{C}$  (64) mientras que el proceso análogo ocurre a temperatura ambiente para el compuesto  $\text{cis-}[\text{PtH}(\text{CH}_3)\text{dpe}]$  (66) ; este resultado es indicativo de la mayor estabilidad de los compuestos con ligandos bidentados.

TABLA XII

Reacciones de descomposición térmica

<u>Compuesto inicial</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Tiempo</u> (horas)	<u>Productos</u>
<u>trans-PtHR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>↓</u>			
<u>R</u>			
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	xileno(R)	24	- Compuesto inicial
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	decano(R)	24	- Pt(O) + C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub> + OPPh <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	xileno(R)	24	- Compuesto inicial
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	xileno(R) + PPh <sub>3</sub> (2:1)	24	- Compuesto inicial
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	xileno(R) + CO	24	- Compuesto inicial
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	xileno(R) + S	24	- Compuesto inicial
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	decano(R)	24	- Pt(O) + C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> + OPPh <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	xilenoq(R)	24	- Compuesto inicial
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	xileno(R) + PPh <sub>3</sub> (2:1)	24	- Compuesto inicial
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	xileno(R) + CO	24	- Compuesto inicial
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	decano(R)	24	- Pt(O) + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> + OPPh <sub>3</sub>
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	xileno(R)	24	- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl + OPPh <sub>3</sub> + "producto no identificado" + Compuesto inicial (*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl			

TABLA XII-(continuación)

<u>Compuesto inicial</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Tiempo</u> (horas)	<u>Productos</u>
<u>trans-PtHR(PPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></u> <u>R</u>			
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	decano(R)	24	- Pt(O) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl + OPPh <sub>3</sub>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R)	24	- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + OPPh <sub>3</sub> + "producto no identificado" + Compuesto inicial (*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R)	48	- Pt(O) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + OPPh <sub>3</sub> (*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R) + PPh <sub>3</sub> (2:1)	24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + OPPh <sub>3</sub> + "producto no identificado" + Compuesto inicial(*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R) + PPh <sub>3</sub> (2:1)	48	- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + OPPh <sub>3</sub> + "producto no identificado" (*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R) + CO	24	- Pt(O) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + OPPh <sub>3</sub> (*)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	xileno(R) + S	1	- Pt(O) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + SPPH <sub>3</sub>

TABLA XII-(Continuación)

<u>Compuesto inicial</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Tiempo</u> (horas)	<u>Productos</u>
cis- PtH(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	benceno (T <sub>a</sub> amb)	2 -3	- Pt(O) +  Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   + C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub>
cis- PtH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )dpe	xileno(80°C)	24	- Compuesto inicial
cis- PtH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )dpe	xileno(R)	24	- Pt(O) + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + oxido de fosfina

(R) = reflujo- (\*) = trazas de benceno

### 3.4.2. Reacciones de inserción

#### a) Reacciones de inserción de hidrocarburos insaturados

La inserción de hidrocarburos insaturados en enlaces entre un metal de transición y un ligando hidruro constituye un paso fundamental en procesos catalíticos como isomerización, hidrogenación y polimerización de olefinas.

Ha sido estudiada la adición reversible de etileno al compuesto  $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ , de acuerdo con el equilibrio: (90):



Esta reacción requiere condiciones vigorosas (20 horas, 100°C, 80 atm) a diferencia de la reacción de  $\text{C}_2\text{H}_4$  con  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$  o con  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{acetona})\text{L}_2]$  que ocurre a temperatura ambiente y presión atmosférica. En estas condiciones, ocurre la inserción de  $\text{C}_2\text{H}_4$  en el  $\text{trans-}[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  sólo si la reacción está catalizada por el ión plata. Estos resultados sugieren que la coordinación de la olefina al metal es un paso previo a la inserción de ésta en el enlace platino-hidrógeno. (116).

Clark observó que en el caso de las fluoroolefinas la adición al enlace Pt-H del  $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$  no es reversible, ya que se forman fluorovinildesivados de platino(II) con pérdida de HF (117). El tratamiento térmico de los productos obtenidos no conduce a la regeneración del compuesto con ligando hidruro.

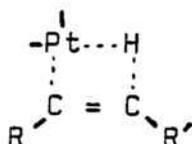
La inserción de etileno a un enlace Pt-H ha sido estudiada además desde un punto de vista teórico, mediante el estudio de orbitales moleculares (118).

-La inserción de acetilenos también se ha estudiado (119)(120) y, del mismo modo que para la inserción de olefinas, es la naturaleza del ligando trans al hidruro la que determina el mecanismo del proceso. Para ligandos trans fácilmente desplazables la inserción procede vía un intermedio tetracoordinado, mientras que con ligandos difíciles de desplazar, el intermedio es pentacoor-

dinado. En el caso de los acetilenos, el mecanismo depende de la naturaleza de éstos. Por la mayor facilidad de coordinación de algunos acetilenos respecto de las olefinas, éstos pueden desplazar ligandos poco lábiles. Aparte de esto, el comportamiento de los acetilenos frente a la inserción en hidruros de platino (II), es esencialmente el mismo que para las olefinas.

Para las reacciones entre  $\text{trans-}[\text{PtHXL}_2]$  ( $\text{L} = \text{PEt}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$ ) o  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{solv})\text{L}_2]\text{PF}_6$  ( $\text{solv} = \text{MeOH}$ ;  $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PCy}_3$  -  $\text{solv} = \text{acetona}$ ;  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ) y acetilenos  $\text{RC}\equiv\text{CR}'$  los grupos alqueni-  
lo en los compuestos resultantes tienen una disposición cis. Este hecho se deduce de los valores de la constante de acoplamiento del protón vinílico con el platino, para la cual el orden observado es  $\text{trans} > \text{cis} \gg \text{geminal}$ . En el caso de configuración trans en torno al platino, el valor de esta constante es  $^3\text{J}(\text{Pt-H}) = 90\text{-}120 \text{ Hz}$  si el hidrógeno está en trans,  $35\text{-}60 \text{ Hz}$  si el hidrógeno está en cis,  $10\text{-}20 \text{ Hz}$  si el H está en posición geminal respecto del platino.

La geometría cis del grupo vinilo es consistente con un estado de transición de cuatro centros del tipo:



Se ha podido observar al estudiar estas reacciones que los grupos atrayentes de electrones ( $\text{CF}_3$ ,  $-\text{CO}_2\text{Me}$ ) aceleran el proceso de inserción sobre los compuestos con enlace M-H de elevada densidad electrónica.

Los compuestos con ligando hidruro y ligando alqueni-  
lo, que se forman por adición oxidante de un acetileno terminal al metal, se consideran intermedios en las reacciones de oligome-  
rización de acetilenos terminales catalizada por complejos de metales de transición. Con objeto de esclarecer el mecanismo de esta reacción Hagihara (121) estudia la reacción de trans-

$[M(C\equiv C_6H_5)H(PEt_3)_2]$  ( $M = Pt$  o  $Pd$ ) con  $CH_3CO_2C\equiv CCO_2CH_3$ . Los productos obtenidos son *trans*- $[M(C\equiv C_6H_5)(CH_3O_2CC=CHCO_2CH_3)(PEt_3)_2]$  ya que la inserción ocurre en el enlace Pt-H y la configuración del vinilo es *cis*.

D.P. Arnold y M.A. Bennett han comprobado que el compuesto *trans*- $[PtH(C_6H_5)(PEt_3)_2]$  no reacciona con etileno, a diferencia de lo que ocurre con *trans*- $[PtHX(PEt_3)_2]$  ( $X = Cl, NO_3$ ). El compuesto *trans*- $[PtH(p-C_6H_4Br)(PEt_3)_2]$  no reacciona con dietilmaleato o con acrilonitrilo, sin embargo reacciona con  $CH_3CO_2C\equiv CCO_2CH_3$  para dar el producto de inserción en el enlace Pt-H, con la configuración *cis* del ligando vinilo resultante (67).

Los compuestos *trans*- $[PtHClL_2]$  ( $L = P(OMe)_3$ ,  $PMe(OMe)_2$ ) experimentan fácilmente reacciones de inserción de metilacrilato  $CH_2=CHCO_2Me$  en acetona a temperatura ambiente (122) a diferencia del *trans*- $[PtHCl(PEt_3)_2]$  que no reacciona con metilacrilato. Así, aunque los compuestos de platino con ligando hidruro y ligandos fosfito han sido poco estudiados destaca el hecho de que  $[PtHCl\{P(OPh)_3\}_2]$  ha sido postulado como co-catalizador en la isomerización de compuestos insaturados a compuestos conjugados (123).

La reacción de acetilenos con hidruros de platino binucleares también ha sido estudiada (124). Se ha comprobado que el compuesto  $[Pt_2H_2(\mu-H)(\mu-dppm)_2]PF_6$  ( $dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$ ) no reacciona con etileno, propileno, 1,3-butadieno o difenilacetileno, pero en cambio reacciona con los acetilenos  $RC\equiv CR$  en los cuales R es un grupo electronegativo ( $R = CF_3$ ,  $-CO_2Me$ ). Los productos obtenidos responden a la fórmula  $[Pt_2Cl(C_2R_2H)(\mu-C_2R_2)(\mu-dppm)_2]$  y corresponden a un proceso consistente en inserción del acetileno en un enlace Pt-H terminal y en el Pt-Pt, seguido de eliminación de  $H_2$  y abstracción de un cloruro del disolvente.

En este trabajo, hemos estudiado la reacción entre los compuestos *trans*- $[PtHR(PPh_3)_2]$  preparados y los acetilenos  $R^1C\equiv CR^2$  ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$  o  $CO_2Me$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ) o  $CH_2=CHCO_2Me$ . Sólo se

han logrado obtener productos de inserción para  $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  y grupos R sin átomos de cloro en orto. La reacción entre  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) y  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$  tiene lugar en benceno a reflujo con un tiempo de reacción de 30 minutos y empleando una relación molar 1:1. Al concentrar la disolución obtenida y añadir hexano, precipita un sólido blanco que se recristaliza en benceno-hexano para dar con un rendimiento del 70-75% el producto de inserción.

Para  $R = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  no se produce la reacción en estas condiciones. Empleando un ligero exceso de acetileno (1,25:1) y un tiempo de reacción más prolongado (2 horas) se obtiene el producto de inserción.

En cambio, no ha sido posible obtener los productos de inserción para grupos con átomos de cloro en orto. En este caso el empleo de condiciones más drásticas (exceso de reactivo, temperatura elevada, tiempo prolongado) conduce a la polimerización del acetileno y no se obtiene producto de inserción. El diferente comportamiento de los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se justifica por el mayor impedimento estérico de los grupos policlorofenilo y la consiguiente dificultad del acetileno para aproximarse al átomo de platino. Otro argumento, dado que el volumen del Cl y del  $\text{CH}_3$  no es muy diferente, sería la mayor fuerza del enlace Pt-H en los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que R tiene átomos de cloro en orto, lo que puede deducirse de los valores de  $\nu(\text{Pt-H})$  y  $^1\text{J}(\text{Pt-H})$  que son mayores para estos compuestos que para aquellos en los que R es  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  y  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ .

El comportamiento de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que R no posee sustituyentes en orto frente a la inserción es similar al de los compuestos análogos con  $\text{PEt}_3$ .

Se ha ensayado la reacción entre  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$  y  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$  sin lograr obtener los productos de inserción empleando un exceso de reactivo (10:1), tiempos de reacción de 24 horas, y en condiciones de reflujo en benceno o en acetona.

Podemos concluir que la reacción de inserción sobre los

TABLA XIII

DATOS ANALITICOS

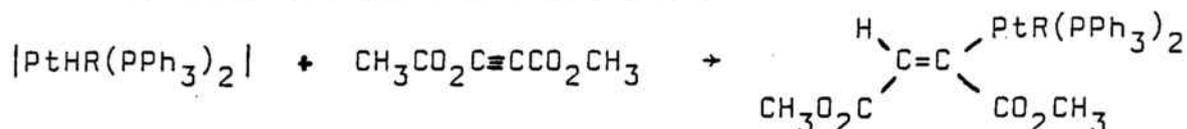
Compuestos trans-|Pt(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>|

<u>R</u>	<u>Tª desc. (°C)</u>	<u>Análisis elementales</u>		
		<u>% C exp(calc)</u>	<u>% H exp(calc)</u>	<u>% Cl exp (calc)</u>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	158-60	59,7(59,17)	4,2(4,21)	3,3(3,64)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	140-42	61,9(61,70)	4,7(4,62)	-
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	143-45	61,7(61,70)	4,6(4,62)	-

-151-

compuestos con ligando hidruro preparados solo tiene lugar para acetilenos con grupos fuertemente electroatrayentes.

La reacción que tiene lugar es:



Los productos trans- $|Pt(CH_3O_2CC=CHCO_2CH_3)R(PPh_3)_2|$  son sólidos blancos, estables al aire y a la luz. Los resultados obtenidos para las temperaturas de descomposición y los análisis elementales se indican en la tabla XIII.

En los espectros infrarrojos aparecen las bandas de la trifenilfosfina coordinada y las del grupo R con la misma posición e intensidad que para los compuestos de partida trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$ . Además aparecen las bandas debidas a los grupos ester del ligando vinilo; en todos los espectros aparecen en la zona de  $1690-1675\text{ cm}^{-1}$  bien sea dos bandas desdobladas o una banda con un hombro, de intensidad fuerte que se atribuyen al stretching  $\nu(C=O)$ . Las bandas debidas al stretching  $\nu(C-O)$  son también de intensidad fuerte y aparecen a  $1170-1150\text{ cm}^{-1}$  y a  $1230-1205\text{ cm}^{-1}$ . A  $2950\text{ cm}^{-1}$  aparece en todos los casos una banda de intensidad débil debida al grupo  $CH_3$ . La banda debida al doble enlace  $C=C$ , indicativa de la presencia de un ligando vinilo, aparece con una intensidad media a  $1570\text{ cm}^{-1}$  para los compuestos con  $R = p-C_6H_4Cl$  y  $p-C_6H_4CH_3$  y a  $1580\text{ cm}^{-1}$  para  $R = o-C_6H_4CH_3$ .

En los espectros de RMN de  $^1H$  aparecen las señales de los sustituyentes metilo de los grupos ester, en la zona de 3 a 3,6 ppm. El hecho de que aparezcan en todos los casos dos señales implica la no-equivalencia de los dos metilos presentes y confirma que se ha producido la inserción. En efecto, para el acetileno no coordinado, o coordinado por enlace  $\pi$ . Los dos grupos metilo son equivalentes.

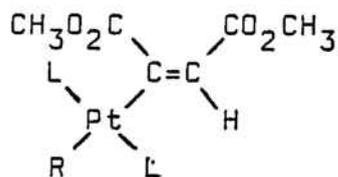
No ha sido posible observar la señal del protón vinílico, debido a que queda probablemente enmascarada bajo la señal intensa de la trifenilfosfina que aparece a 7-7,6 ppm. Así pues no

conocemos el valor de la constante de acoplamiento del protón vinílico con el platino  $^3J(H-Pt)$  que es indicativa de la configuración del grupo vinilo. D.P. Arnold y M.A. Bennett hallan (67)  $^3J(H-Pt) = 72$  Hz para el compuesto análogo a los aquí preparados  $trans-[Pt(CH_3O_2CC=CHCO_2CH_3)(p-C_6H_4Br)(PEt_3)_2]$  lo que indica una disposición cis de los grupos ester. Por analogía con este resultado asignamos una configuración cis en torno al doble enlace en los compuestos preparados.

En los espectros de RMN de  $^1H$  aparecen las señales debidas a los protones aromáticos de los grupos R en la zona de 6-6,7 ppm, y las de los sustituyentes  $CH_3$  de los grupos R a 1,7. y 1,8 ppm.

Los espectros de RMN de  $^{31}P$  de estos compuestos muestran que la disposición de las fosfinas es trans.

Así pues, los compuestos preparados pueden representarse:



$L = PPh_3$ ,  $R = p-C_6H_4Cl$ ,  $p-C_6H_4CH_3$ ,  $o-C_6H_4CH_3$

Los valores deducidos de los espectros de RMN se indican en la tabla XIV y los espectros obtenidos se muestran en las páginas 224 a 228.

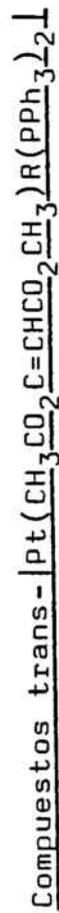
#### b) Reacciones de inserción de monóxido de carbono.

R.J. Cross y G.K. Anderson han estudiado la reacción de CO con compuestos plano-cuadrados de tipo  $[PtXRL_2]$  que conduce a la inserción de CO dando lugar a compuestos con la agrupación  $Pt-COR(125)$ . Existen dos mecanismos que pueden conducir a la formación de  $trans-[PtX(COPh)(PR_3)_2]$  a partir de la reacción de  $trans-[PtXPh(PR_3)_2]$  con CO (126). En el primero, se formaría una especie pentacoordinada  $[PtXPh(CO)(PR_3)_2]$ , la cual, median-



TABLA XIV

DATOS ESPECTROSCOPICOS



<u>R</u>	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{{}^1\text{J}(\text{P-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)}{\text{ppm}}$	$\frac{\delta(\text{CH}_3)^*}{\text{ppm}}$
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-122,0	3168	3,2 3,6	-
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-121,9	3211	3,2 3,6	1,8
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-123,9	3231	2,9 3,6	1,7

\*) sustituyente CH<sub>3</sub> del grupo R

RMN <sup>1</sup>H : disolvente CDCl<sub>3</sub>, referencia TMS - RMN <sup>31</sup>P: disolvente CHCl<sub>3</sub>, referencia P(OMe)<sub>3</sub>

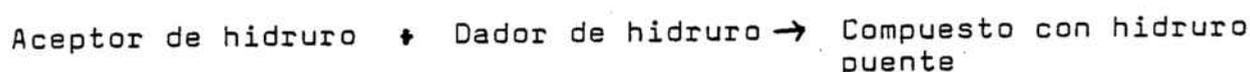
Se ha estudiado la reacción de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  con CO, empleando como disolvente cloroformo. Las disoluciones se introducen en un autoclave en el cual se mantienen durante 12 horas a una presión de 50 atmósferas y a temperatura ambiente. La acción del CO provoca la total descomposición de estos compuestos. El análisis por cromatografía de gases de las disoluciones obtenidas muestra la presencia de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , o 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  muestra la presencia de un único compuesto de platino cuyos valores de  $\delta = -132$  ppm y  $^1\text{J}(\text{P-Pt}) = 3270$  Hz, concuerdan bien con los dados en la bibliografía para  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$  (129). Sin embargo, el único producto sólido que se ha logrado aislar de esta disolución, es un sólido naranja que muestra una banda intensa y ancha a  $1790\text{ cm}^{-1}$ , así como una banda débil a  $1850\text{ cm}^{-1}$ , y las bandas características de la  $\text{PPh}_3$ . La posición de las bandas asignadas a grupos carbonilo es características de los compuestos con ligandos CO puentes lo que sugiere una posterior descomposición de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$  para dar el compuesto  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$  según el proceso de descomposición descrito por J. Chatt y P. Chini para estas especies (130), (131).

Por otra parte, el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  sometido a las mismas condiciones no muestra indicio alguno de descomposición, recuperándose el producto inicial.

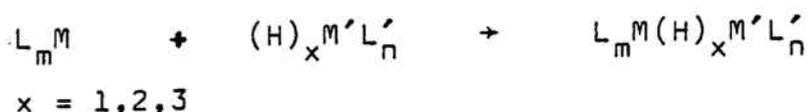
Se ha ensayado la acción del CO sobre la disolución de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CHCl}_3$  empleando una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  y una presión de CO de 50 atmósferas. En estas condiciones, al cabo de 12 horas, la solución obtenida muestra la presencia del compuesto  $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , el cual se forma probablemente por abstracción de un átomo de cloro del disolvente; sin embargo, no se obtienen productos que contengan grupos carbonilo. Estos resultados muestran la elevada estabilidad del enlace  $\text{Pt-C}_6\text{Cl}_5$  en estos compuestos.

3.4.3. Formación de compuestos dinucleares con ligando hidruro puente de tipo  $[(PPh_3)_2RPt(\mu_2-H)ML_n]ClO_4$ .

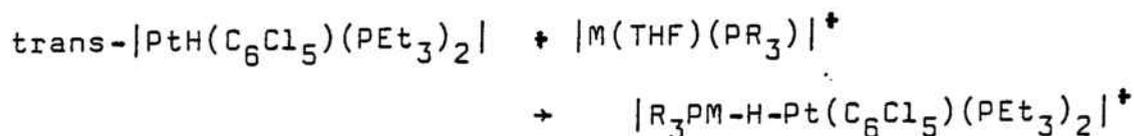
Los compuestos con ligando hidruro puente pueden prepararse a partir de compuestos mononucleares con ligando hidruro terminal por el método que ha desarrollado L.M.Venanzi y que puede representarse mediante el esquema (56):



El dador de hidruro es un compuesto mononuclear con ligandos hidruro que puede unirse por uno o más de sus átomos de hidrógeno al aceptor de hidruro que es un compuesto con posiciones de coordinación vacantes. Así pueden formarse uno o más enlaces M-H-M', de dos electrones y tres centros, según la reacción:

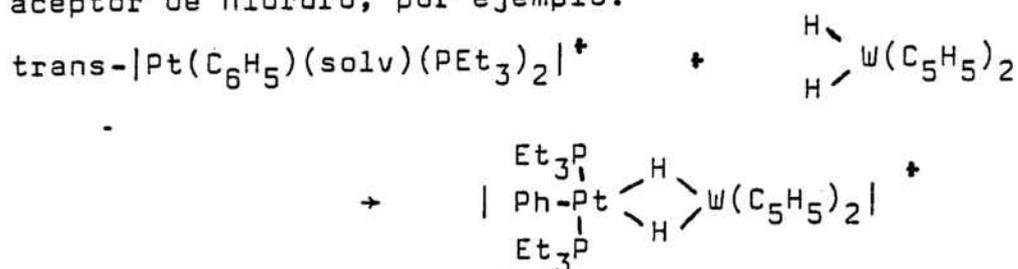


Se han descrito ejemplos en los que un compuesto de platino actúa como dador de hidruro, como en la reacción:

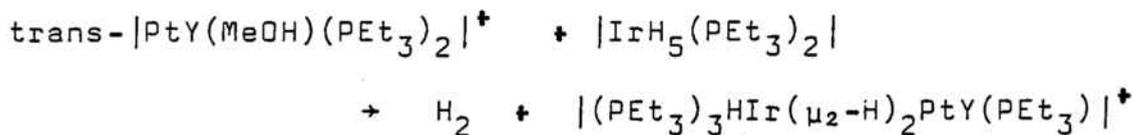


M = Ag, Au - R = Et, Ph.

así como reacciones en las que un compuesto de platino actúa como aceptor de hidruro, por ejemplo:

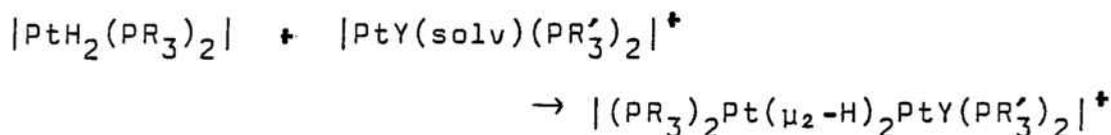


Este tipo de reacción puede ocurrir también con eliminación de hidrógeno, en el caso de que el dador de hidruro sea un polihidruro:



Y = Ph, H

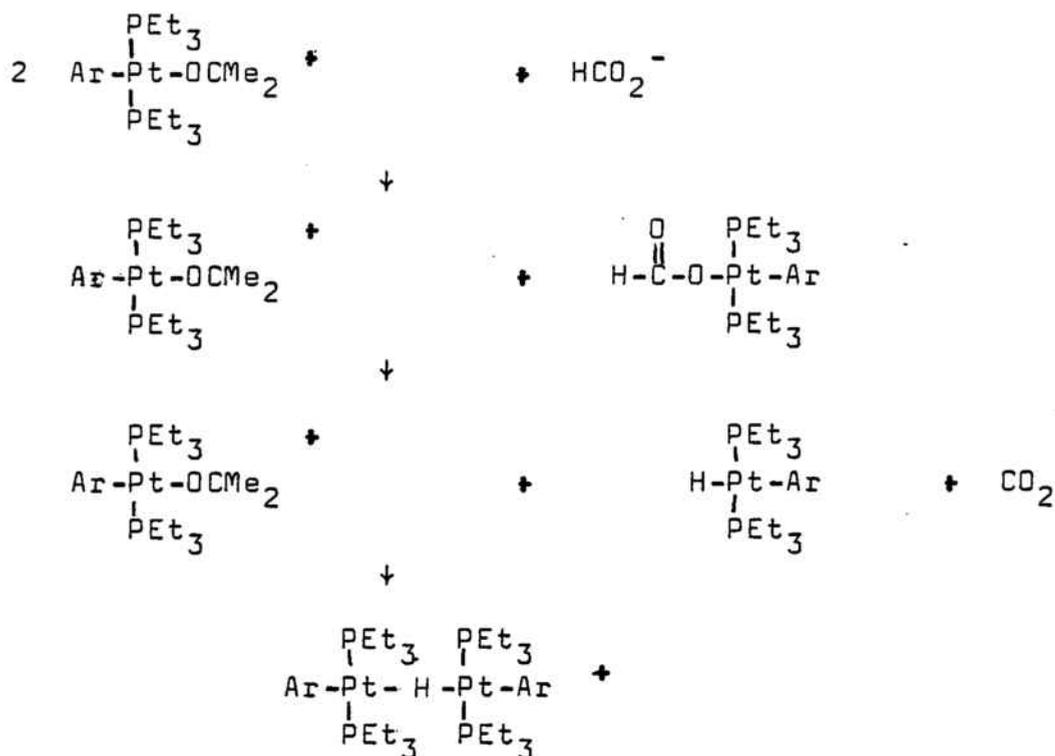
El esquema dador-aceptor de hidruro es tambien aplicable a la formación de compuestos homonucleares de platino con ligandos puente. De este modo, se ha preparado una serie de compuestos de tipo  $|(\text{PR}_3)_2\text{Pt}(\mu_2\text{-H})_2\text{PtY}(\text{PR}'_3)_2|^+$ , en los cuales un átomo de platino es tetracoordinado y el otro pentacoordinado, según la reacción (79) :



R, R' = Ph, c-Hx, Et ; Y = H, Ph ; solv = acetona

El dihidruro preparado "in situ" actúa como base o dador de hidruros y el compuesto catiónico actúa como aceptor de hidruro. Al llevar a cabo esta reacción, se observa un intercambio de las fosfinas entre los dos reactivos, de modo que la fosfina más voluminosa se halla en el átomo de platino con coordinación plano-cuadrada, independientemente de que en los reactivos estuviera unida al dihidruro o a la especie catiónica.

Por otra parte, L.M.Venanzi ha descrito la preparación de una serie de hidruros dinucleares de platino con puente hidruro, del tipo  $|(\text{PEt}_3)_2\text{ArPt}(\mu_2\text{-H})\text{PtAr}(\text{PEt}_3)_2|^+$  para Ar = Ph, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mediante la acción del formiato de sodio sobre los compuestos trans- $|\text{Pt}(\text{Ar})(\text{acetona})(\text{PEt}_3)_2|^+$ , preparados "in situ" por la acción del AgBF<sub>4</sub> sobre los compuestos trans- $|\text{PtCl}(\text{Ar})(\text{PEt}_3)_2|$  (76). Esta reacción puede interpretarse tambien mediante el esquema dador-aceptor de hidruro, según el proceso:



En este trabajo, se pensó en aplicar este modelo de formación de compuestos con ligando hidruro puente a los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  preparados, ya que parece interesante ensayar la preparación tanto de compuestos homonucleares de tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt}(\mu_2\text{-H})\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2]^+$  como de compuestos heteronucleares de tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt}(\mu_2\text{-H})\text{ML}_n]^+$ . La mayoría de los compuestos de platino con ligando hidruro puente descritos poseen fosfinas de pequeño volumen como la trietilfosfina, y por este motivo, resultará interesante contrastar los resultados obtenidos en el caso de una fosfina voluminosa como la trifenilfosfina con los datos de la bibliografía.

Hemos visto previamente que L.M.Venanzi ha preparado compuestos de tipo  $[(\text{PEt}_3)_2\text{ArPt}(\mu_2\text{-H})\text{PtAr}(\text{PEt}_3)_2]^+$ , para  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ;  $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  (76). En cambio, no se ha logrado preparar el compuesto análogo para  $\text{R} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , ya que en este caso la reacción conduce a la formación de  $\text{trans-}[\text{PtH}\{2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\}(\text{PEt}_3)_2]$ . Este distinto comportamiento pue-

de explicarse principalmente por el impedimento estérico creado por los grupos metilo del ligando mesitilo.

Los compuestos asimétricos  $[(\text{PEt}_3)_2\text{ArPt}(\mu_2\text{-H})\text{PtAr}'(\text{PEt}_3)_2]^+$  pueden prepararse de modo análogo y ha sido posible obtener este tipo de compuestos incluso para  $\text{Ar} = \text{Ph}$  y  $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (Mes). Este compuesto se forma inicialmente por la acción del catión  $[\text{PtPh}(\text{solv})(\text{PEt}_3)_2]^+$  sobre el compuesto trans- $[\text{PtHMes}(\text{PEt}_3)_2]$  y posteriormente evoluciona hacia la formación de los compuestos  $[(\text{PEt}_3)_2\text{PhPt}(\mu_2\text{-H})\text{PtPh}(\text{PEt}_3)_2]^+$ ,  $[\text{PtHMes}(\text{PEt}_3)_2]^+$  y  $[\text{PtMes}(\text{solv})(\text{PEt}_3)_2]^+$ . Este resultado es indicativo de la mayor fuerza del enlace Pt-H-Pt en el compuesto simétrico con grupos fenilo, respecto al compuesto asimétrico con un grupo mesitilo voluminoso.

Dada la importancia de los efectos estéreos en estas reacciones parece previsible que los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , que poseen unos ligandos voluminosos como la trifenilfosfina y los grupos fenilo sustituidos, presenten dificultades para dar lugar a la formación de compuestos dinucleares con ligandos hidruro puente.

De hecho, en la preparación de los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  mediante la acción de  $\text{AgClO}_4$  y  $\text{NaOCHO}$  sobre los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  no se ha observado en ningún caso la formación de compuestos con ligando hidruro puente, a diferencia de lo que ocurre en los compuestos análogos con trietilfosfina.

Sin embargo, se pensó que para los compuestos en los que R está menos impedido estéricamente, o sea en los que es un grupo para-sustituido, se podría lograr esta reacción empleando el formiato de sodio en relación molar 1:2 respecto del compuesto de platino.

Se ha ensayado la acción del formiato de sodio sobre una solución de trans- $[\text{Pt}(\text{MeOH})(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$  en relación molar 1:2 con objeto de obtener un compuesto con ligando hidruro puente. Sin embargo, los productos obtenidos después de un tiempo de reacción de dos horas son  $[\text{PtH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{Pt}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{MeOH})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Por otra parte, la reacción entre estos dos compuestos, preparados separadamente, no conduce

tampoco a la formación del compuesto dinuclear, ni siquiera tras un tiempo de reacción de 15 horas. En el caso en que  $R = p-C_6H_4Cl$  se obtienen idénticos resultados.

Así pues no ha sido posible la obtención de compuestos de tipo  $[(PPh_3)_2ArPt(\mu_2-H)PtAr(PPh_3)_2]^+$ , análogos a los descritos con trietilfosfina, debido al mayor volumen de la trifenilfosfina.

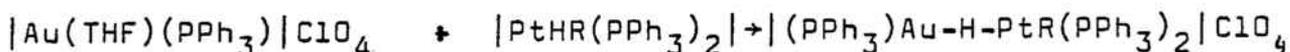
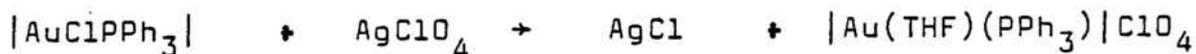
Dentro del esquema dador-aceptor de hidruro podemos considerar las reacciones entre compuestos de tipo  $trans-[PtHRL_2]$  y especies iónicas de oro de tipo  $[Au(THF)L']^+$  que conducen a la obtención de compuestos iónicos dinucleares con ligando hidruro. De este modo, H. Lehner ha preparado la serie de compuestos  $[L_2RPt(\mu_2-H)AuL']BF_4$ , para  $R = C_6Cl_5$ ,  $L = PEt_3$ ,  $L' = PEt_3$  o  $PPh_3$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $L = PEt_3$ ,  $PiPr_3$ ,  $L' = PPh_3$ ;  $R = C_6F_5$ ,  $L = PEt_3$ ,  $L' = PPh_3$ . Estos compuestos son estables en sólido, pero se descomponen en solución, siendo los más estables aquellos que poseen un grupo  $C_6Cl_5$ , y los menos estables los que poseen grupos fenilo. Los sustituyentes electroatrayentes favorecen la estabilidad de estos compuestos, ya que, de otro modo, la elevada densidad electrónica sobre el hidruro favorece la reducción del catión de oro a oro metálico, con la consiguiente descomposición del complejo (82), (132).

El compuesto  $trans-[PtH(C_6Cl_5)(PEt_3)_2]$  no es capaz de formar puentes con la agrupación  $Pt-H-Pt$  (69), a pesar de formar puentes  $Pt-H-Au$ . Esta diferencia puede justificarse por ser la especie " $AuPPh_3$ " un aceptor de hidruro mejor que las especies de platino, y también por estar menos impedida estéricamente la formación de puente con la especie de oro que con las de platino.

Los factores que influyen en la estabilidad de los compuestos con ligando hidruro son pues tanto de tipo estérico, de modo que los sustituyentes voluminosos dificultan la formación de un puente, como de tipo electrónico, de modo que los sustituyentes atrayentes de electrones confieren una mayor estabilidad.

En este trabajo, hemos estudiado la reacción entre los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  y el compuesto  $[\text{Au}(\text{THF})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ . Los compuestos con ligando hidruro terminal son tales que  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  y  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; estos grupos se han escogido con objeto de comparar los resultados obtenidos en el caso de que  $\text{R}$  posea 2,1, o ningún átomo de cloro en las posiciones orto.

El compuesto  $[\text{Au}(\text{THF})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  se preparó mediante la reacción de  $[\text{AuClPPh}_3]$  con  $\text{AgClO}_4$  en tetrahidrofurano; una vez filtrado el  $\text{AgCl}$  formado, la solución obtenida se añade a  $-40^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno, a una disolución de  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en tetrahidrofurano. Después de 45-60 minutos de reacción, la solución se concentra, se añade éter y precipitan los compuestos con ligando hidruro puente. El proceso puede representarse:



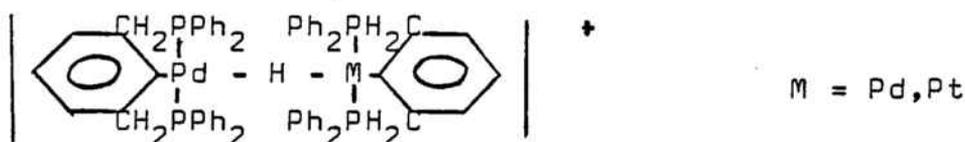
Los compuestos obtenidos son sólidos blancos que son estables en estado sólido e incluso pueden filtrarse al aire. Sin embargo, sus soluciones a temperatura ambiente se oscurecen gradualmente precipitando oro metálico, con descomposición del producto.

Se pensó también en obtener compuestos con la agrupación  $\text{Pt}-\text{H}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) mediante una reacción similar a la que permite obtener los compuestos  $[(\text{PPh}_3)\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ .

Los hidruros mononucleares de níquel y paladio son considerablemente menos estables que los análogos de platino. Así, solo se conocen compuestos de tipo  $[\text{NiHRL}_2]$  para  $\text{L} = \text{PCy}_3$ , que es una fosfina muy voluminosa (55). En cuanto a los de paladio, el compuesto  $[\text{PdH}(2,6\text{-bis}\{(\text{difenilfosfina})\text{metil}\}\text{fenil})]$  descompone en solución a diferencia del compuesto análogo de platino, más estable. También resulta ser estable el compuesto  $[\text{PdH}(2,6\text{-bis}\{\text{di-terbutilfosfina}\}\text{metil})\text{fenil}]$  debido al mayor

volumen de los grupos ter-butilo (81).

Los compuestos de paladio con ligando hidruro puente de tipo:



resultan ser más estables que los correspondientes compuestos mononucleares de paladio.

Por este motivo, se ha pensado ensayar la reacción entre compuestos de tipo  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  y especies catiónicas de níquel o paladio, de modo que la reacción entre un dador y un aceptor de hidruro conduzca a la formación de compuestos que contengan la agrupación  $\text{Pt-H-Ni}$  o  $\text{Pt-H-Pd}$ , y cuya estabilidad será presumiblemente mayor que la de los hidruros mononucleares de Pd o Ni.

Se ha ensayado la reacción entre  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) y  $[\text{M}(\text{ClO}_4)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]^+$ . Este compuesto se preparó "in situ" por la reacción de  $[\text{MCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd}$ ) con  $\text{AgClO}_4$  en benceno. Una vez filtrado sobre Celita el  $\text{AgCl}$  formado, la solución bencénica obtenida se añadió a temperatura ambiente sobre una solución bencénica de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ . La mezcla de reacción se agitó durante varias horas a temperatura ambiente. Sin embargo, se han recuperado los productos iniciales y no se ha logrado la formación del compuesto con ligando hidruro puente.

Los resultados obtenidos indican que si bien no ha sido posible la obtención de compuestos con agrupaciones  $\text{Pt-H-M}$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd o Pt}$ ), los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se comportan como dadores de hidruro frente al  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{THF})]^+$ . Este diferente comportamiento puede justificarse principalmente en base a efectos estéreos.

Para los compuestos análogos con  $\text{PEt}_3$ , L.M. Venanzi y colaboradores deducen que la tendencia a la formación de puentes  $\text{Pt-H-Pt}$  disminuye según el orden:  $\text{R} = \text{Ph} > \text{C}_6\text{F}_5 > \text{C}_6\text{Cl}_5$ , lo que

sugiere que los sustituyentes electroatrayentes provocan una disminución en el carácter dador de hidruro del compuesto trans- $[\text{PtHR}(\text{PEt}_3)_2]$ . Por otra parte, el compuesto  $[\text{PtH}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  muestra poca tendencia a la formación de puentes a pesar del carácter dador de electrones del grupo mesitilo y debido a los impedimentos estéreos de este grupo. Por lo tanto, los factores estéreos y electrónicos son ambos importantes y en este sentido la sustitución de  $\text{PEt}_3$  por una fosfina más voluminosa y menos básica como la  $\text{PPh}_3$  dificulta la reacción.

Por otra parte, las agrupaciones Pt-H-Au parecen estar estabilizadas por ligandos electroatrayentes, como hemos comentado previamente, y en este sentido la sustitución del ligando  $\text{PEt}_3$  por  $\text{PPh}_3$  puede suponer una mayor estabilidad de estas agrupaciones, las cuales no están excesivamente afectadas por el volumen de los sustituyentes.

L.M. Venanzi y colaboradores relacionan los valores de  $\delta(\text{H})$  de los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PEt}_3)_2]$  con el carácter dador de hidruro de estos compuestos, de modo que un desplazamiento a campo más alto que -8 ppm está asociado con una mayor dificultad en la formación de puentes. Esta observación es difícilmente extrapolable a los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ya que los valores de  $\delta(\text{H})$  son sensibles a la naturaleza de la fosfina.

Los resultados obtenidos para los análisis elementales y las temperaturas de descomposición de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  se muestran en la tabla XV.

Los espectros infrarrojos de estos compuestos muestran la presencia de las bandas debidas a la trifenilfosfina y al correspondiente grupo R coordinados. Puede observarse la mayor intensidad de las bandas debidas a la trifenilfosfina frente a las debidas al grupo R respecto a sus intensidades relativas en los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ . Se observa además la presencia de las bandas debidas al anión perclorato, estas son una banda muy ancha e intensa a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y una banda de intensidad media

TABLA XV  
DATOS ANALITICOS

Compuestos | (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(μ<sub>2</sub>-H)PtR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> | 4-

<u>R</u>	<u>Ta desc. (°C)</u>	<u>Análisis elementales</u>		<u>%Cl exp(calc)</u>
		<u>%C exp(calc)</u>	<u>%H exp(calc)</u>	
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	150	46,9(47,14)	3,3(3,03)	11,7(11,59)
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	110	50,5(50,56)	4,0(3,46)	5,2(4,97)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	105	50,9(51,81)	3,7(3,62)	2,3(2,55)

a  $620\text{ cm}^{-1}$  (133) .No aparece banda alguna atribuible al ligando hidruro, lo cual está de acuerdo con lo observado para los compuestos que poseen ligando hidruro puente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de estos compuestos, realizados en  $\text{CHCl}_3$  a temperatura ambiente, muestran una señal centrada a  $-2\text{ ppm}$  aproximadamente que se asigna a la resonancia del hidruro puente. Este se acopla con los dos átomos de fósforo equivalentes unidos al platino, con el átomo de fósforo unido al oro y con el núcleo  $^{195}\text{Pt}$ . Por tanto, la señal obtenida aparece en forma de doblete de tripletes, acompañados de los correspondientes satélites de platino.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de estos compuestos se han realizado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura de  $213\text{ K}$ , dado que estos compuestos no son estables en disolución a temperatura ambiente. En estos espectros aparecen dos grupos de señales, un pseudo-triplete debido al átomo de fósforo unido al oro y un pseudo-triplete debido a los dos átomos de fósforo unidos al platino, ya que todos ellos se acoplan con el  $^{195}\text{Pt}$ .

Los valores hallados para los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento en los espectros RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  se indican en la tabla XVI y concuerdan bien con los descritos en la bibliografía para compuestos análogos (82), (132)

La estructura de ambos tipos de espectros está de acuerdo con el carácter dinuclear de estos compuestos y con la disposición trans de las fosfinas en torno al átomo de platino.

No ha sido posible obtener cristales adecuados para la determinación de la estructura cristalina, sin embargo, de acuerdo con los datos estructurales hallados para compuestos con agrupaciones  $\text{M-H-M}'$  es previsible que la agrupación  $\text{Pt-H-Au}$  sea angular y que exista una cierta interacción entre ambos núcleos metálicos:

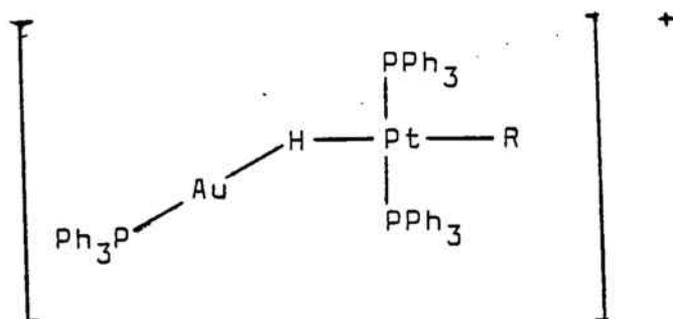


TABLA XVI

DATOS ESPECTROSCOPICOS

Compuestos  $(\text{PPh}_3)_3\text{Au}(\text{Hz-H})\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4-$

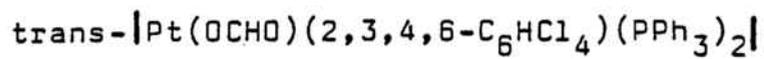
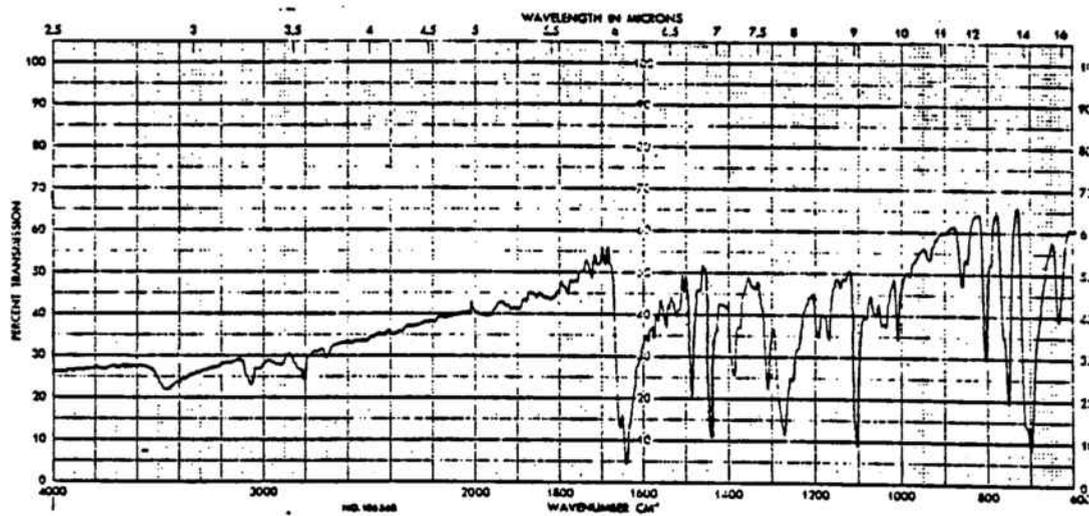
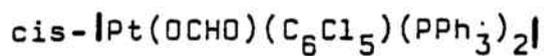
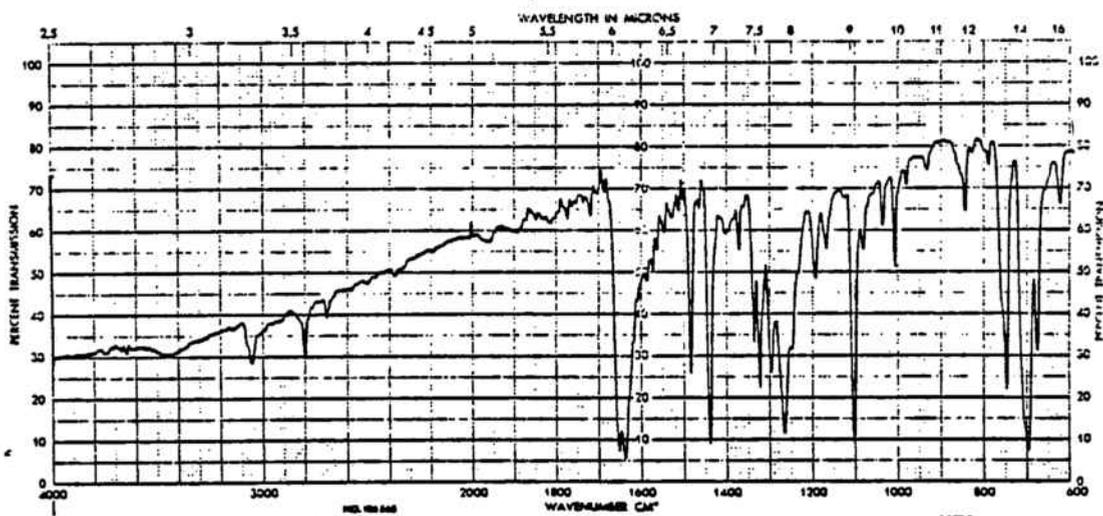
<u>R</u>	$\frac{\delta(\text{P}_a)}{\text{ppm}}$	$\frac{{}^1\text{J}(\text{P}_a-\text{Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{P}_b)}{\text{ppm}}$	$\frac{{}^3\text{J}(\text{P}_b-\text{Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{H})}{\text{ppm}}$ (hidruuro)	$\frac{{}^1\text{J}(\text{H}-\text{Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{{}^2\text{J}(\text{H}-\text{P}_a)}{\text{Hz}}$	$\frac{{}^2\text{J}(\text{H}-\text{P}_b)}{\text{Hz}}$
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	-125,6	2574	-100,0	240	-3,8	538	11,0	77,0
$2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	-122,6	2648	-100,0	212	-2,7	505	10,5	84,0
$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	-120,1	2698	-100,5	199	-1,8	487	10,0	89,5

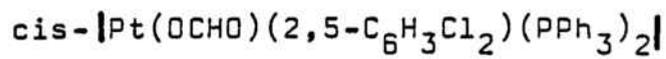
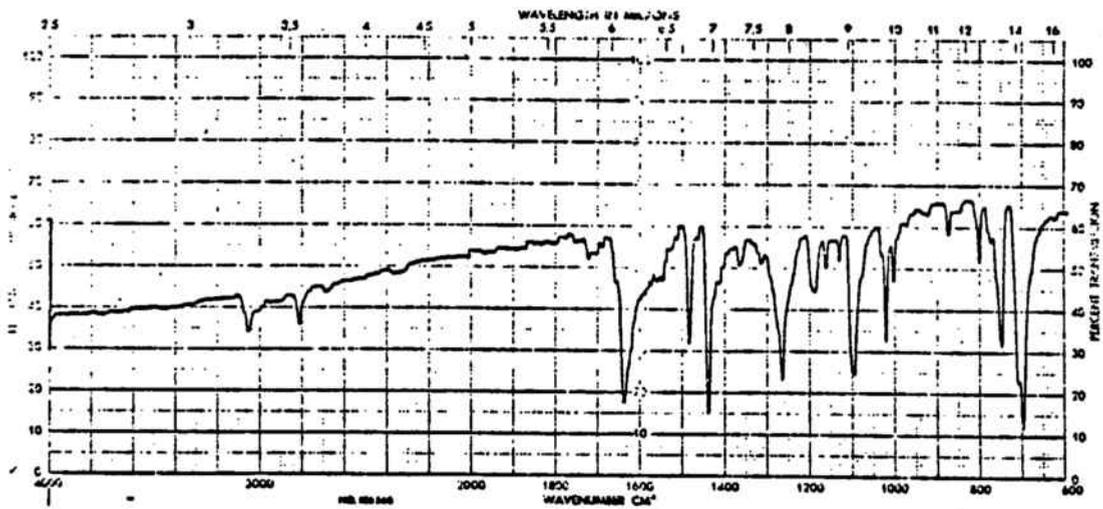
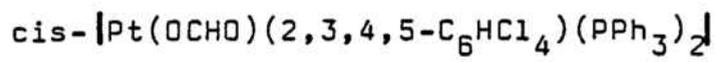
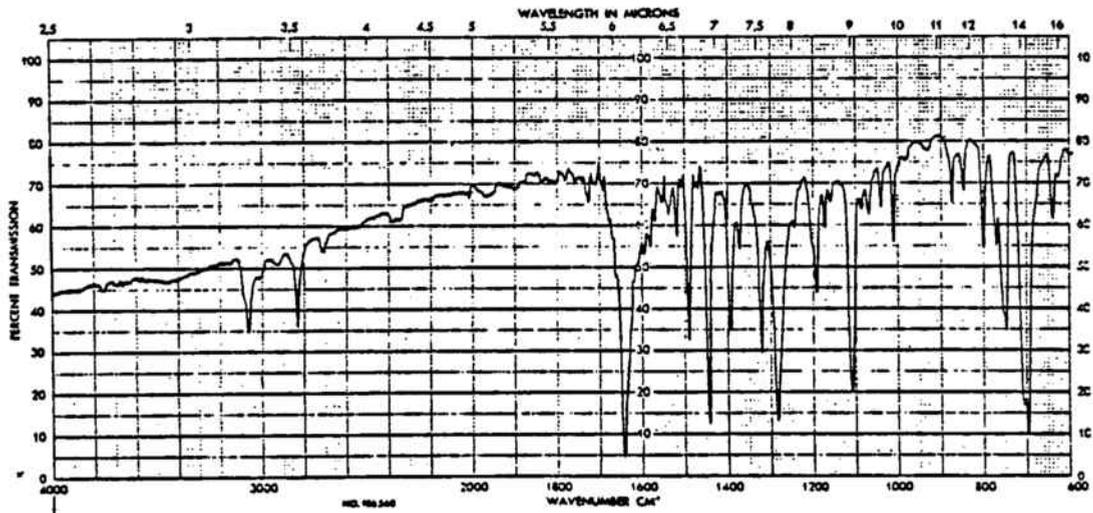
$\text{P}_a = \text{P}$  unido al Pt -  $\text{P}_b = \text{P}$  unido al Au

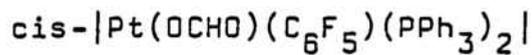
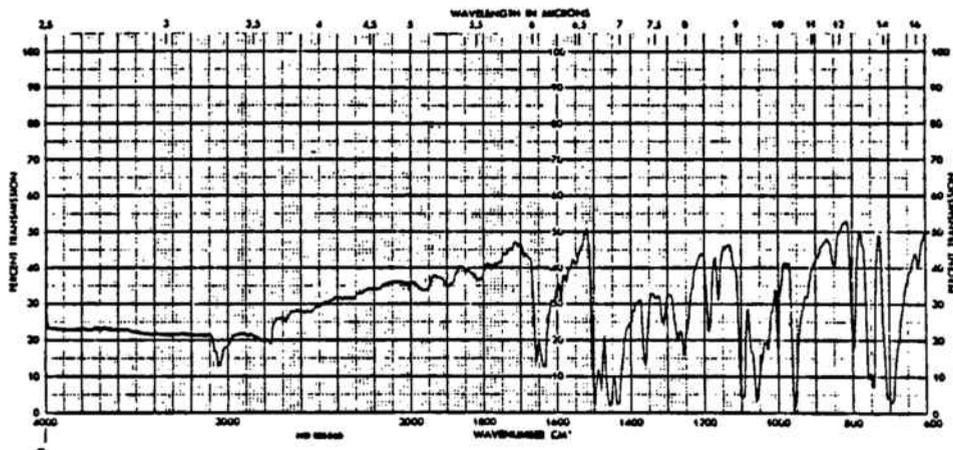
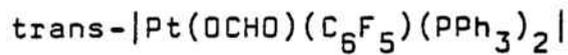
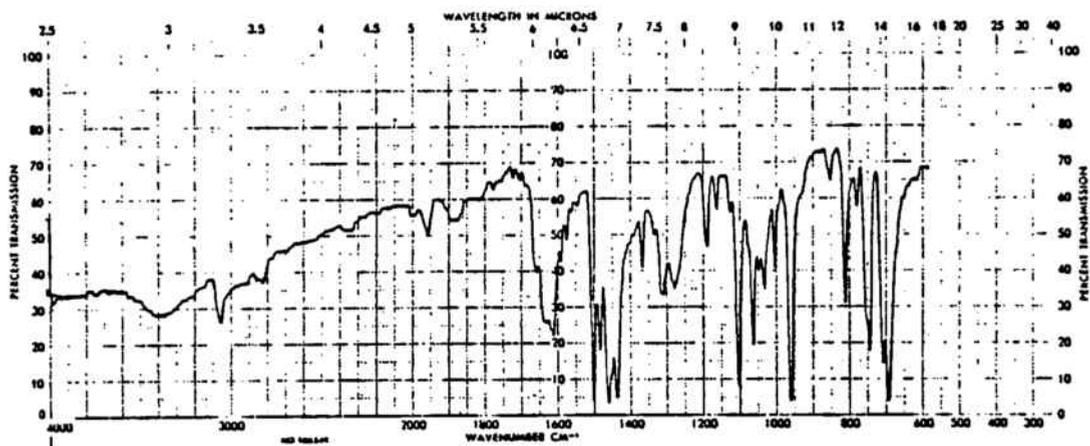
RMN  $^1\text{H}$  : disolvente  $\text{CDCl}_3$ , referencia TMS - RMN  $^{31}\text{P}$  : disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , referencia  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,

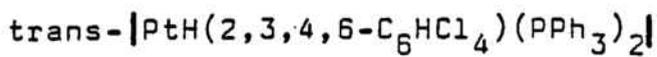
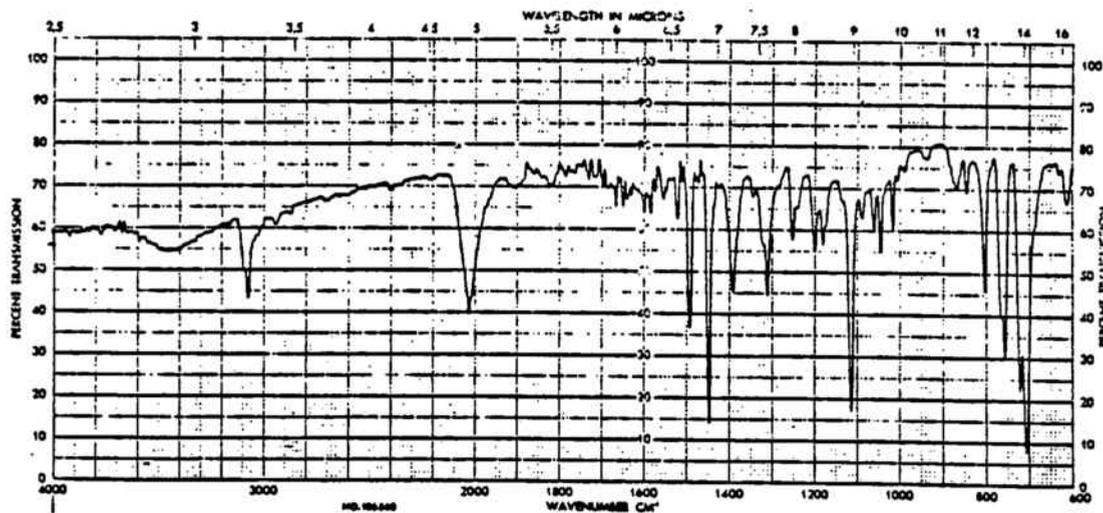
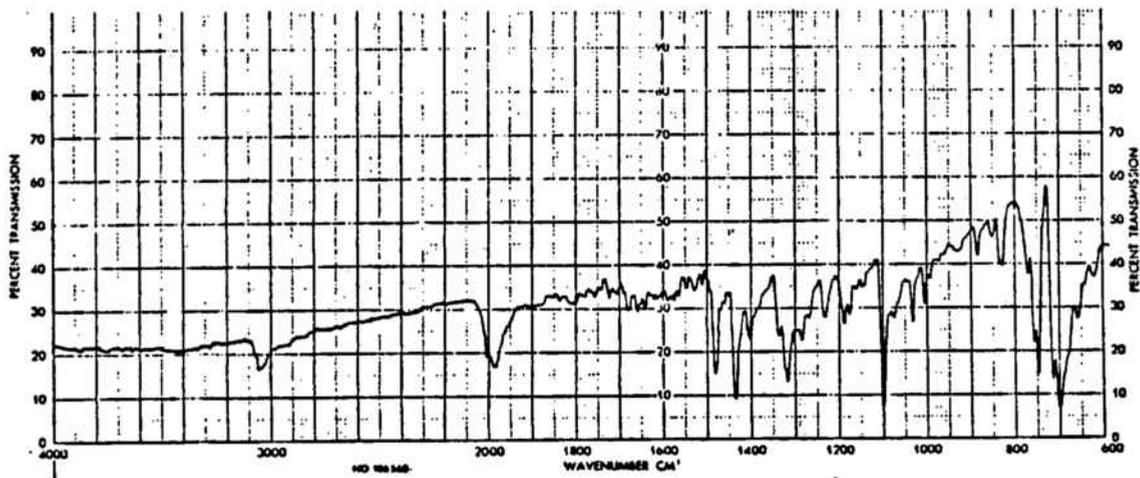
$T_a = 213 \text{ K}$ .

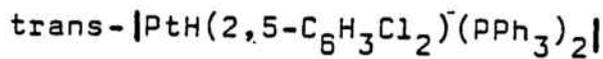
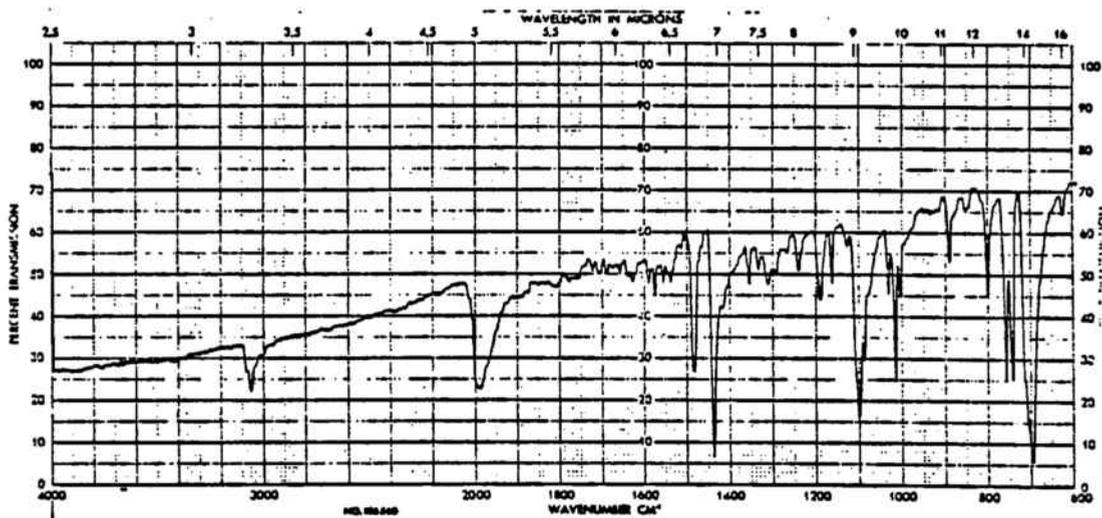
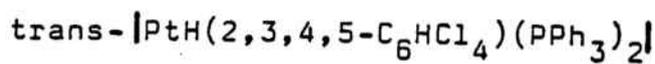
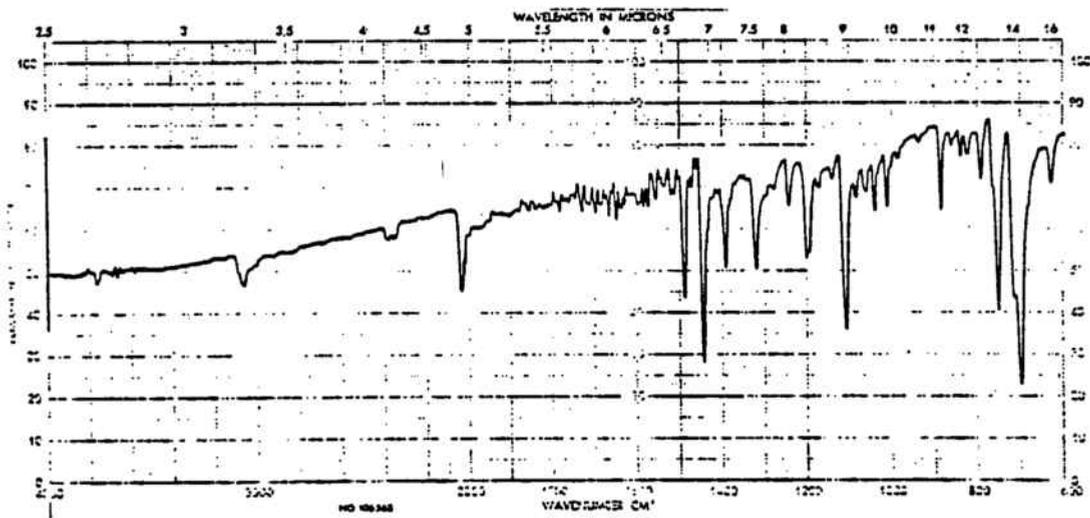
Figuras

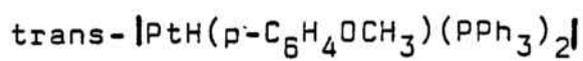
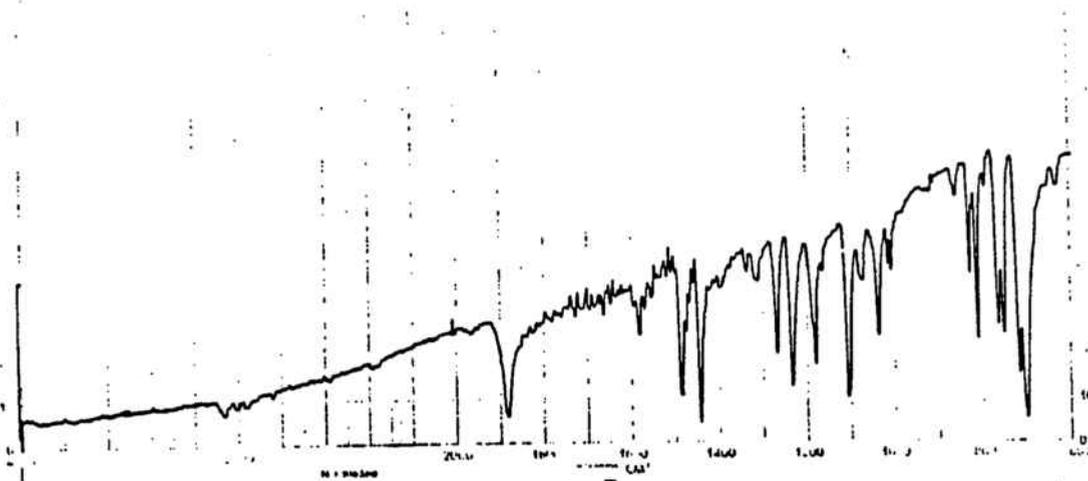
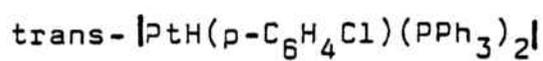
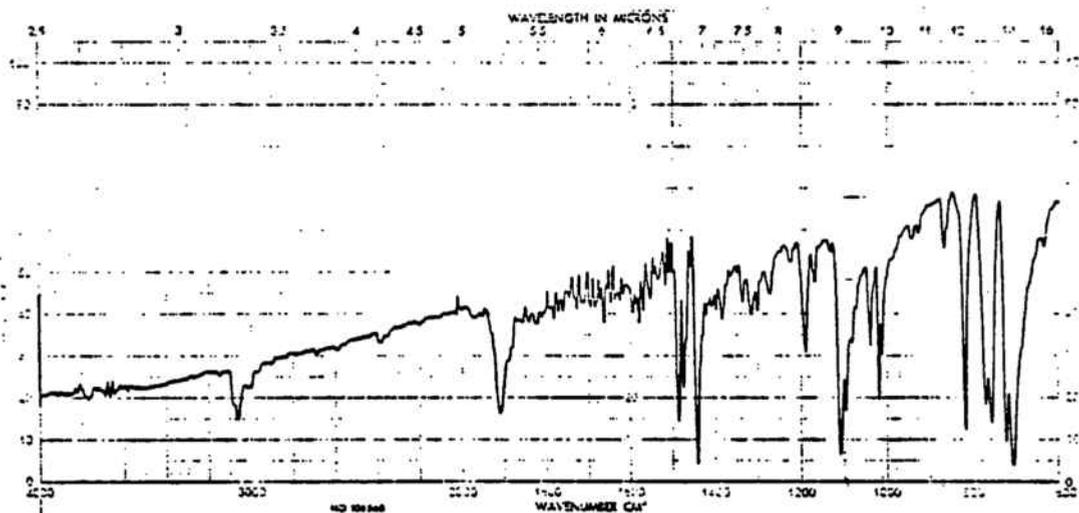


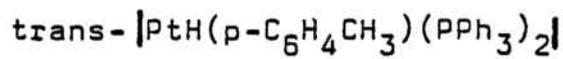
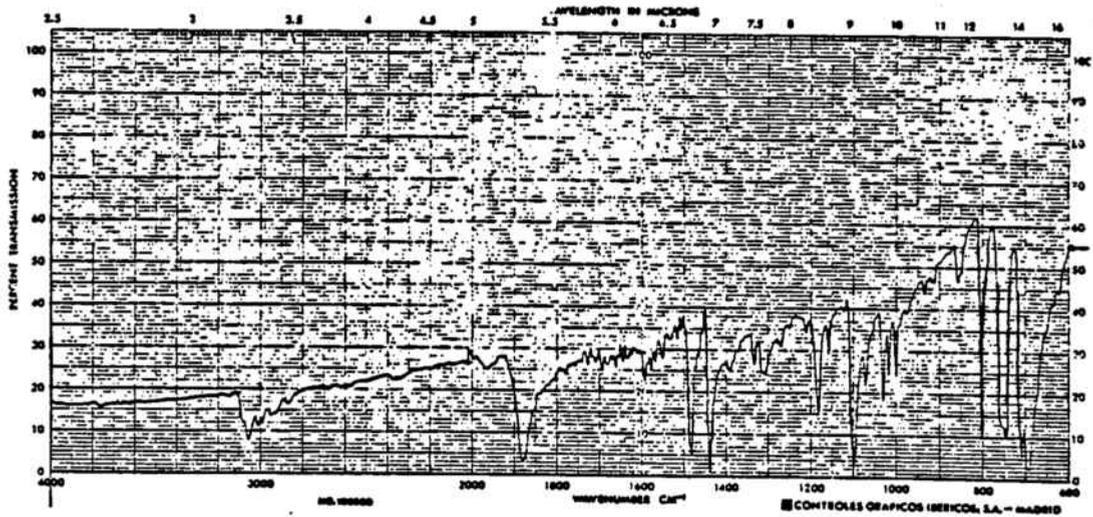
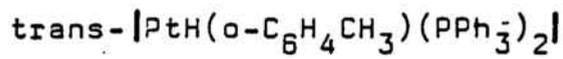
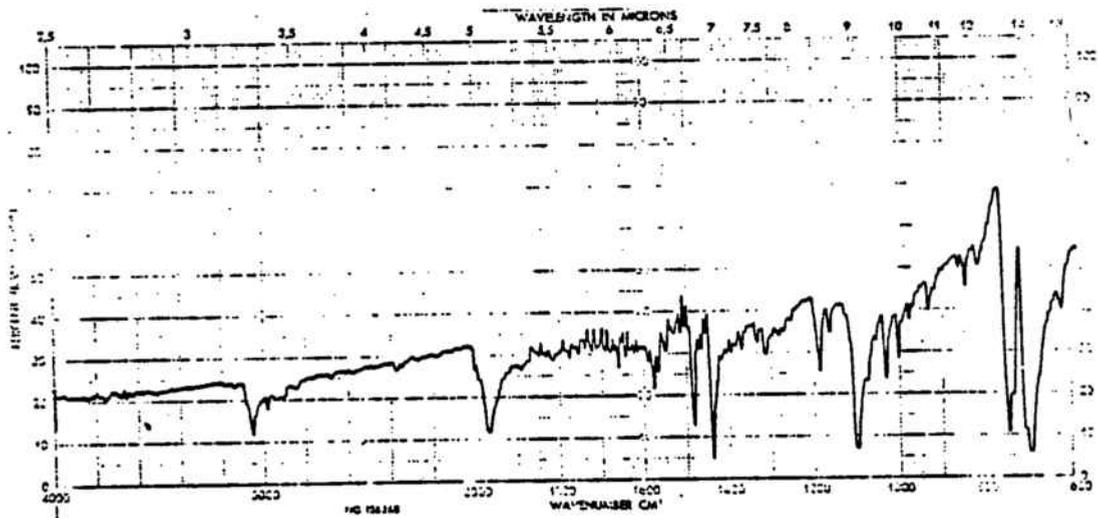


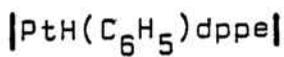
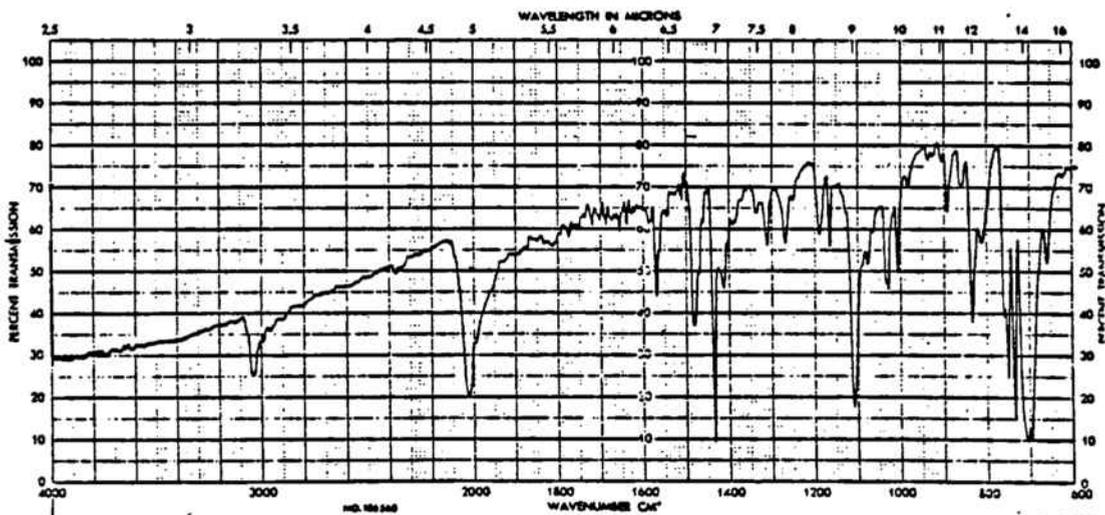
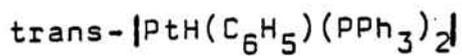
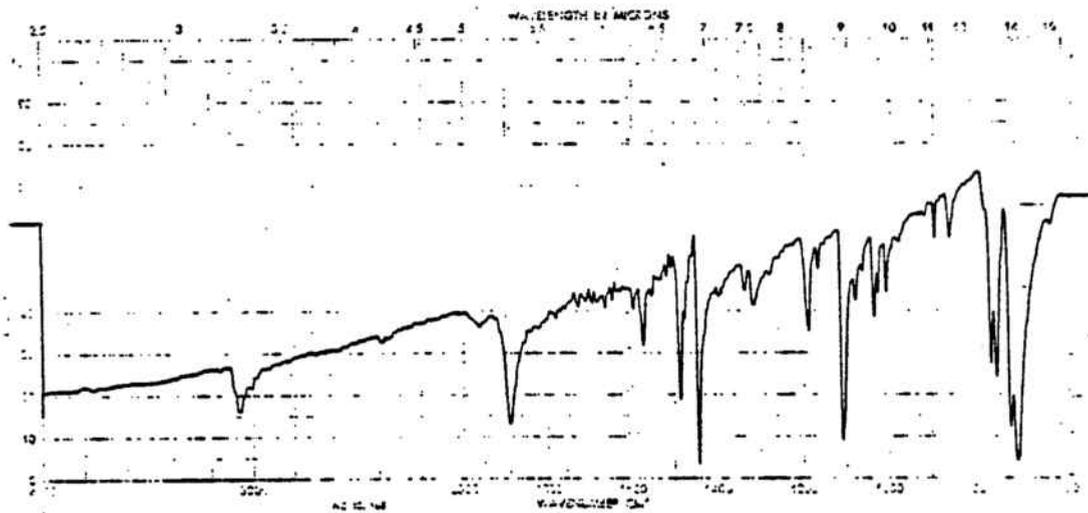


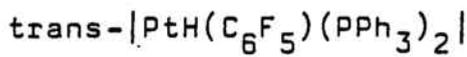
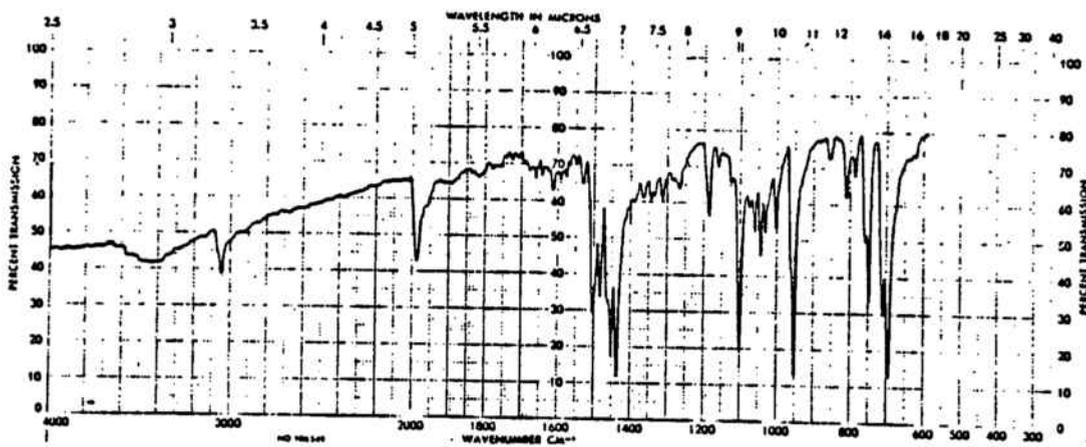
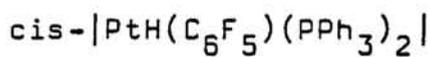
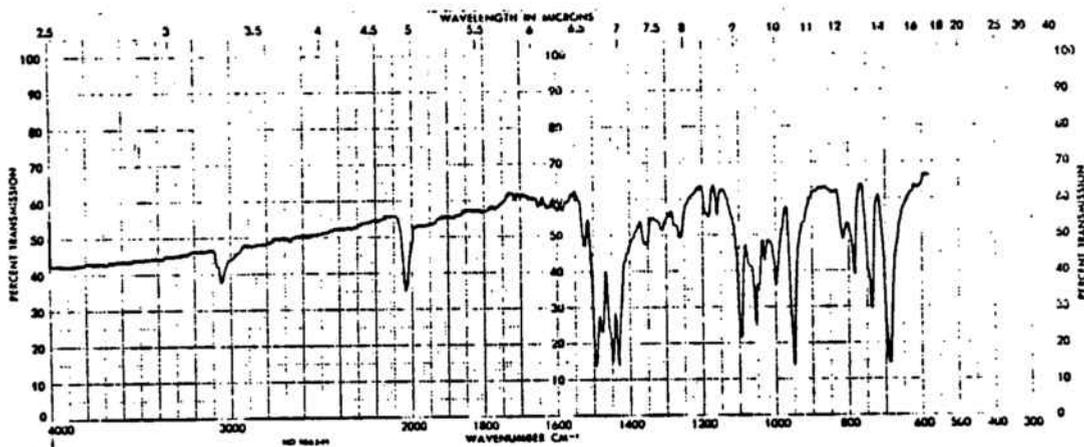


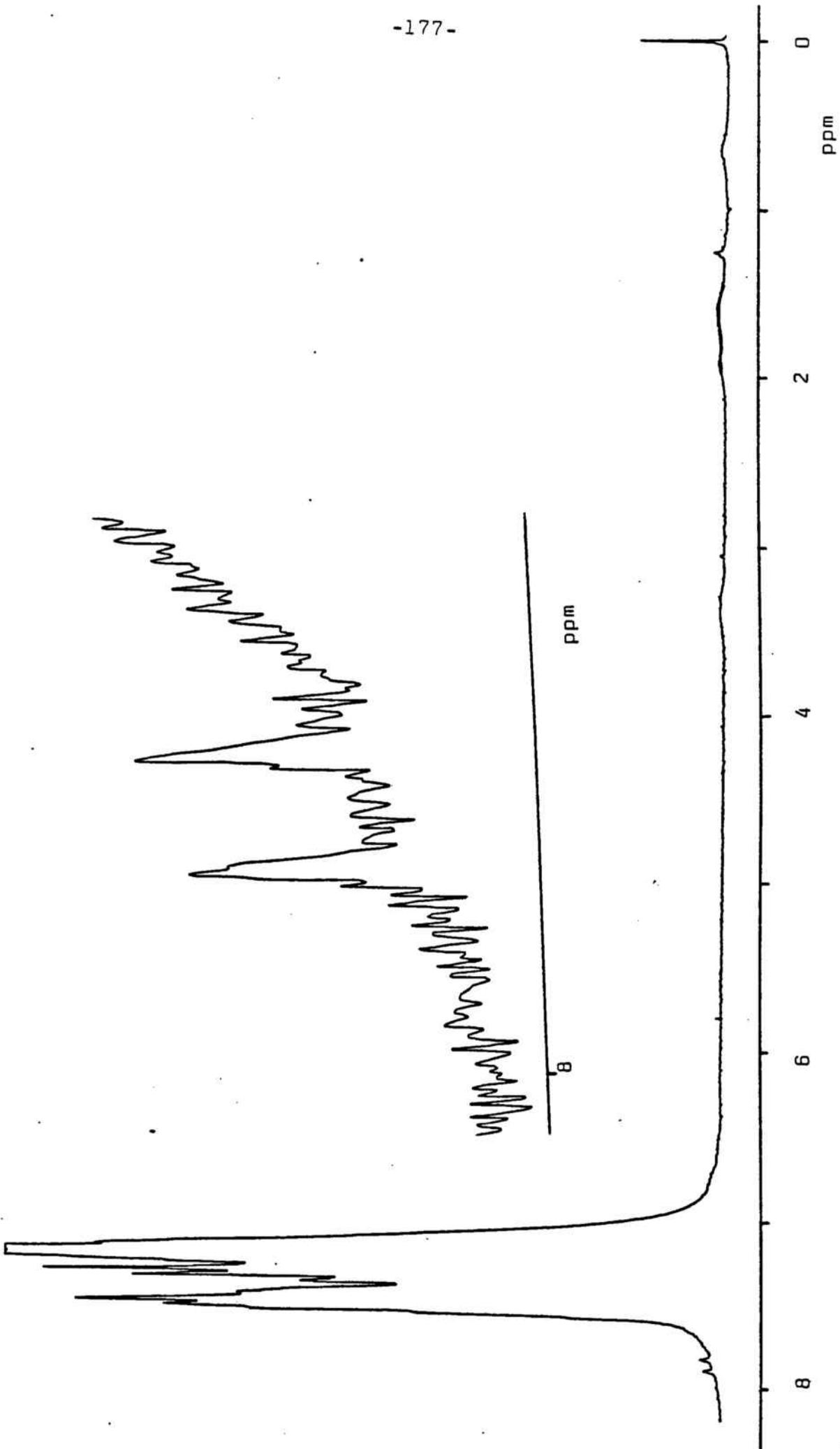




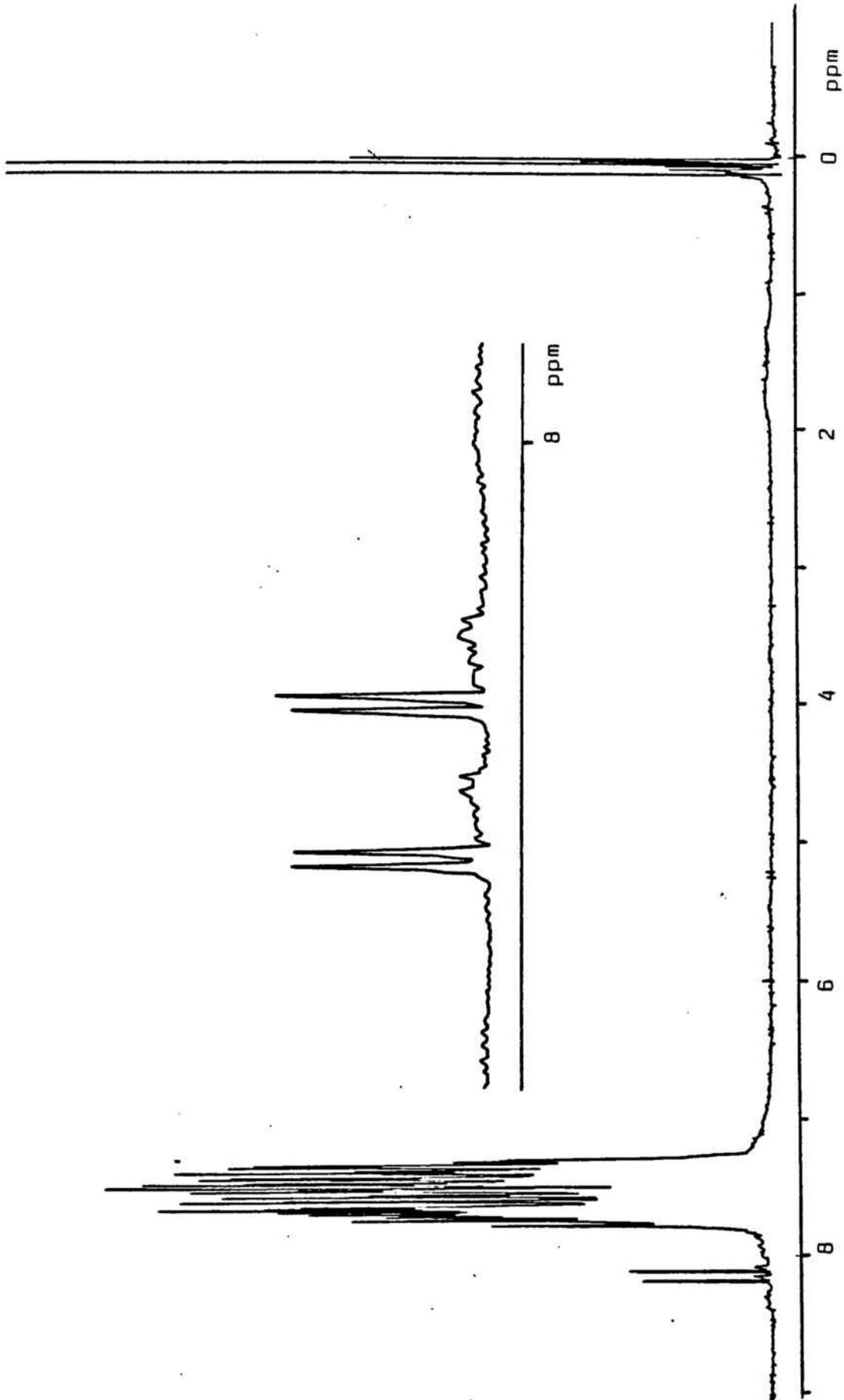




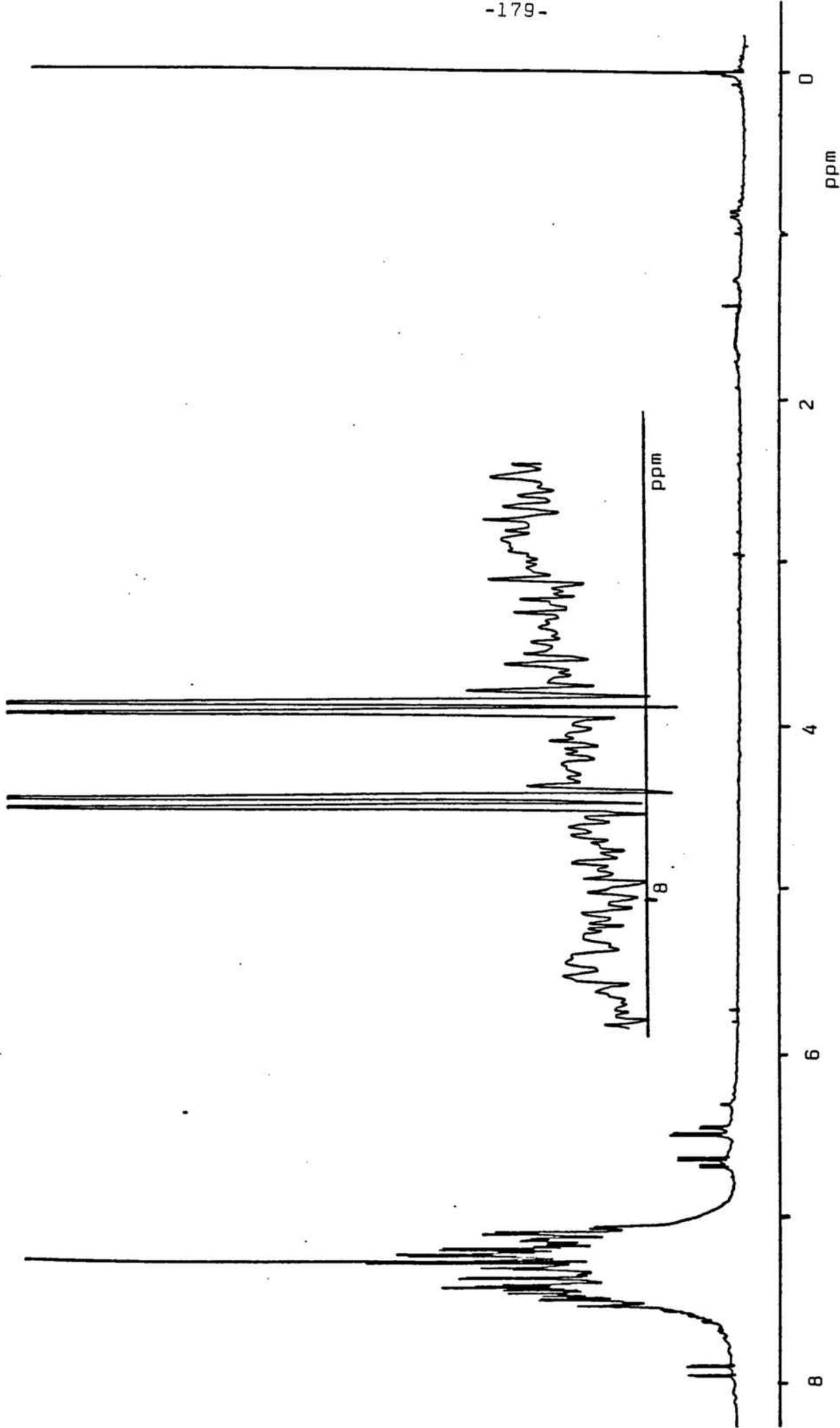




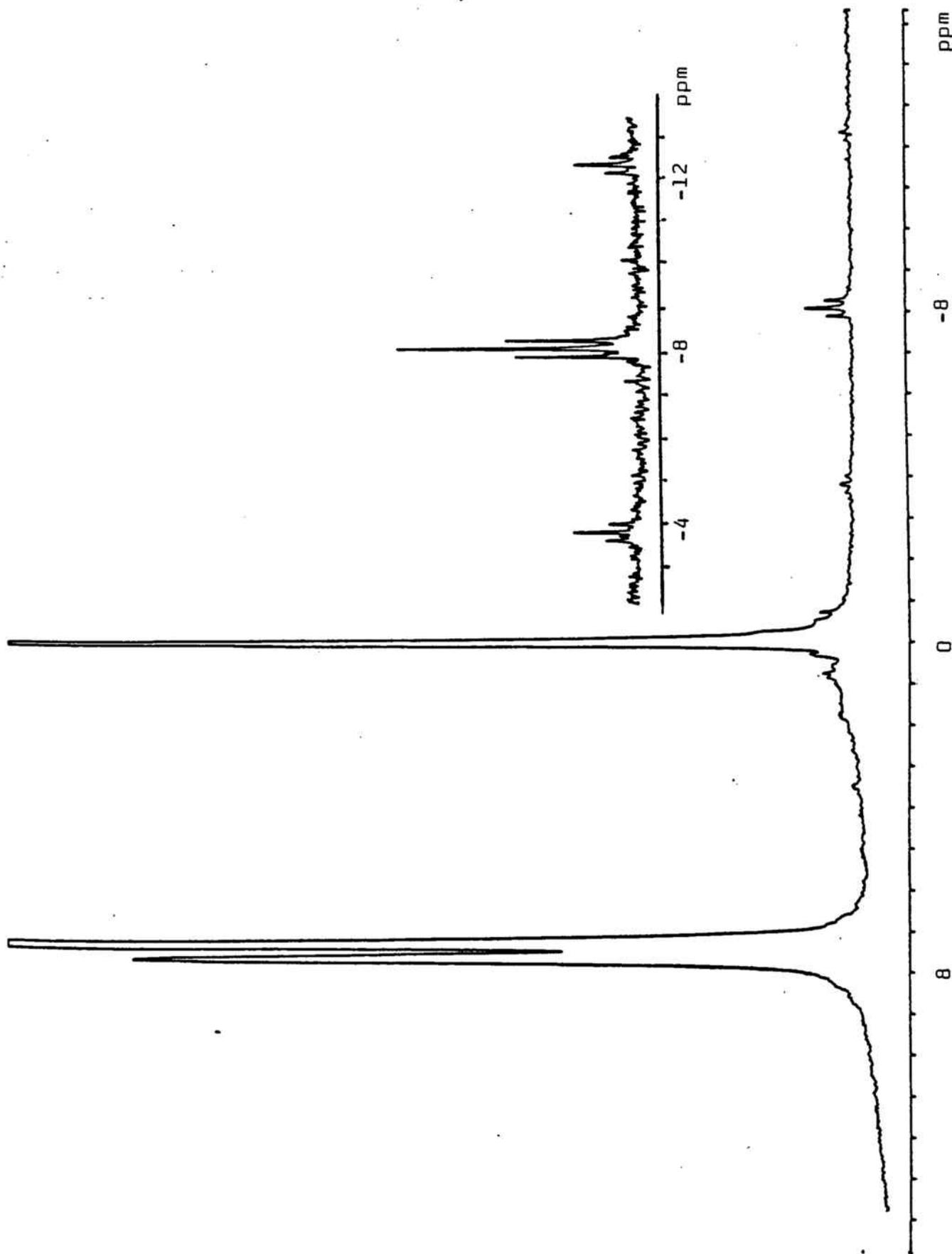
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de *cis*- $[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$



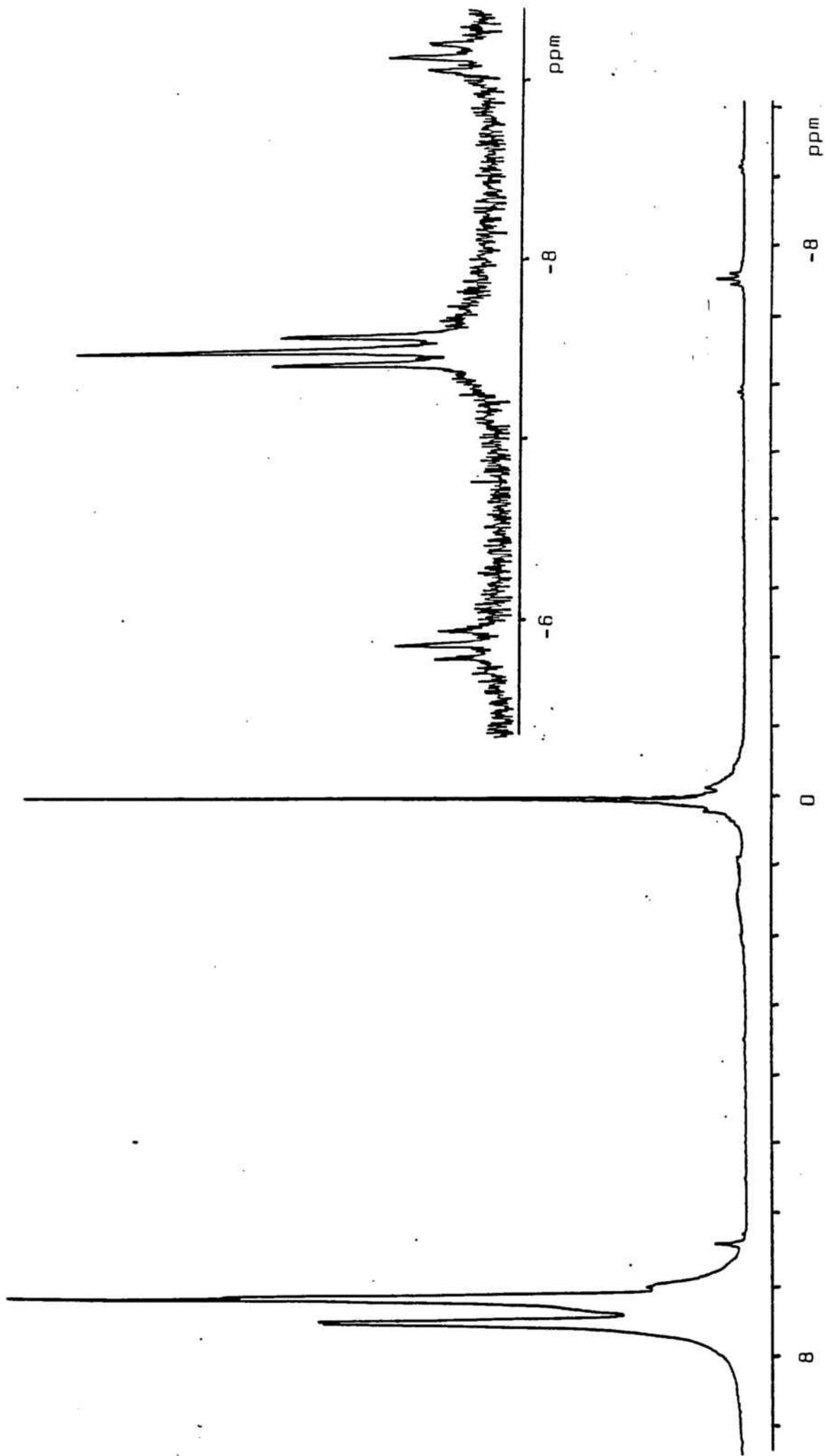
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



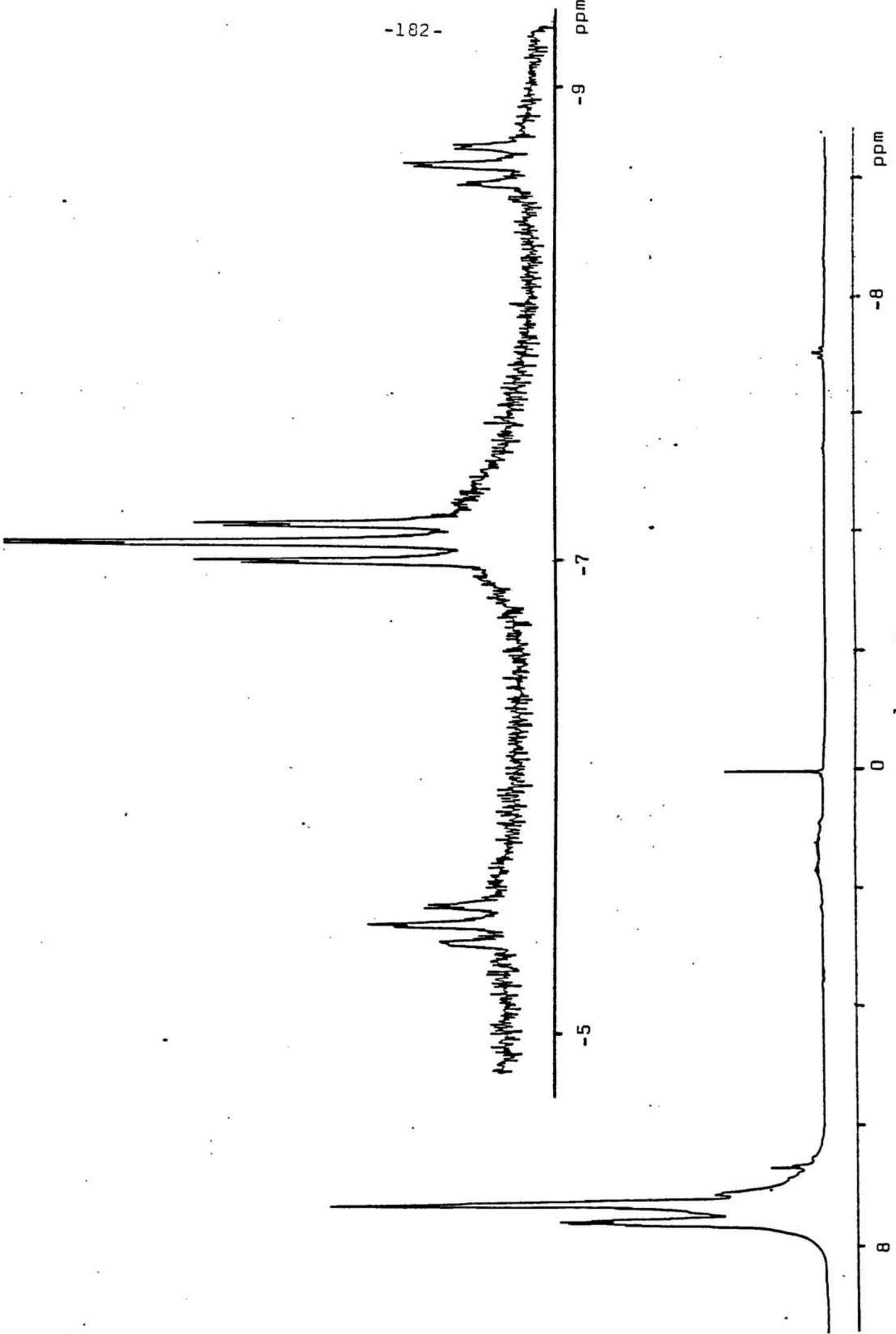
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$



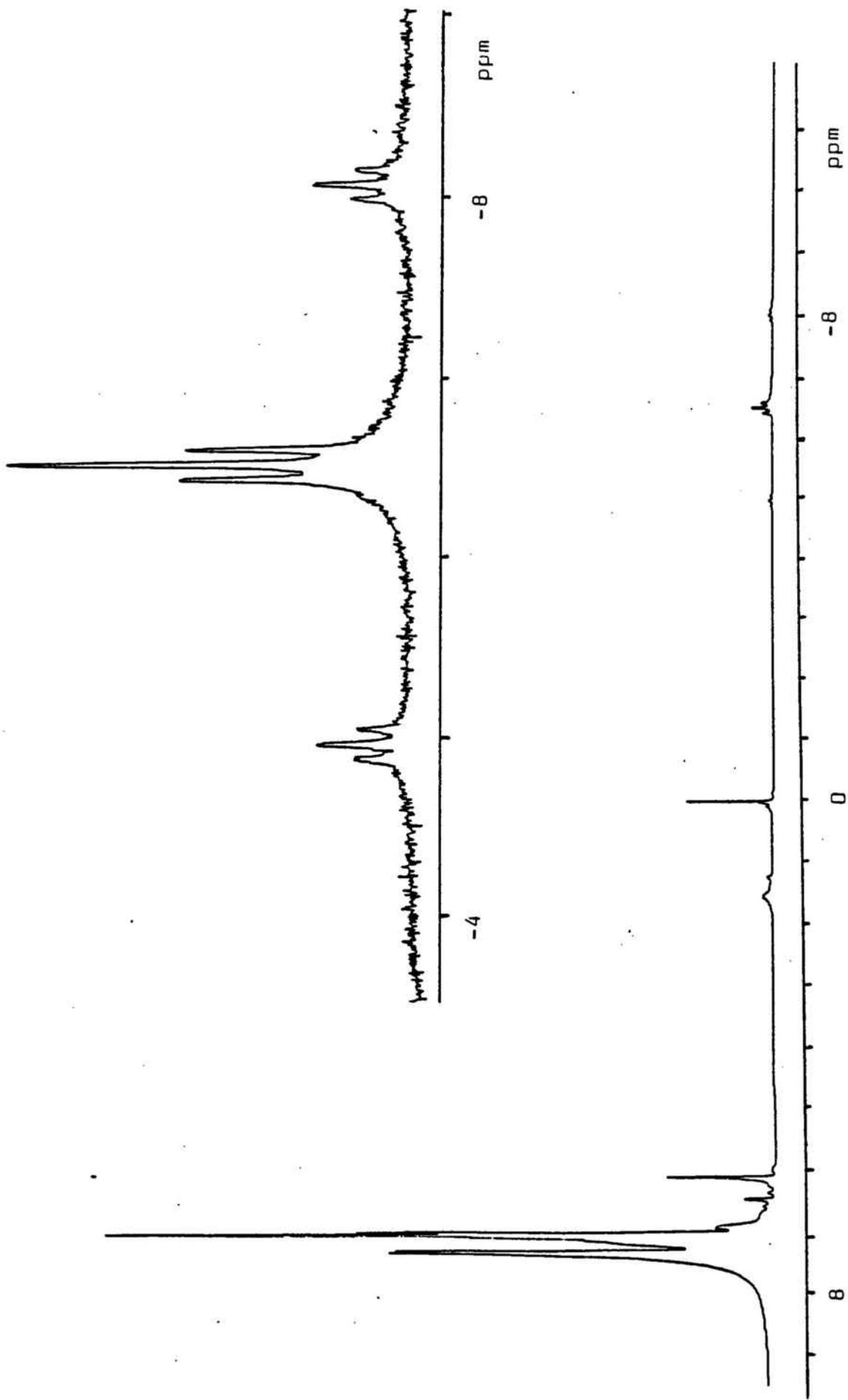
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_{15})(\text{PPh}_3)_2]$



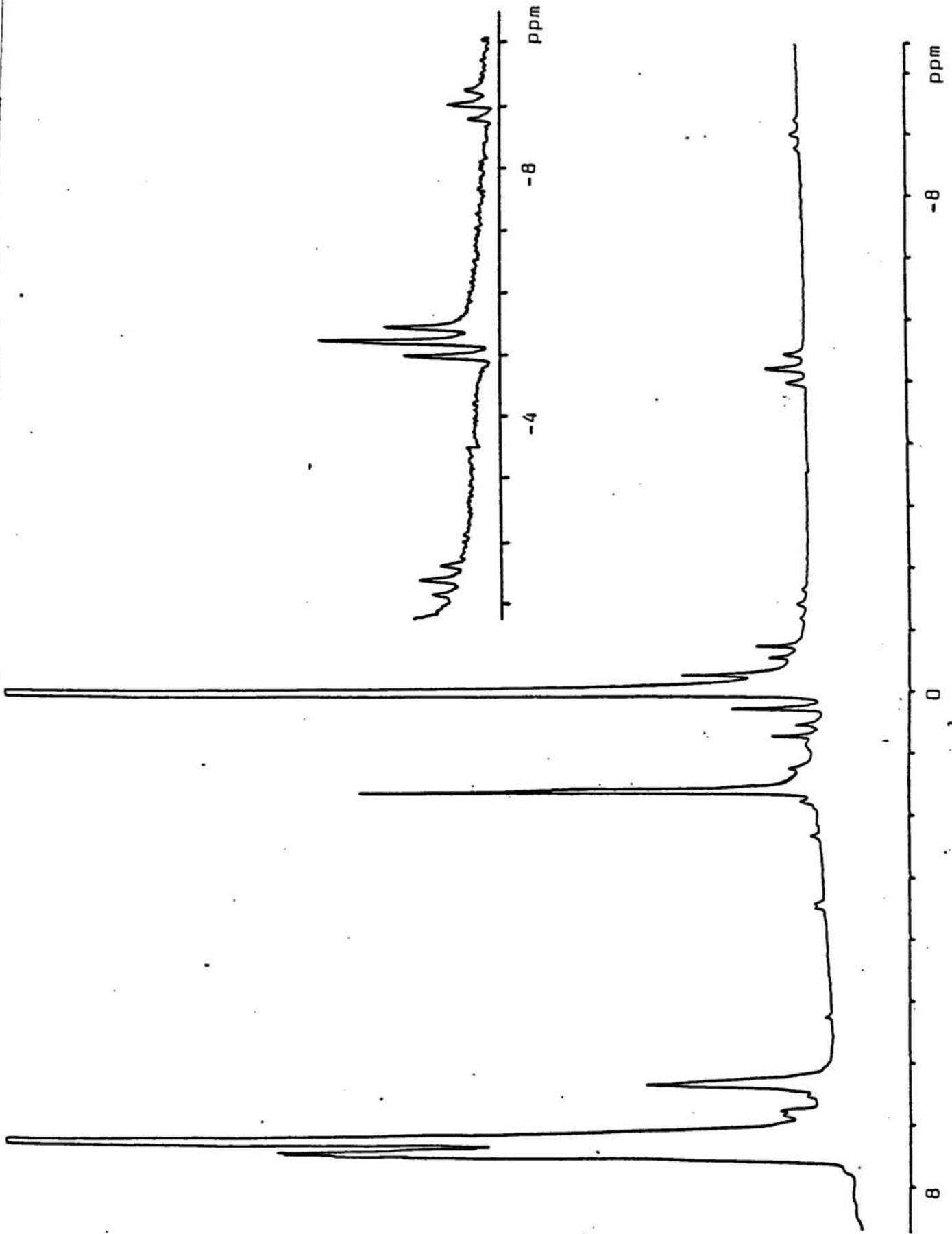
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PtH}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$



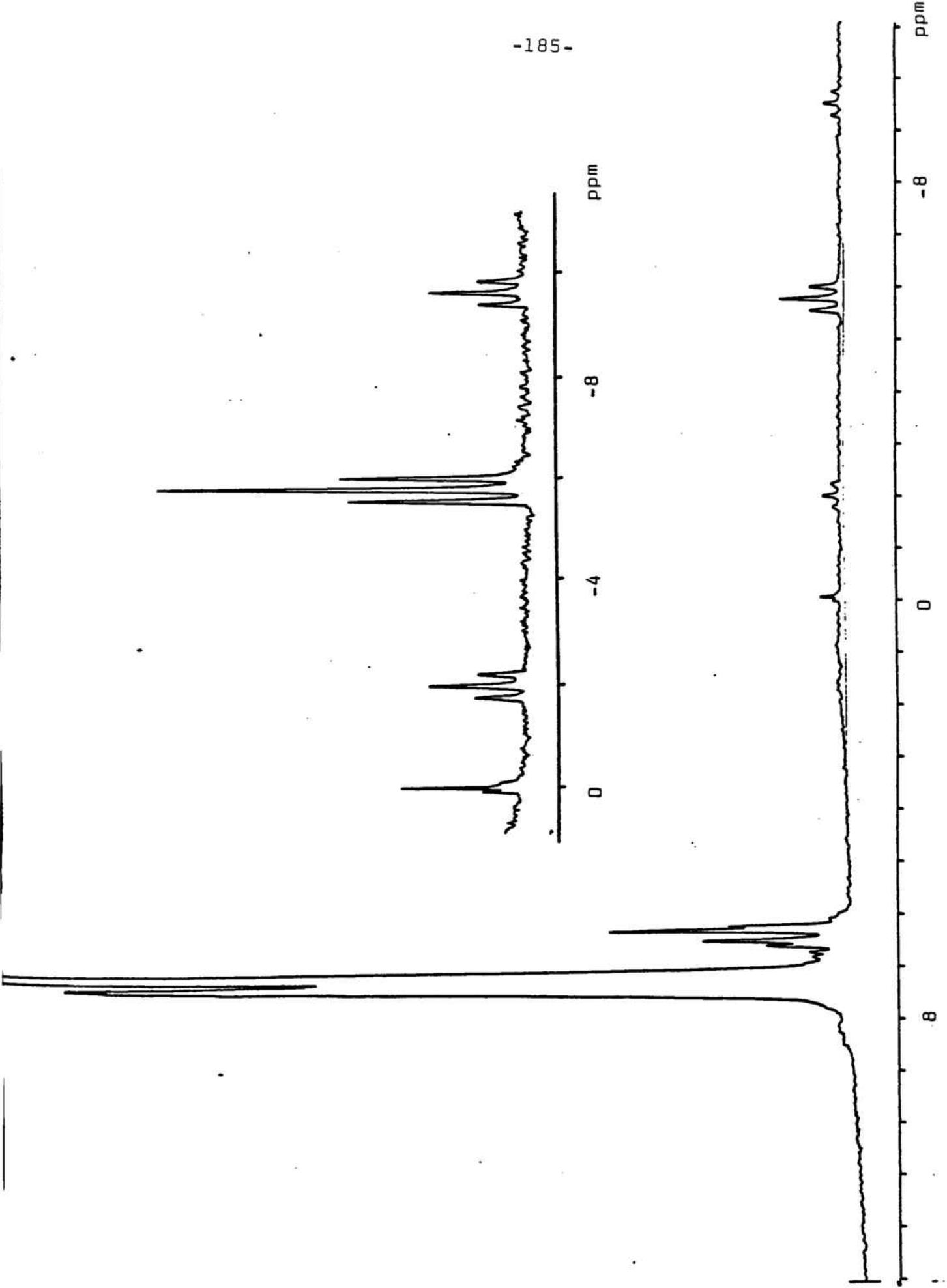
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{PtH}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



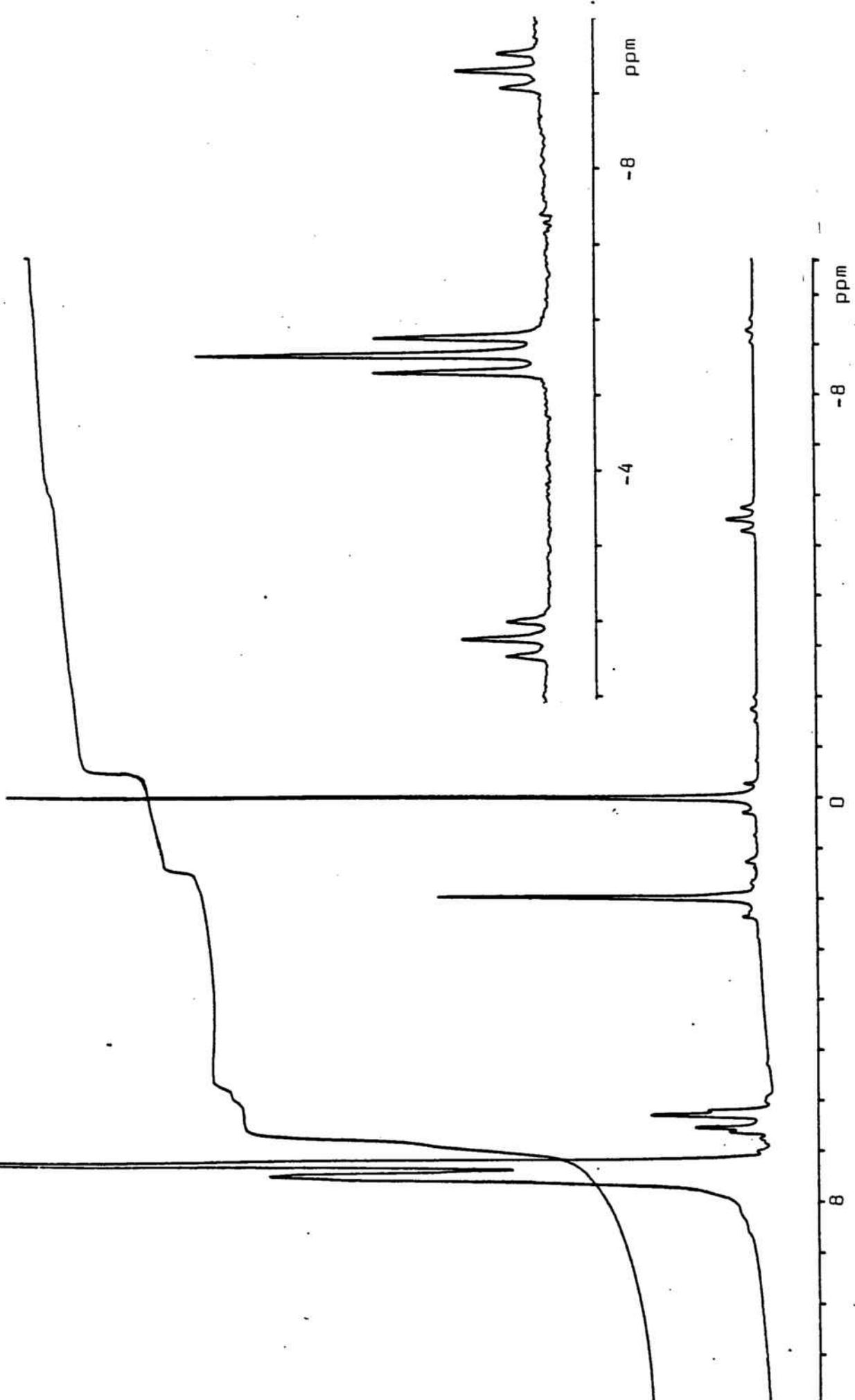
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PtH}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2$



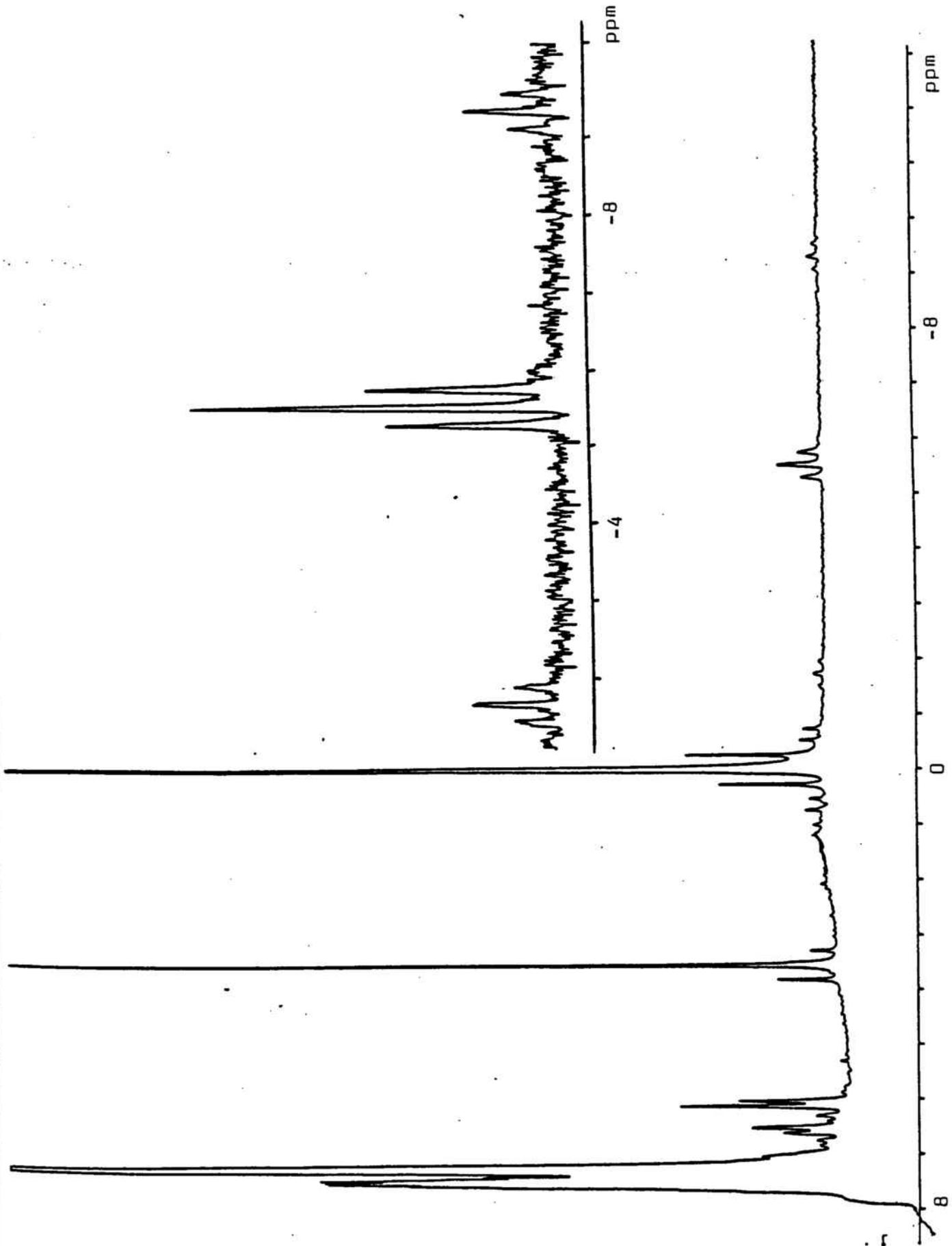
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PtH}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$



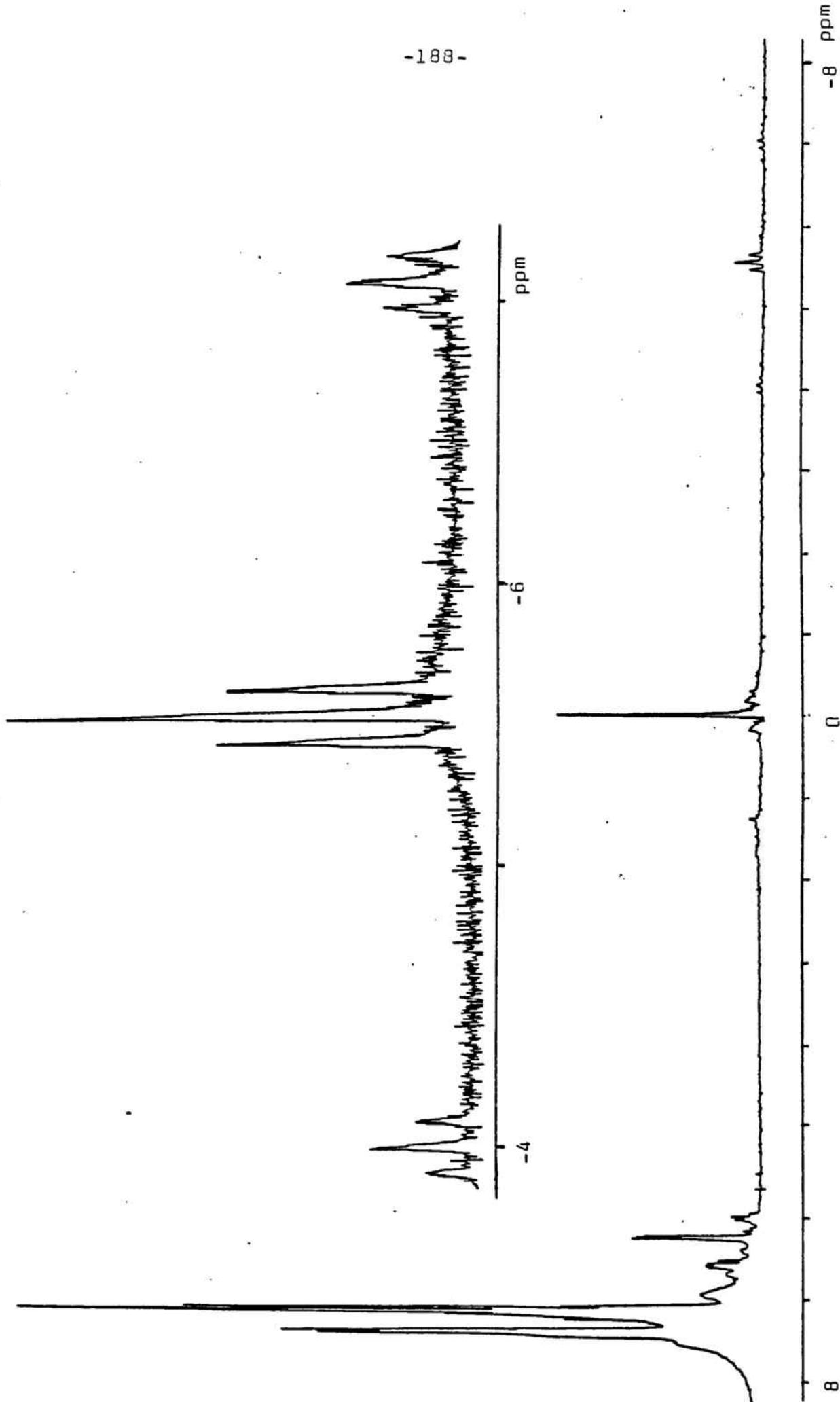
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de trans-[PtH(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



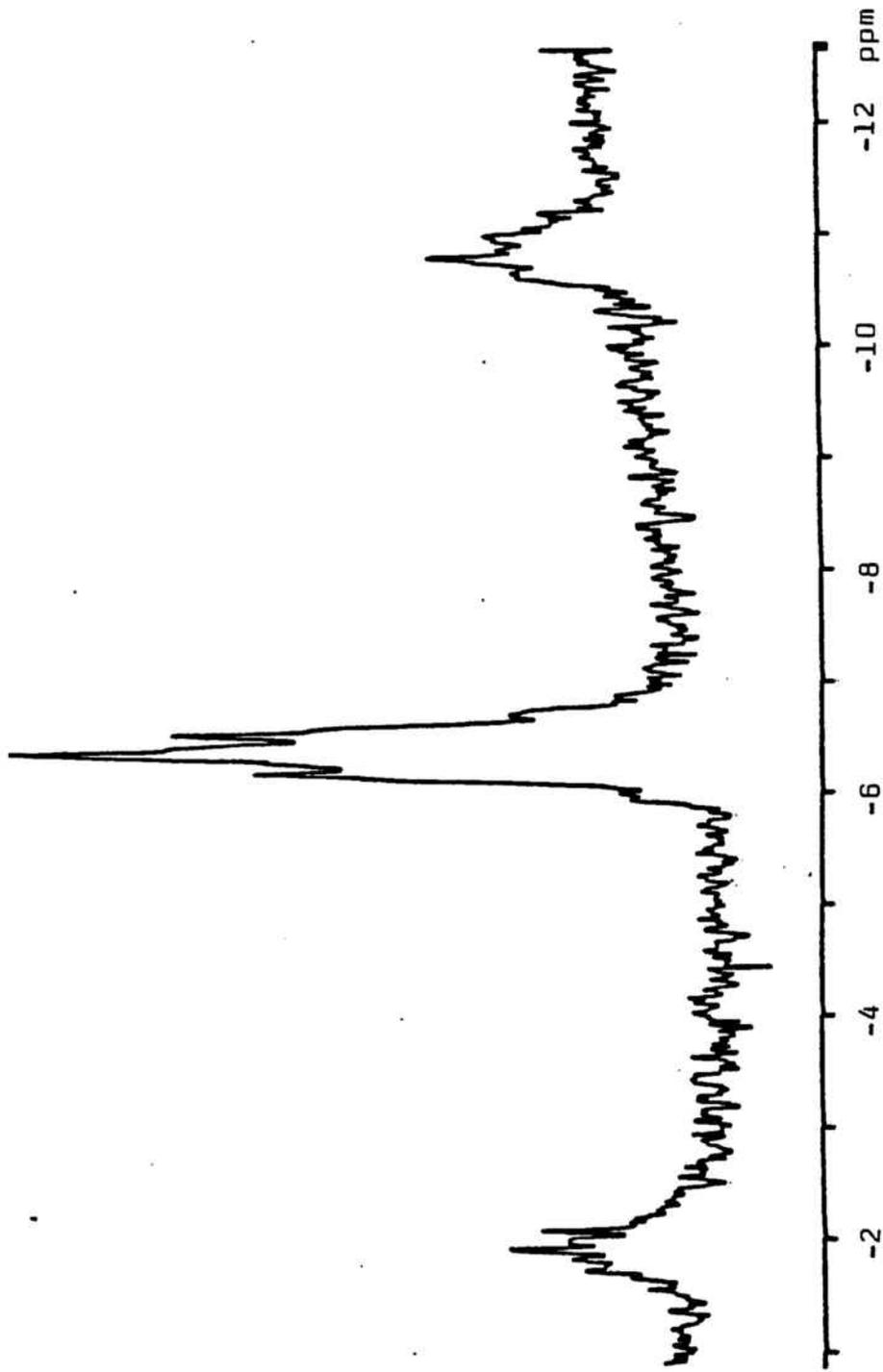
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$



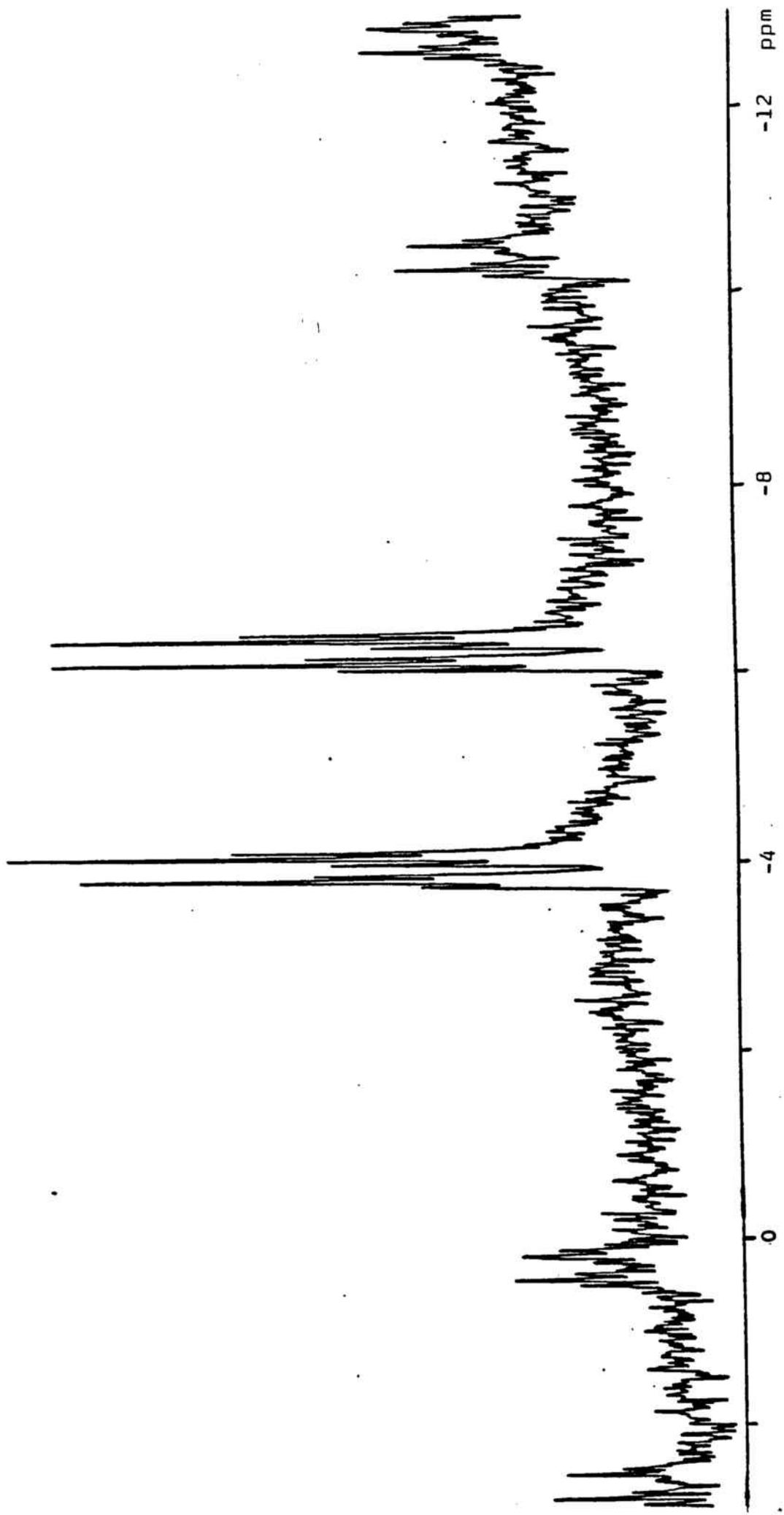
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$



Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

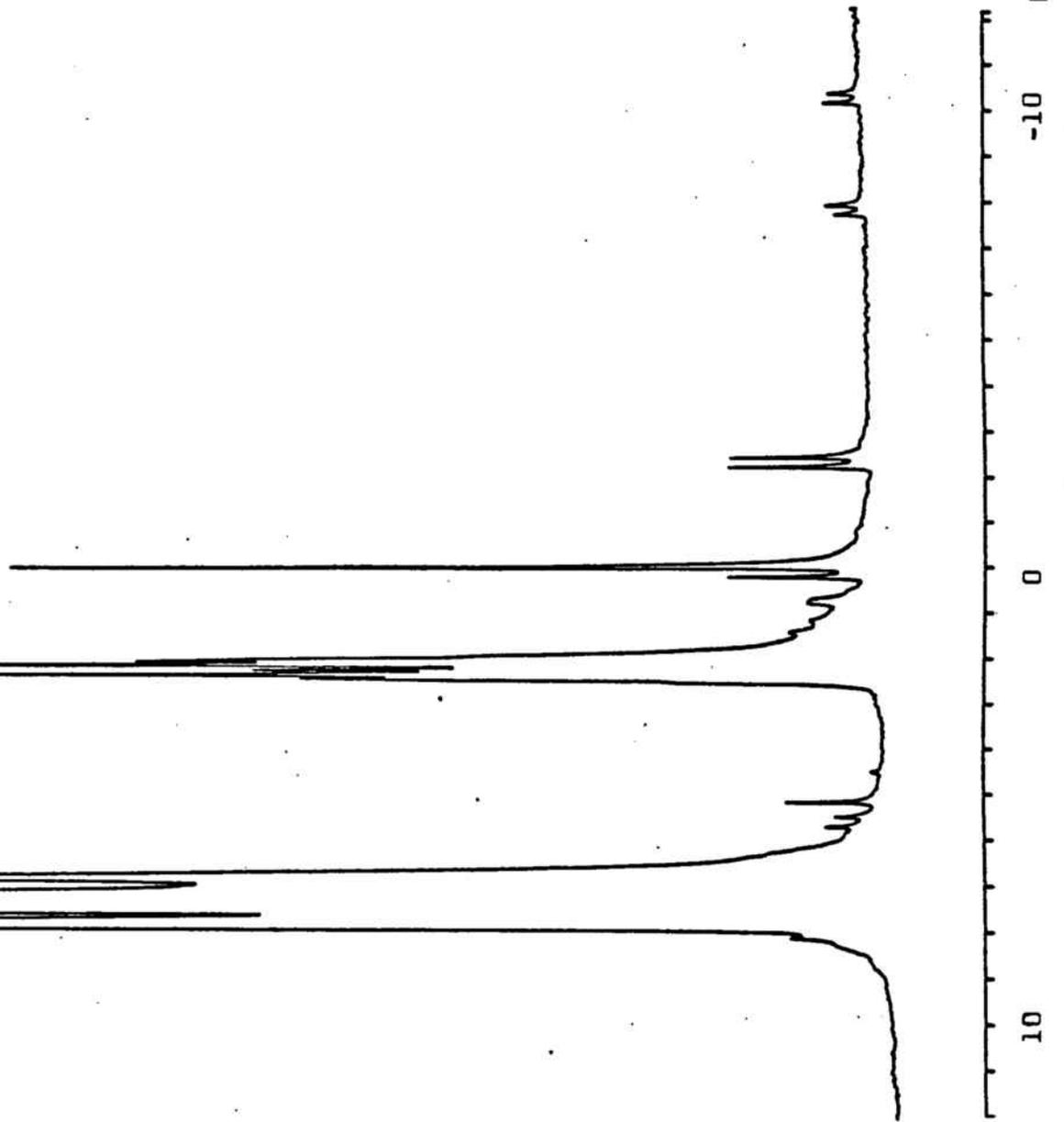


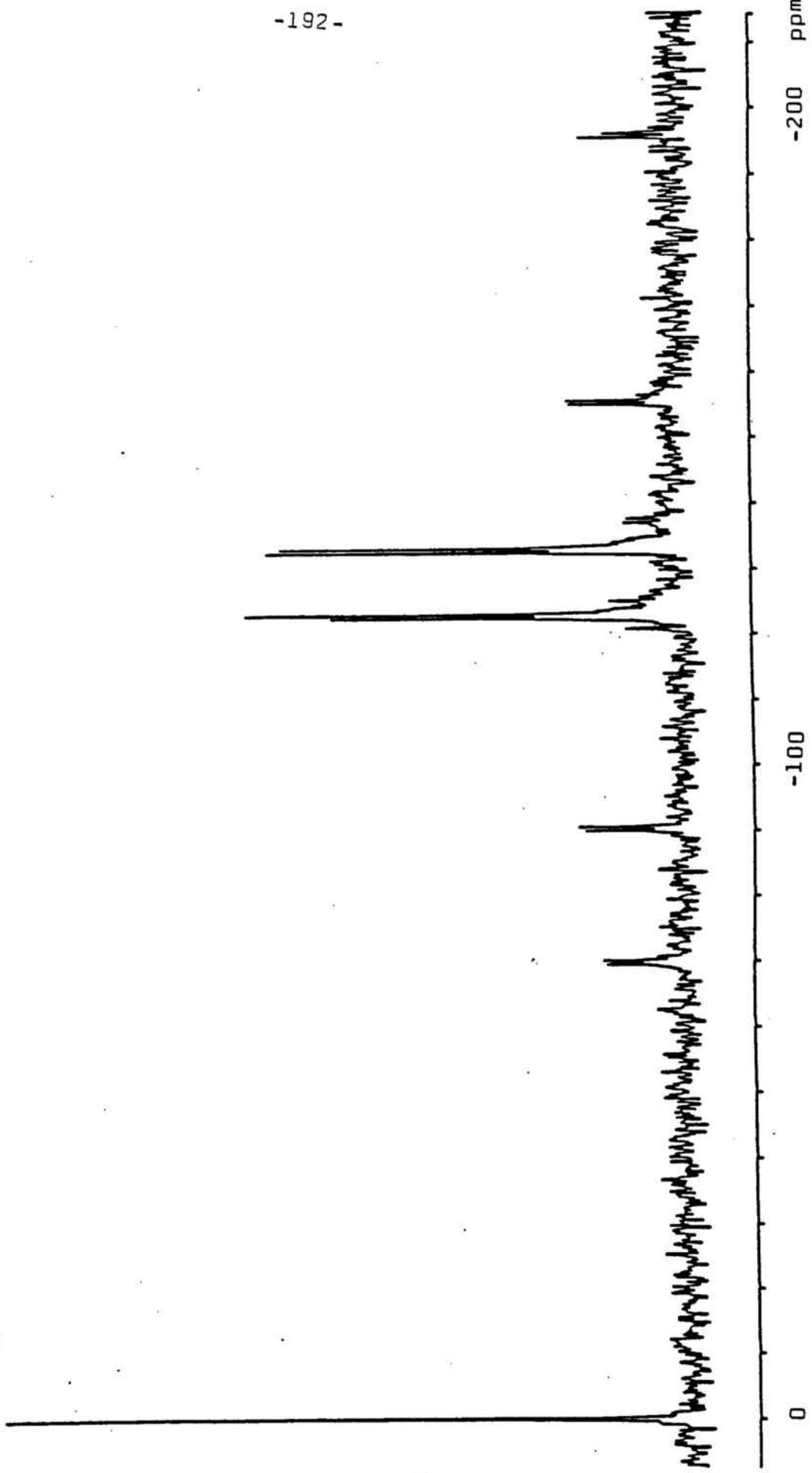
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-[PtH(C}_6\text{F}_5\text{)(PPh}_3\text{)}_2\text{]}$



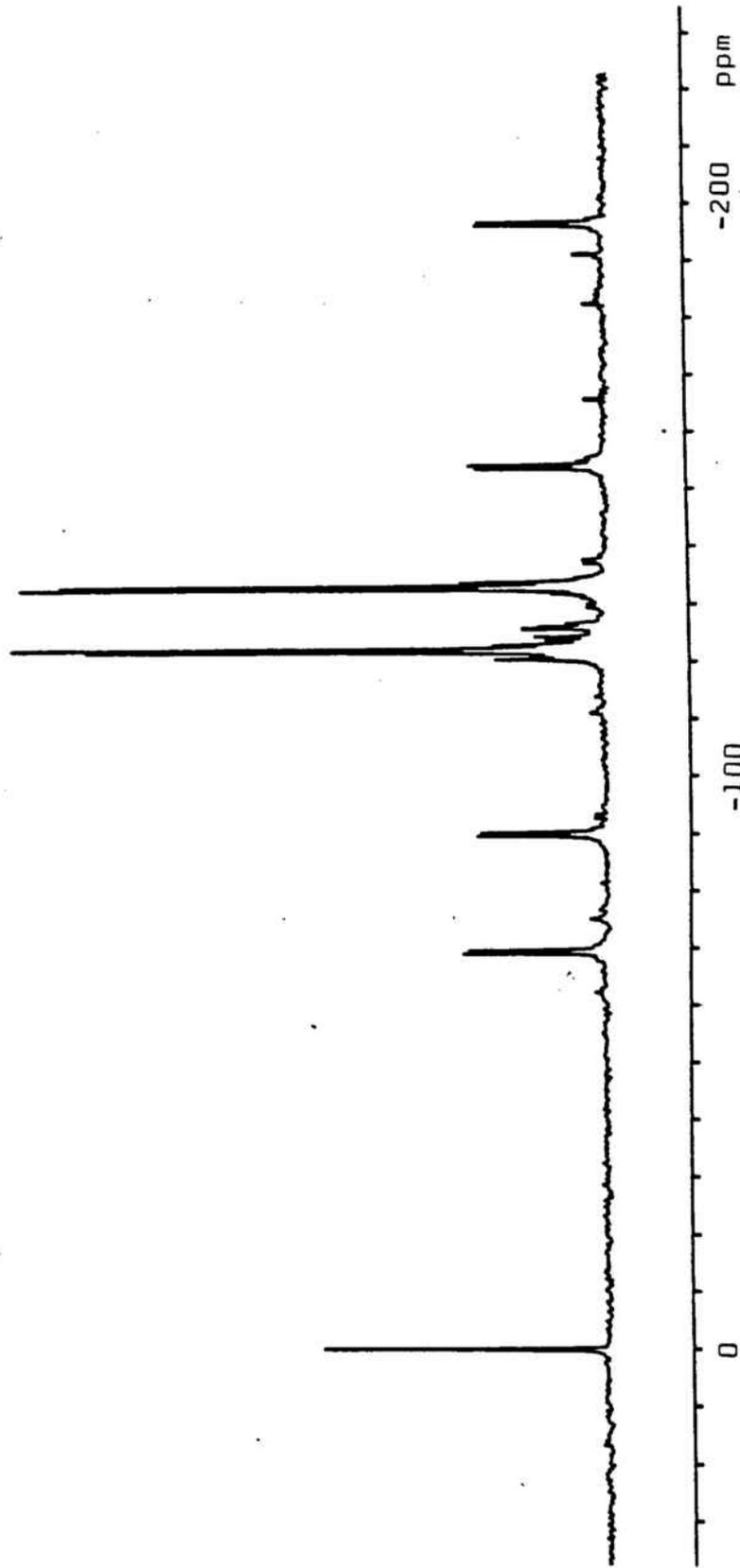
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de cis-[PtH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]\text{dpe}$

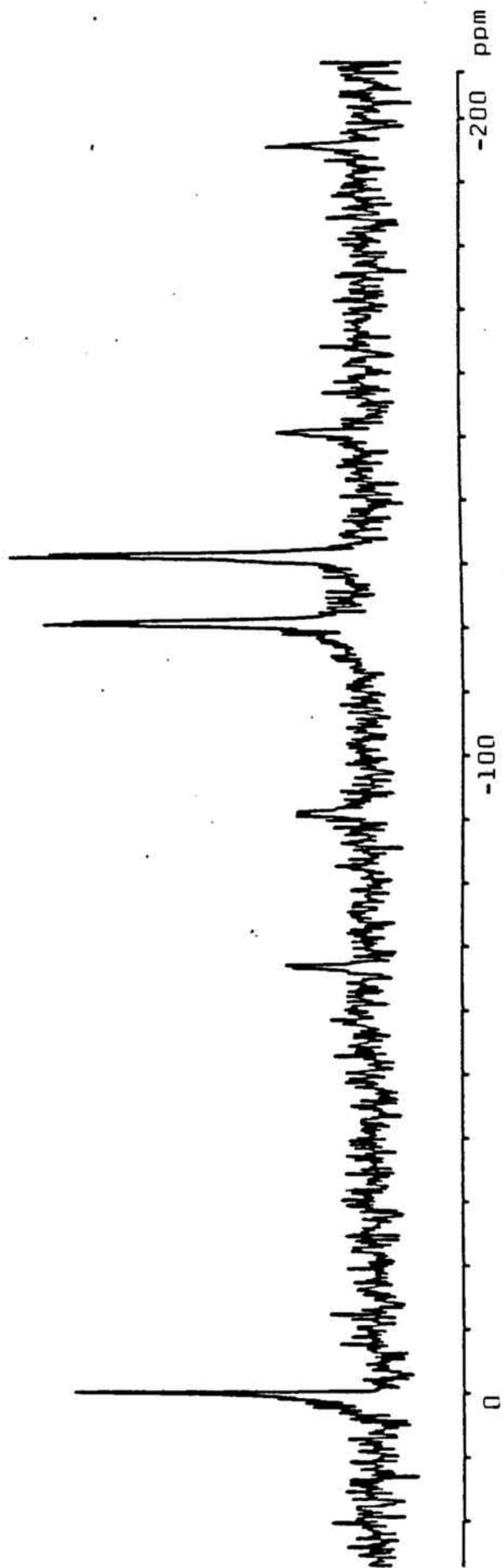




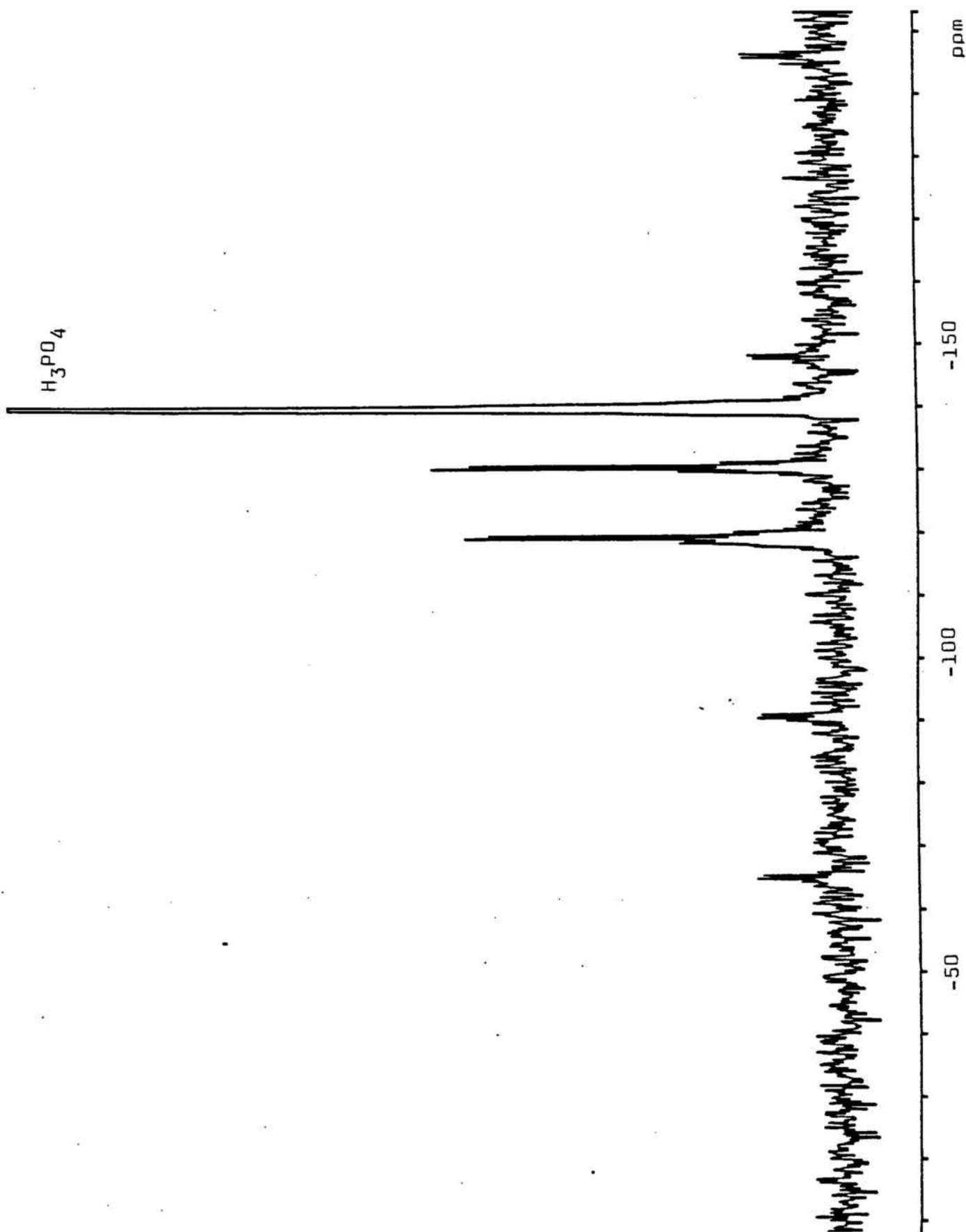
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$



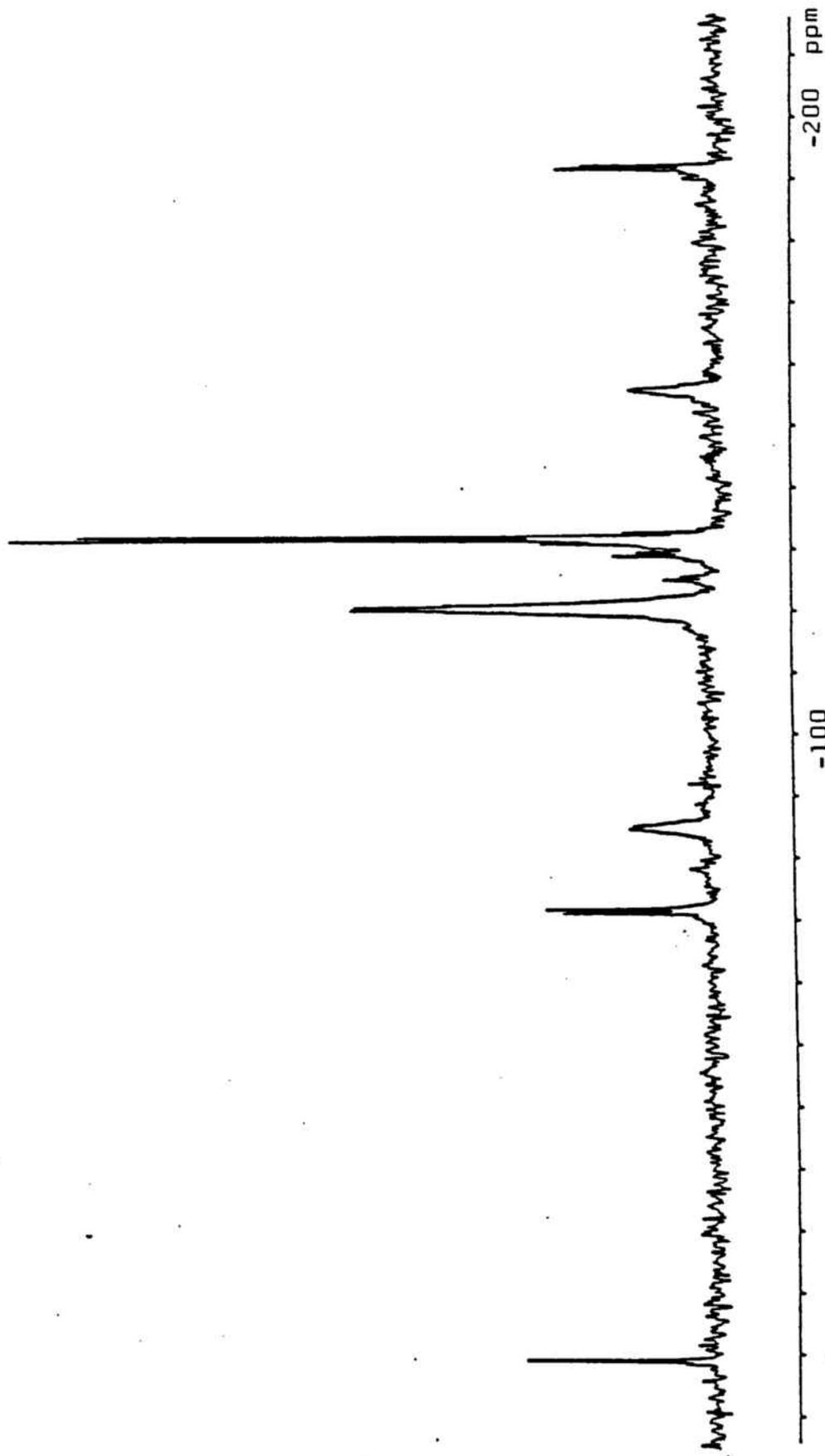
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

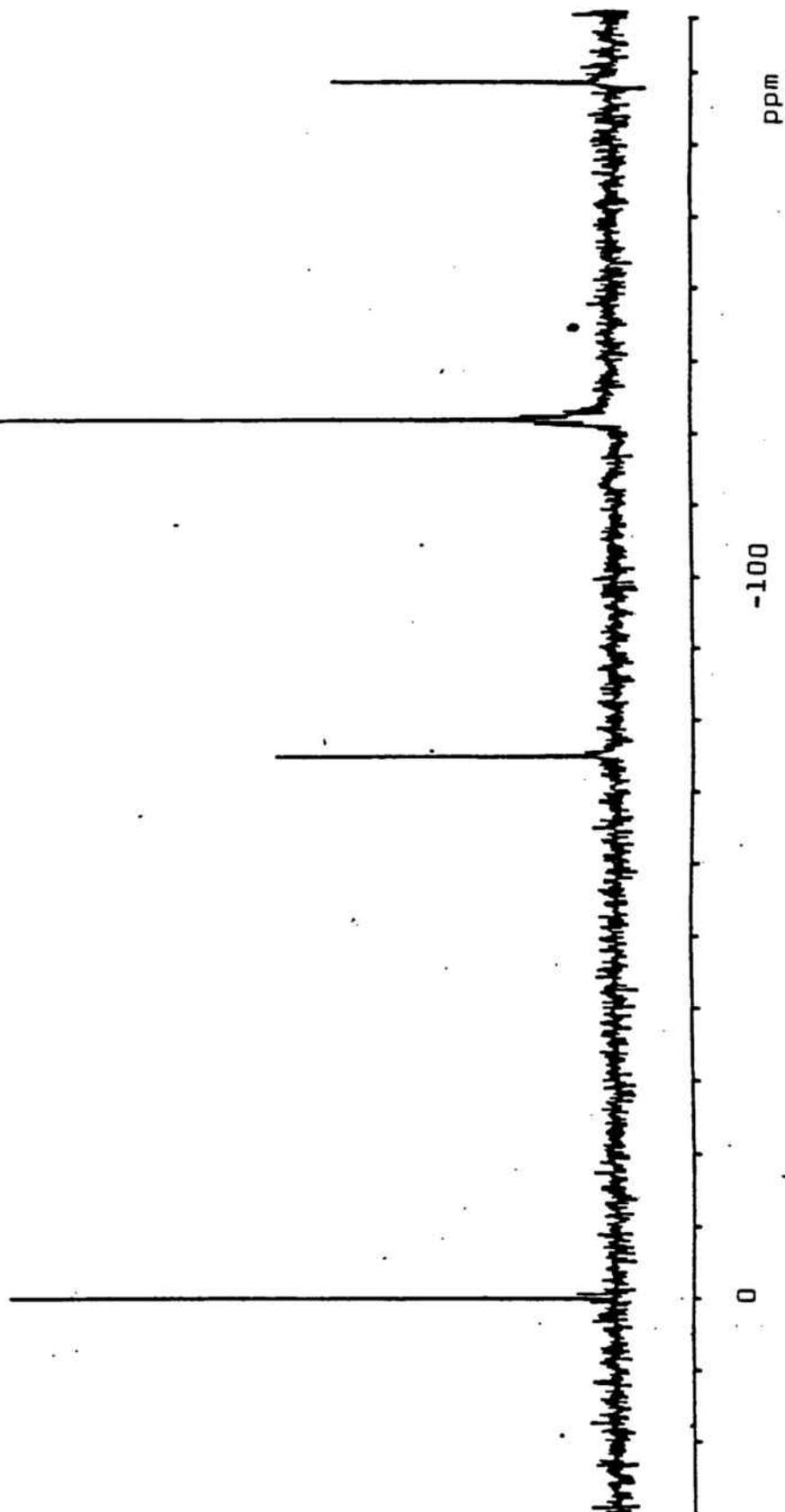


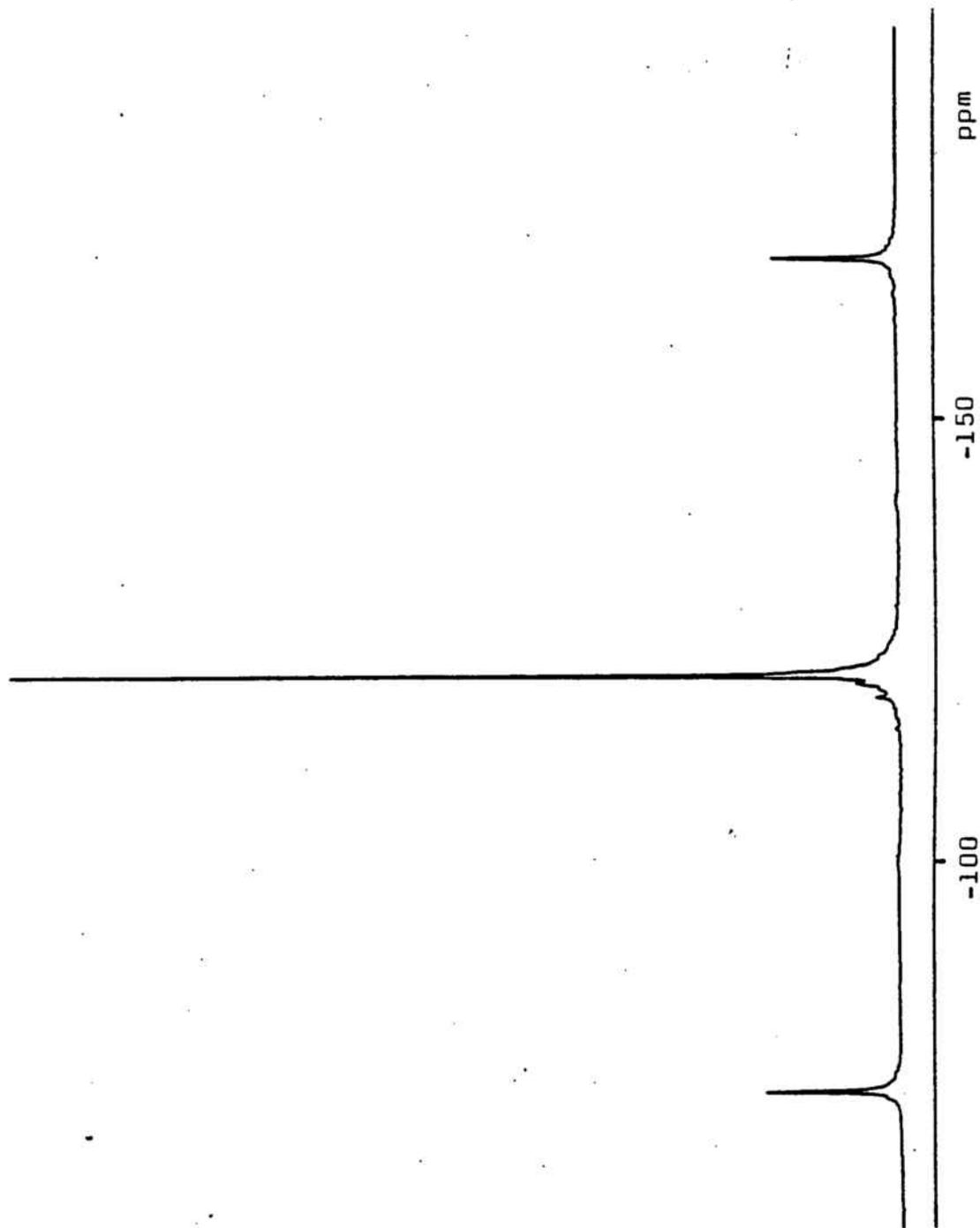
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$



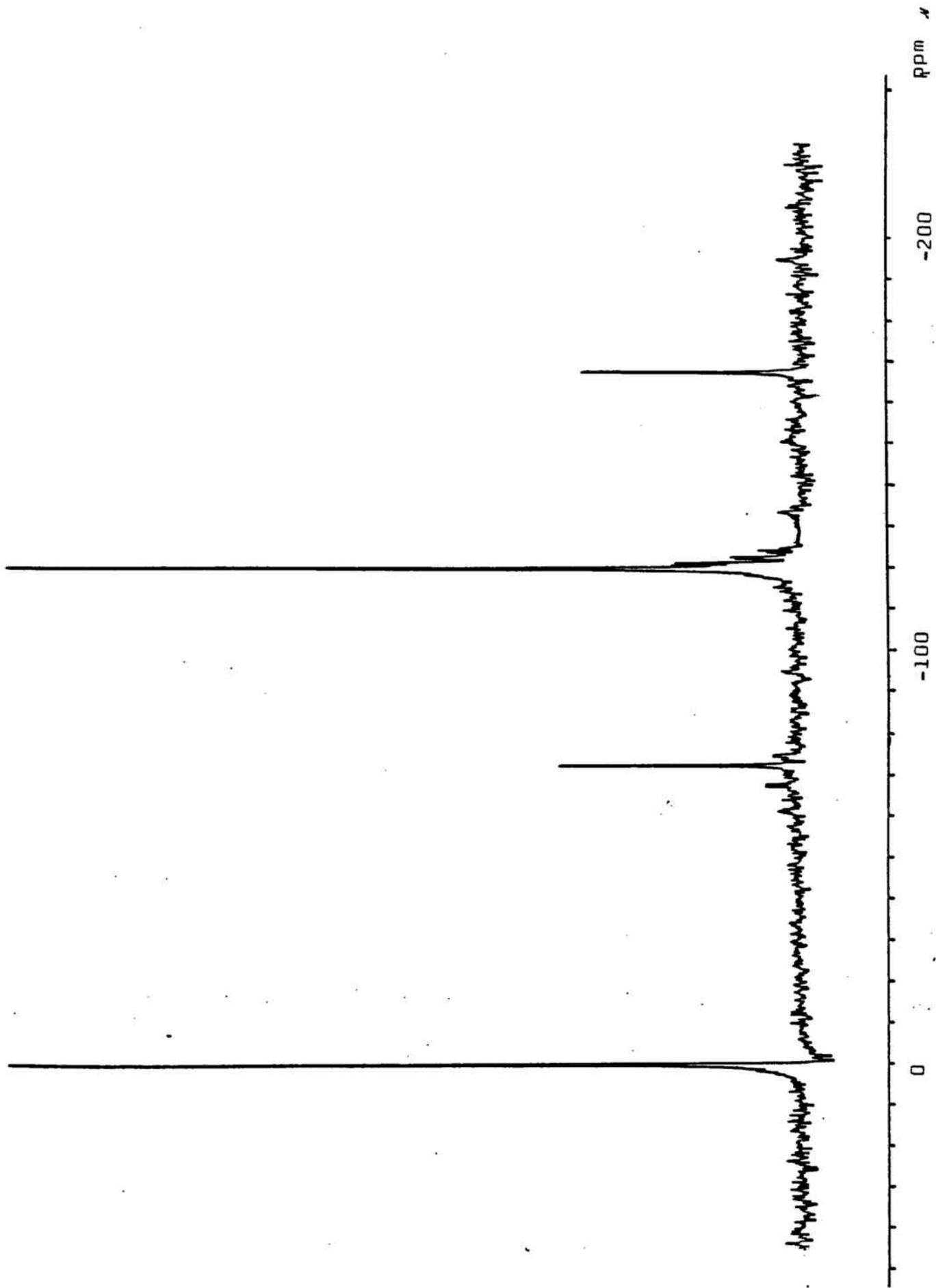
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de cis-[Pt(OCHO)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[Pt(OCHO)(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

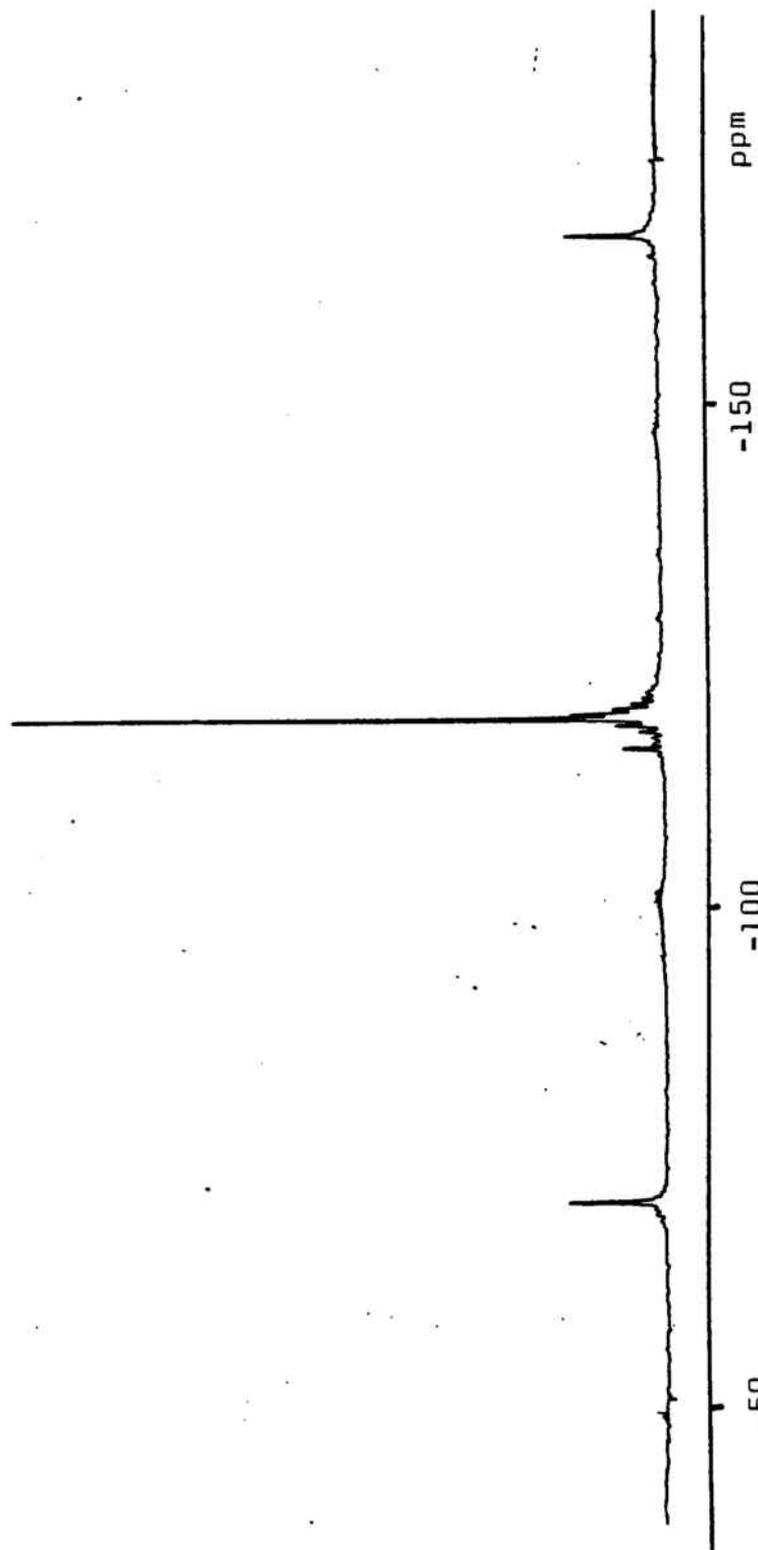




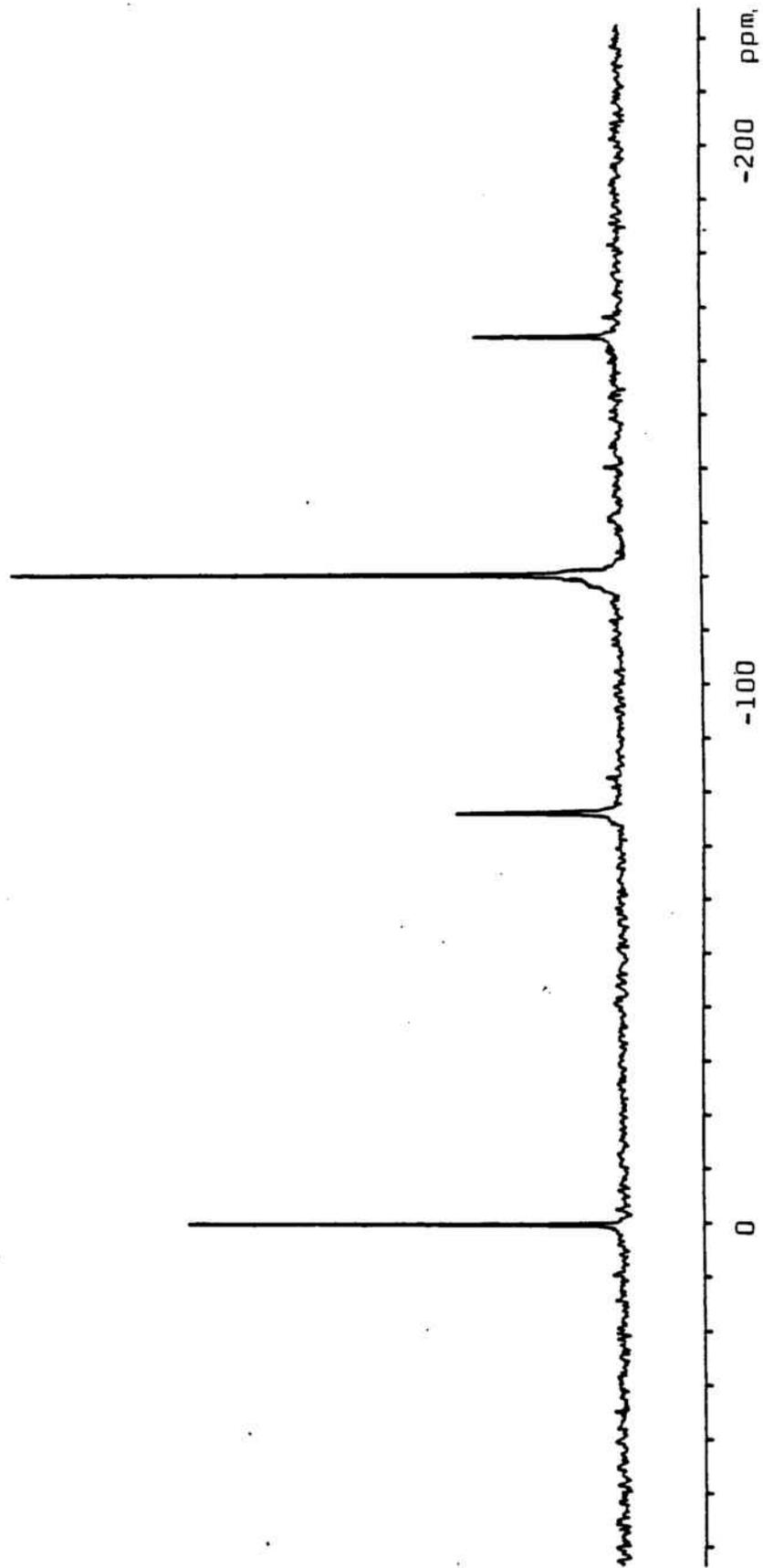
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



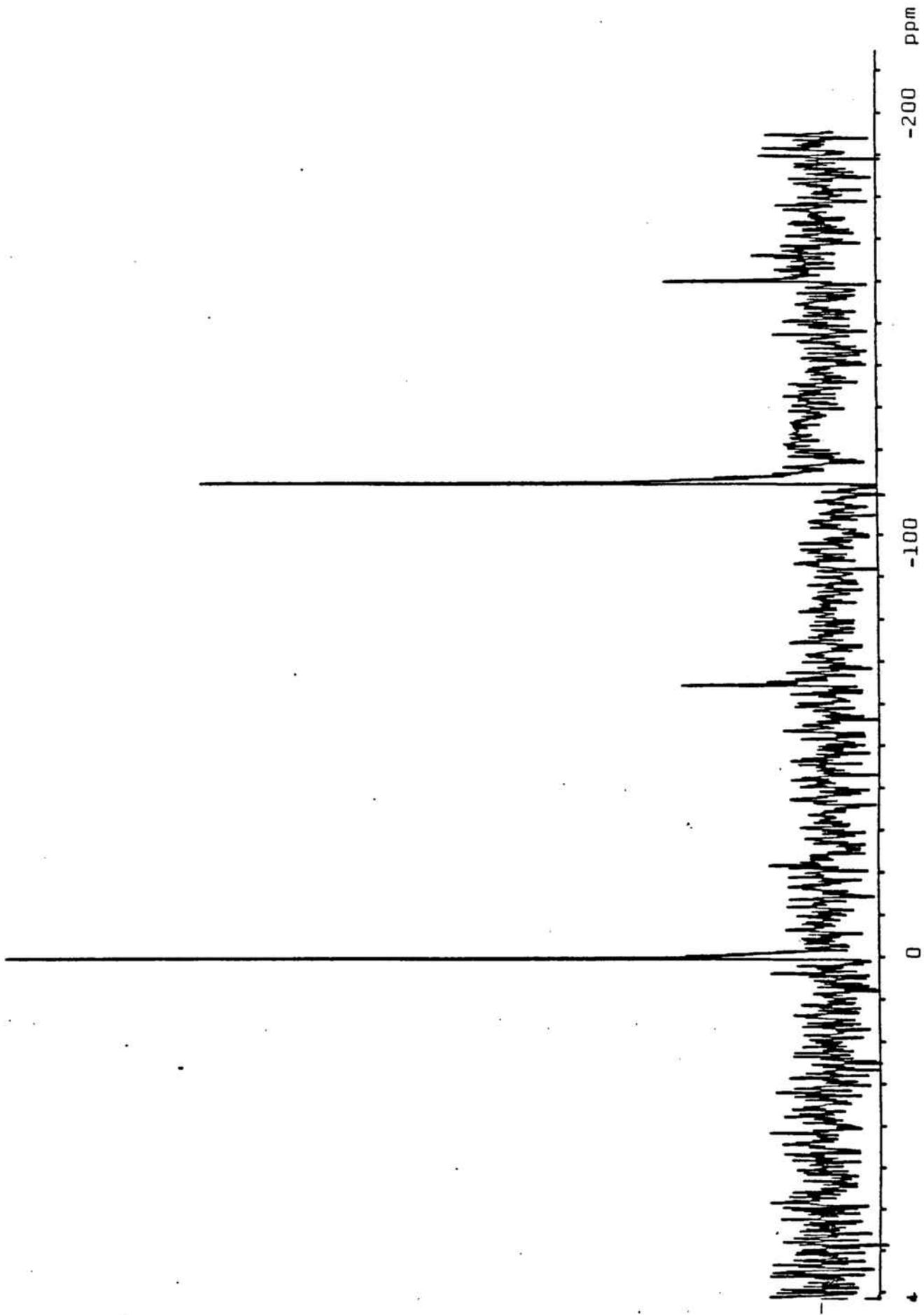
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



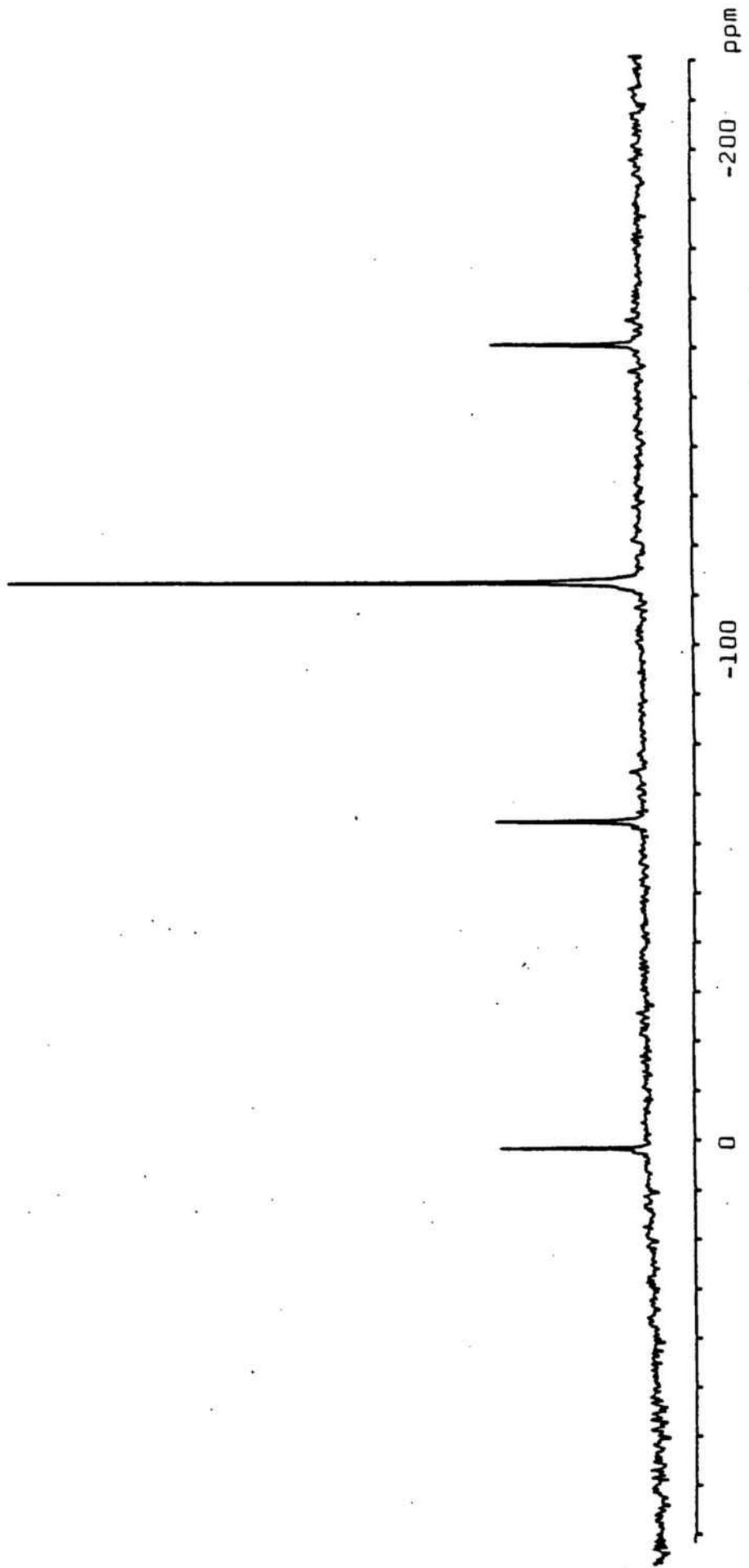
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$



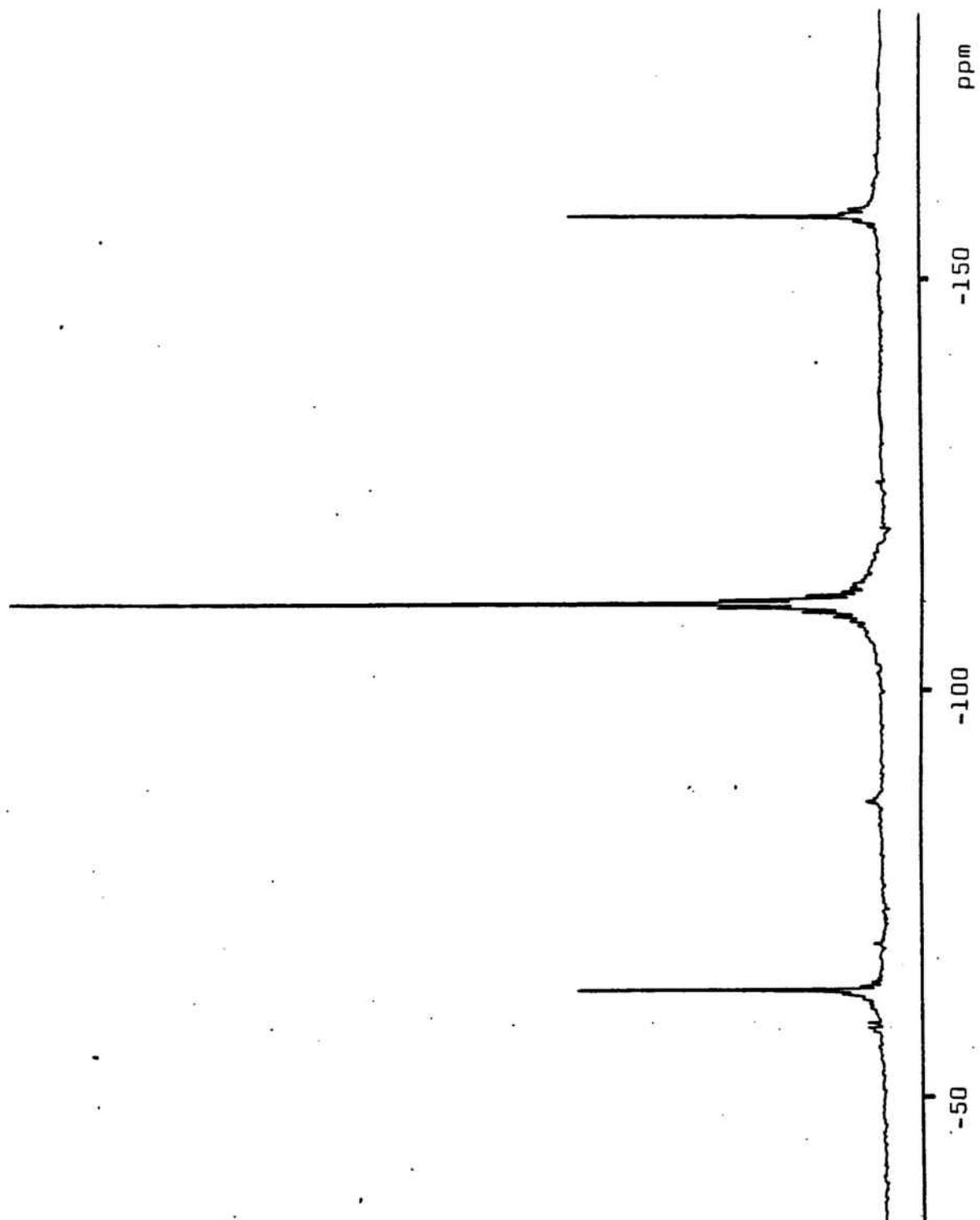
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[Pt(OCHO)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



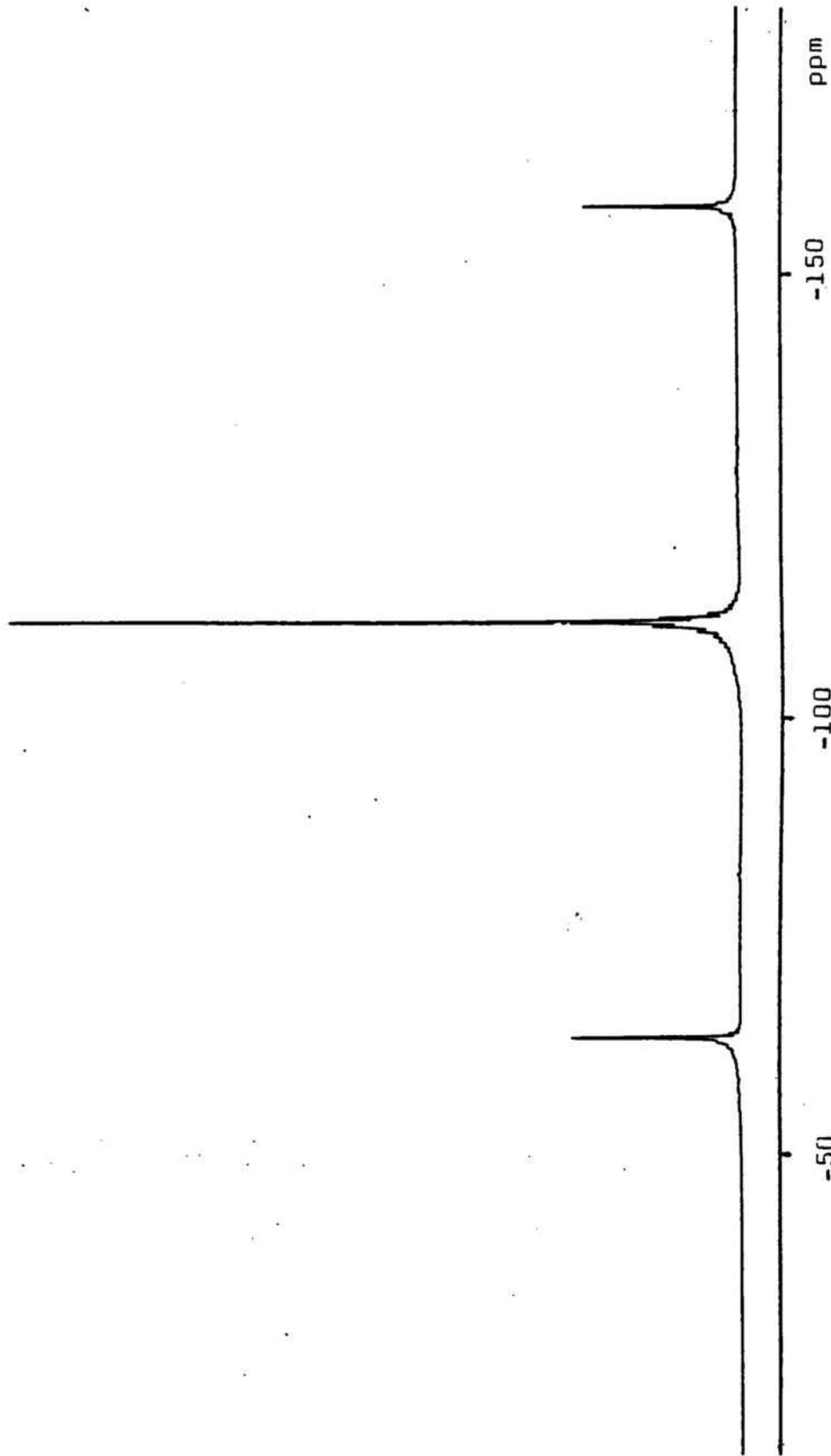
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$



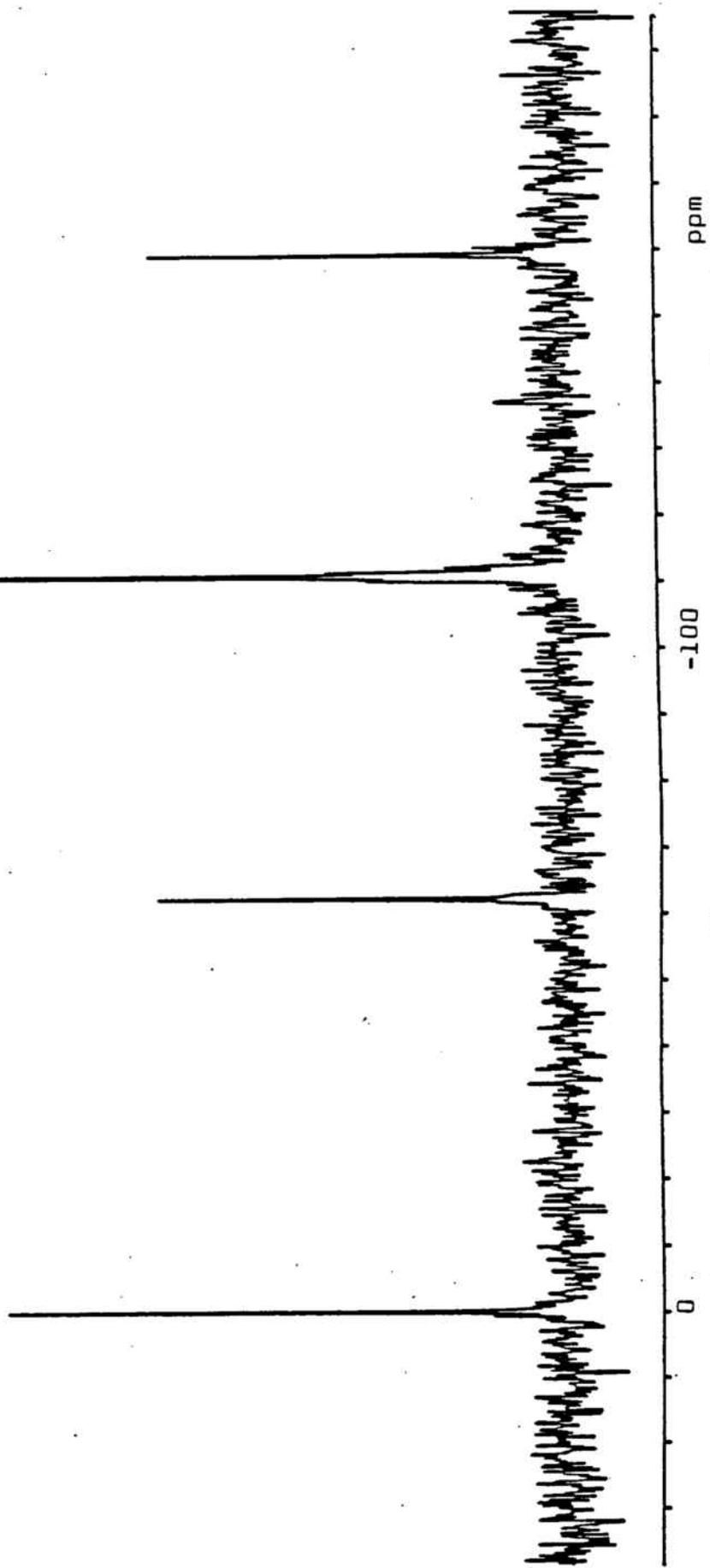
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



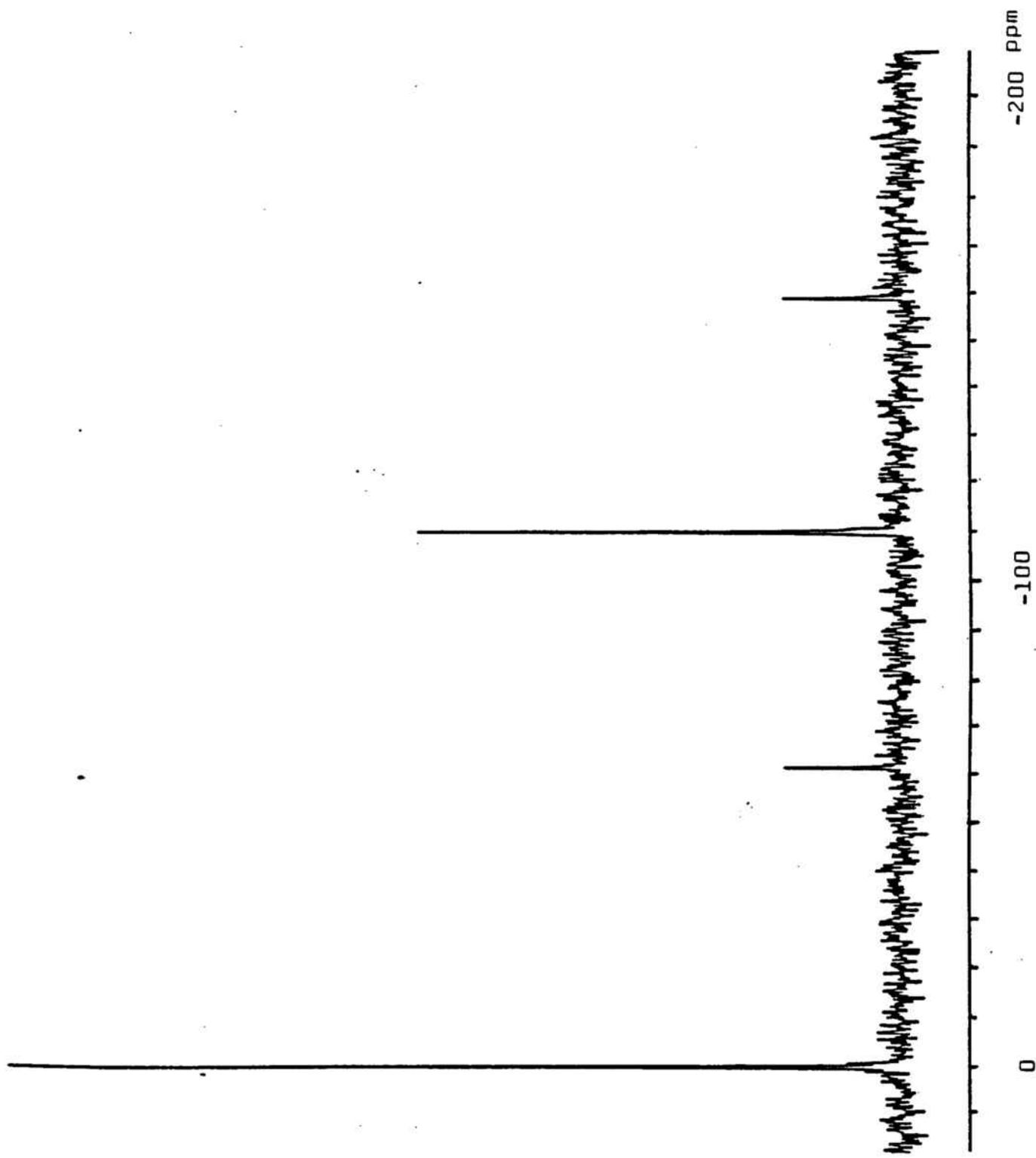
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$



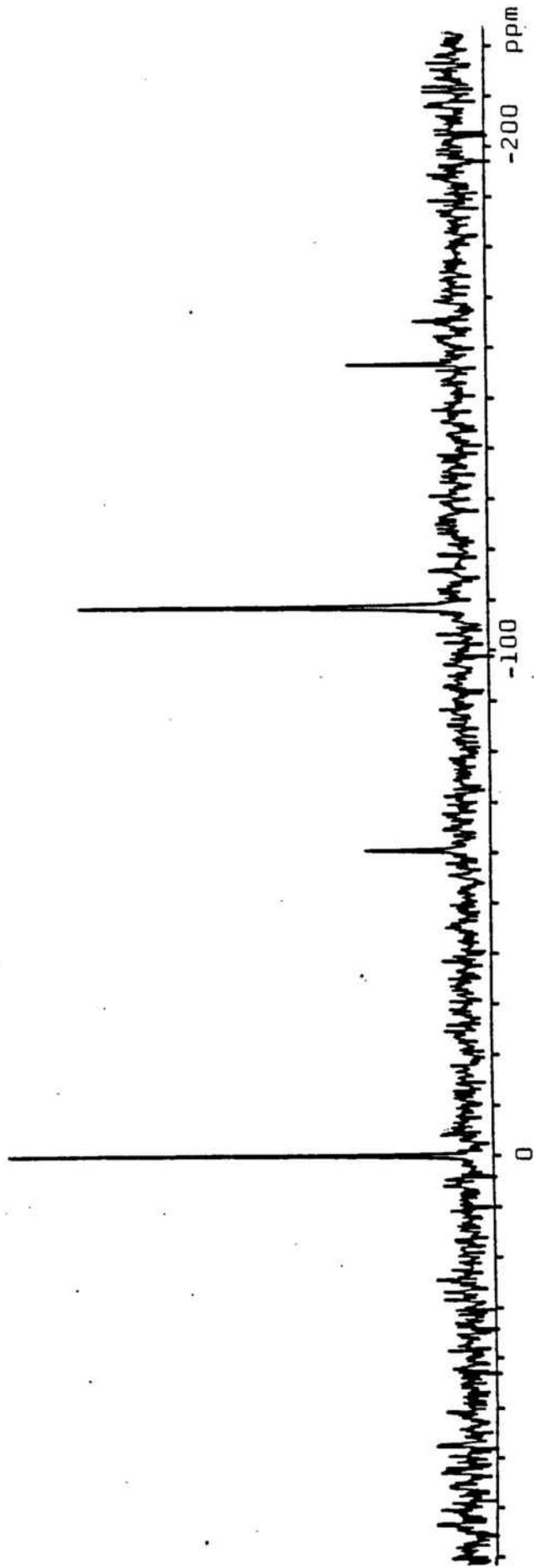
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )( $\text{PPh}_3$ ) $_2$ ]



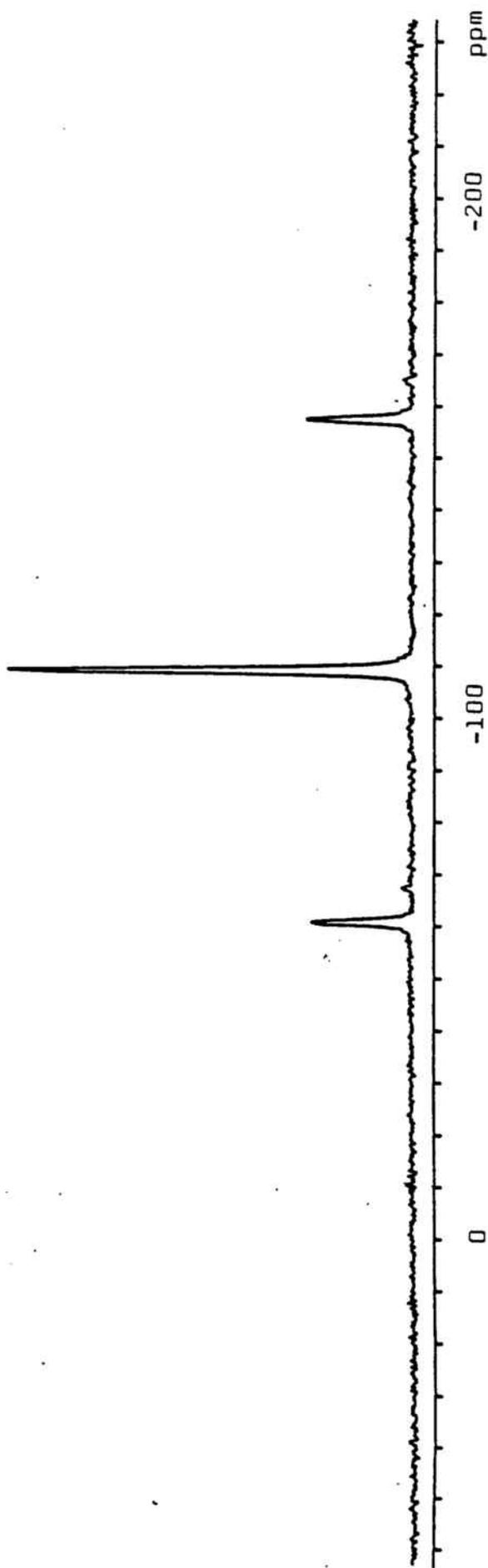
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



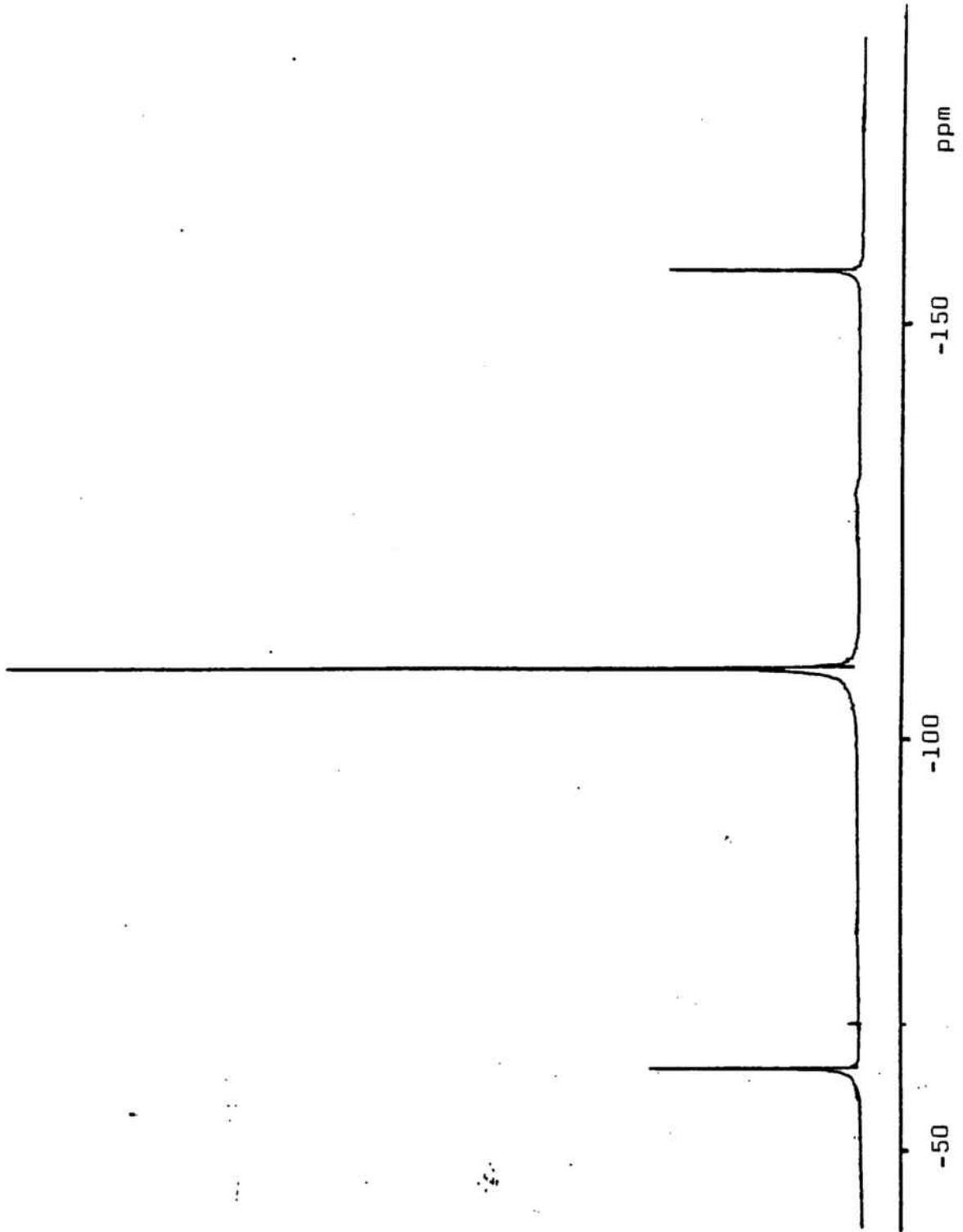
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



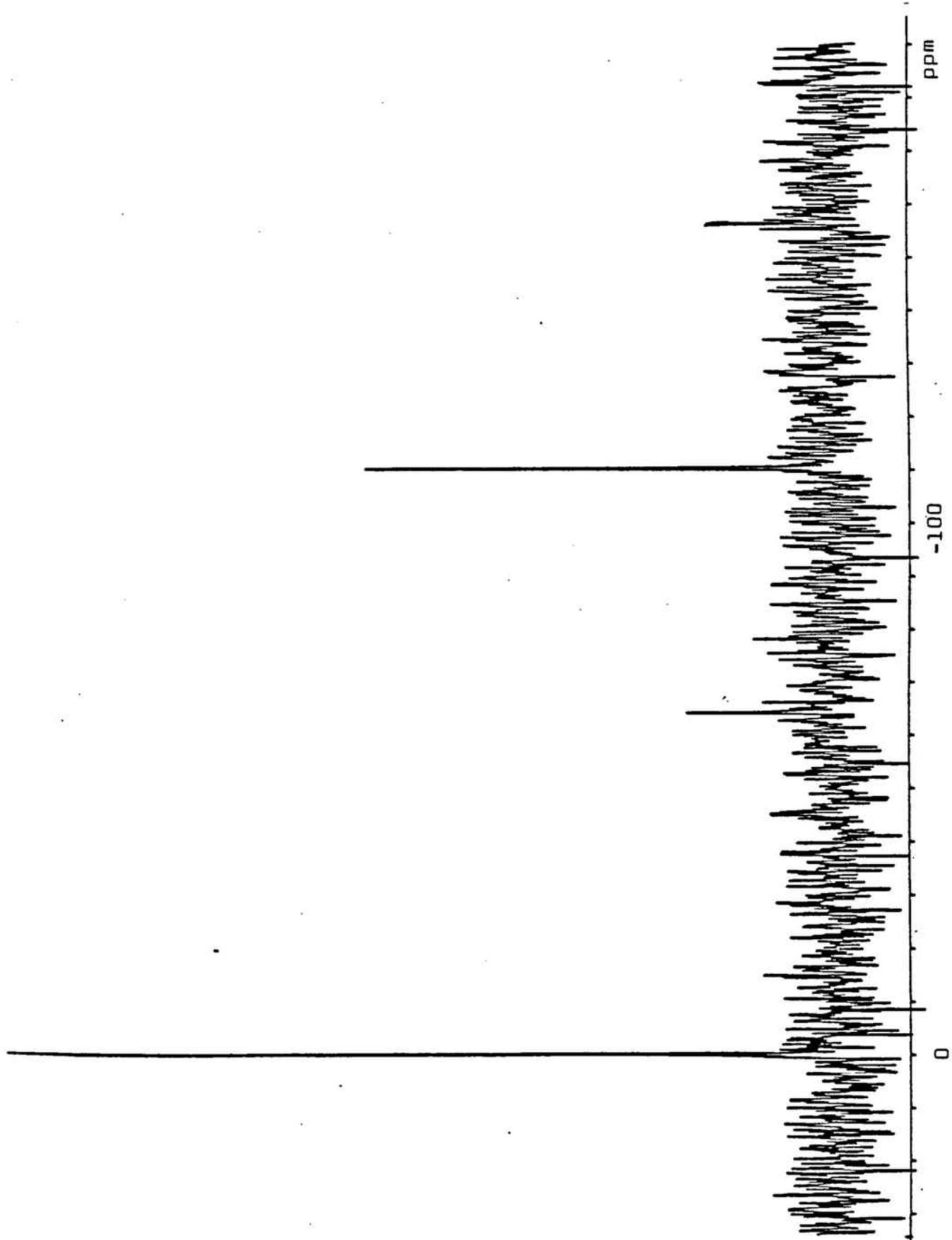
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



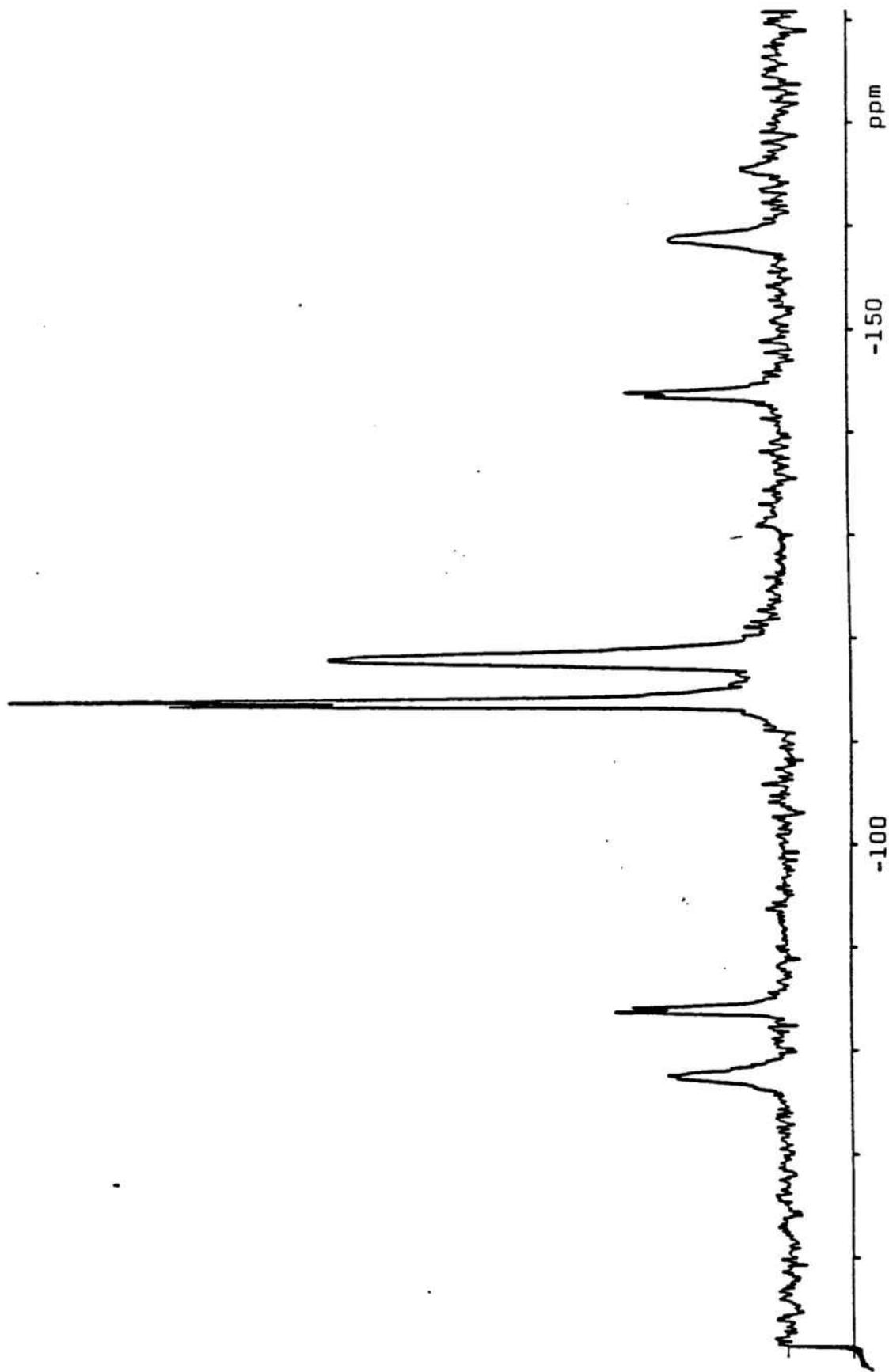
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans- $[\text{PtH}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$



Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



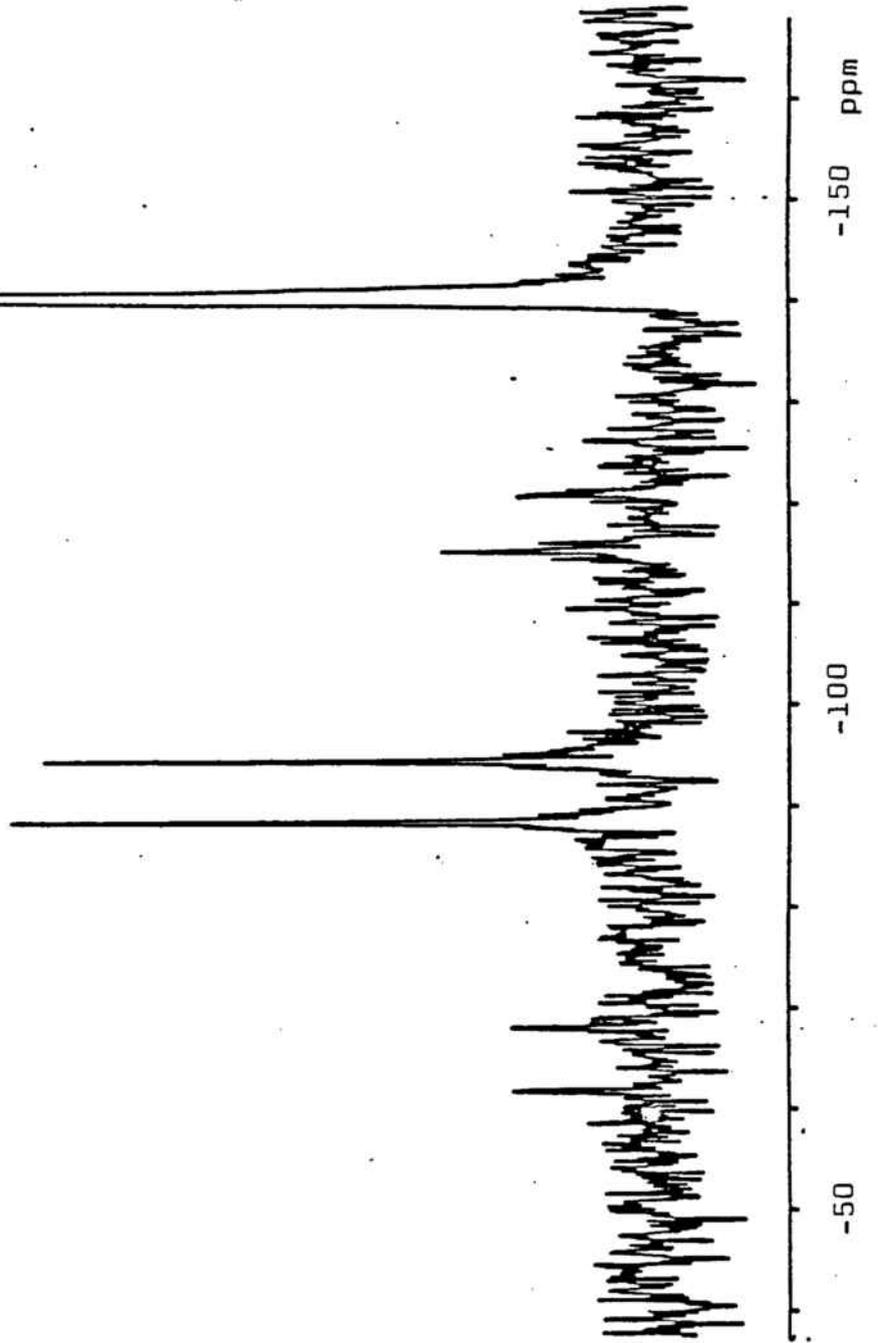
Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de trans-[PtH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

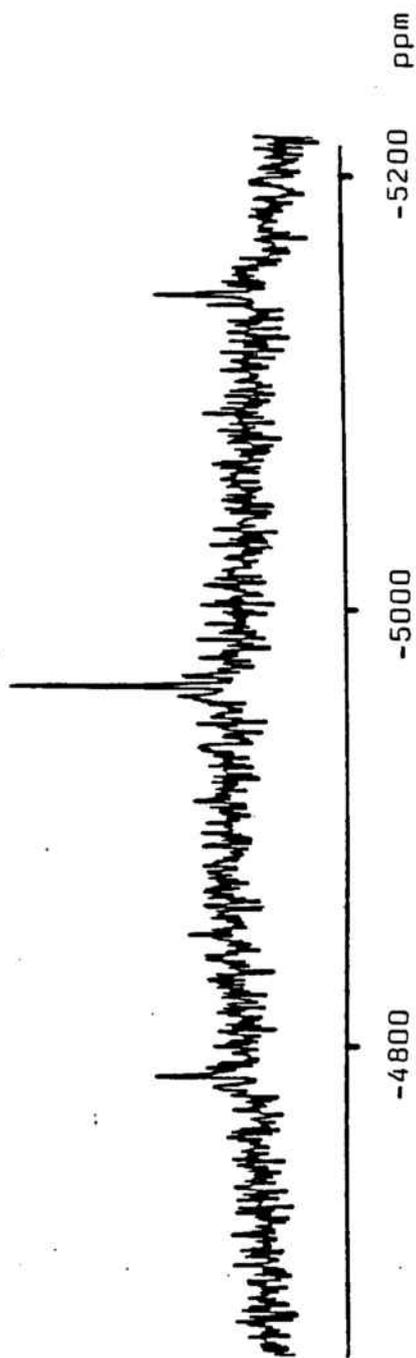


Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de cis-[PtH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

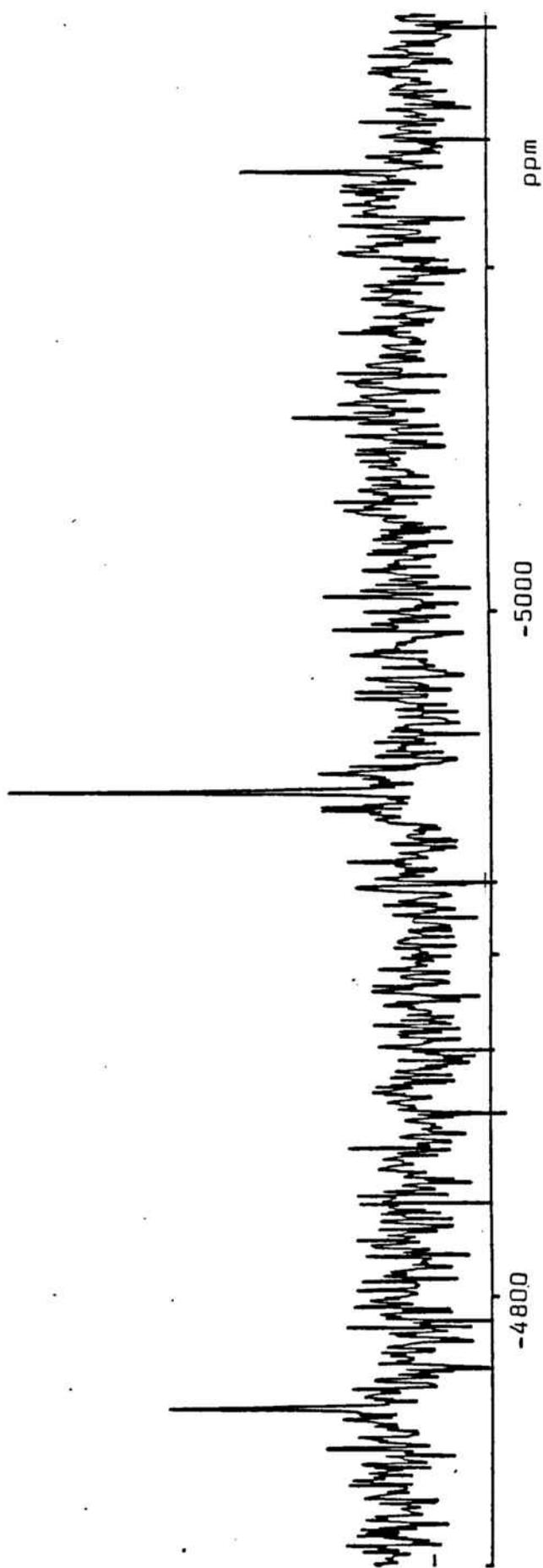
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de [PtH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]dppe

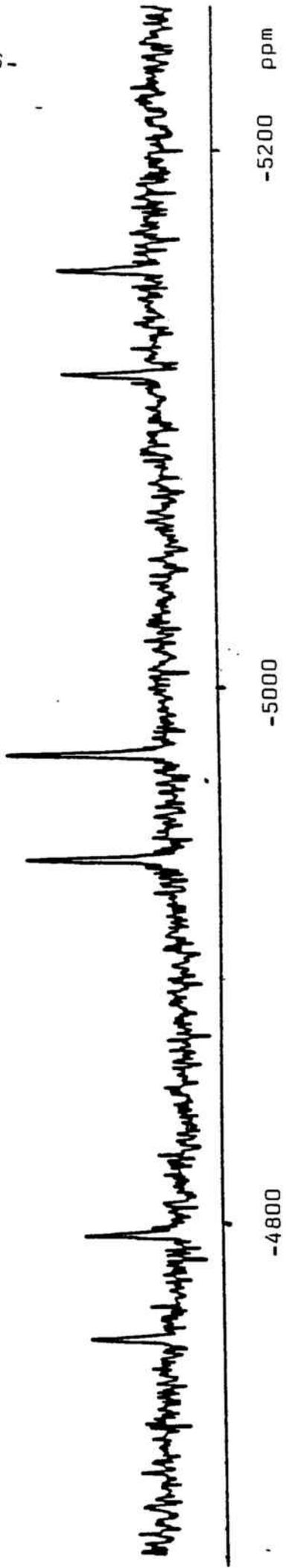




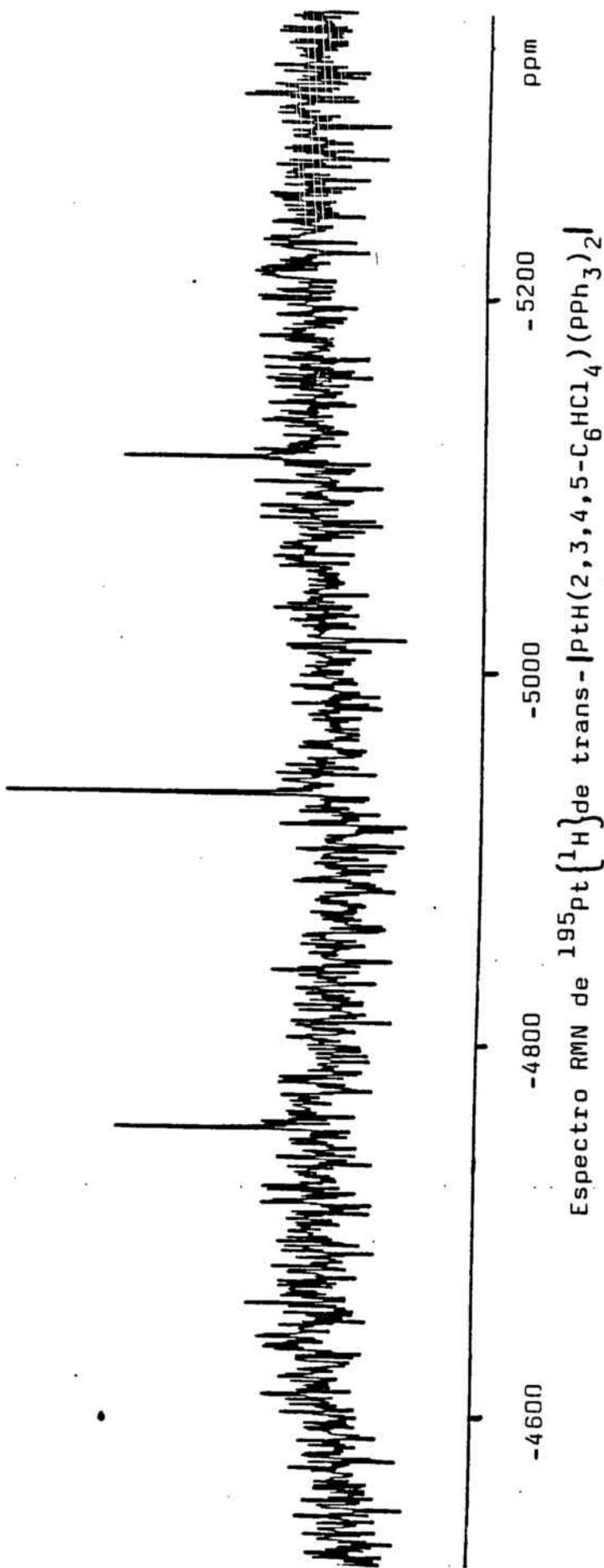
Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  [H] de trans- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

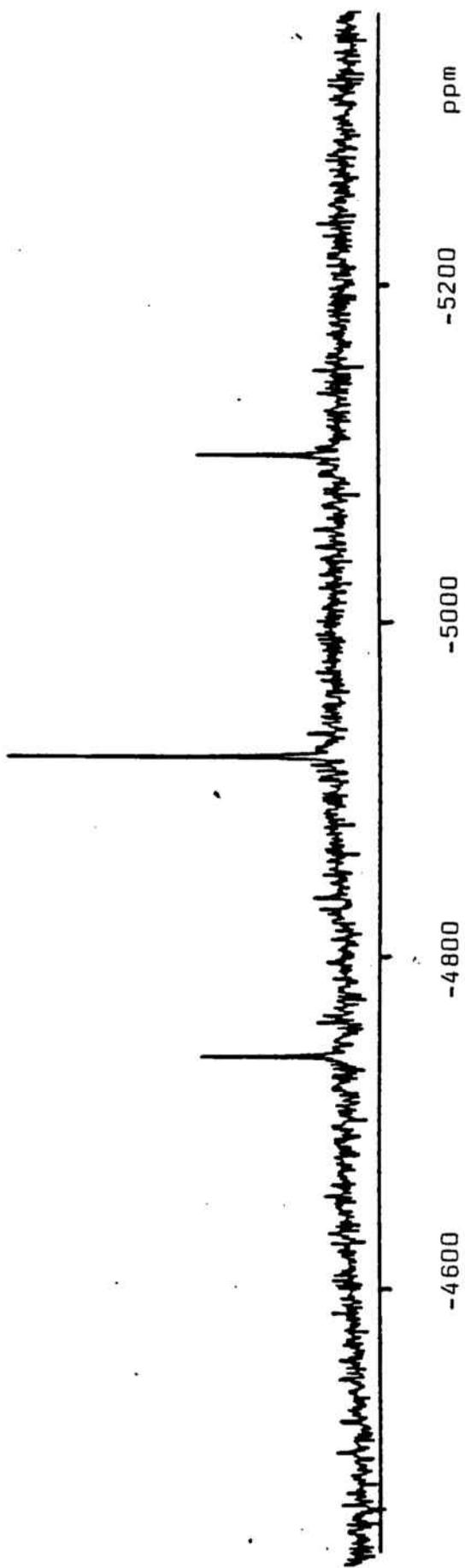


Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  [ $^1\text{H}$ ] de  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

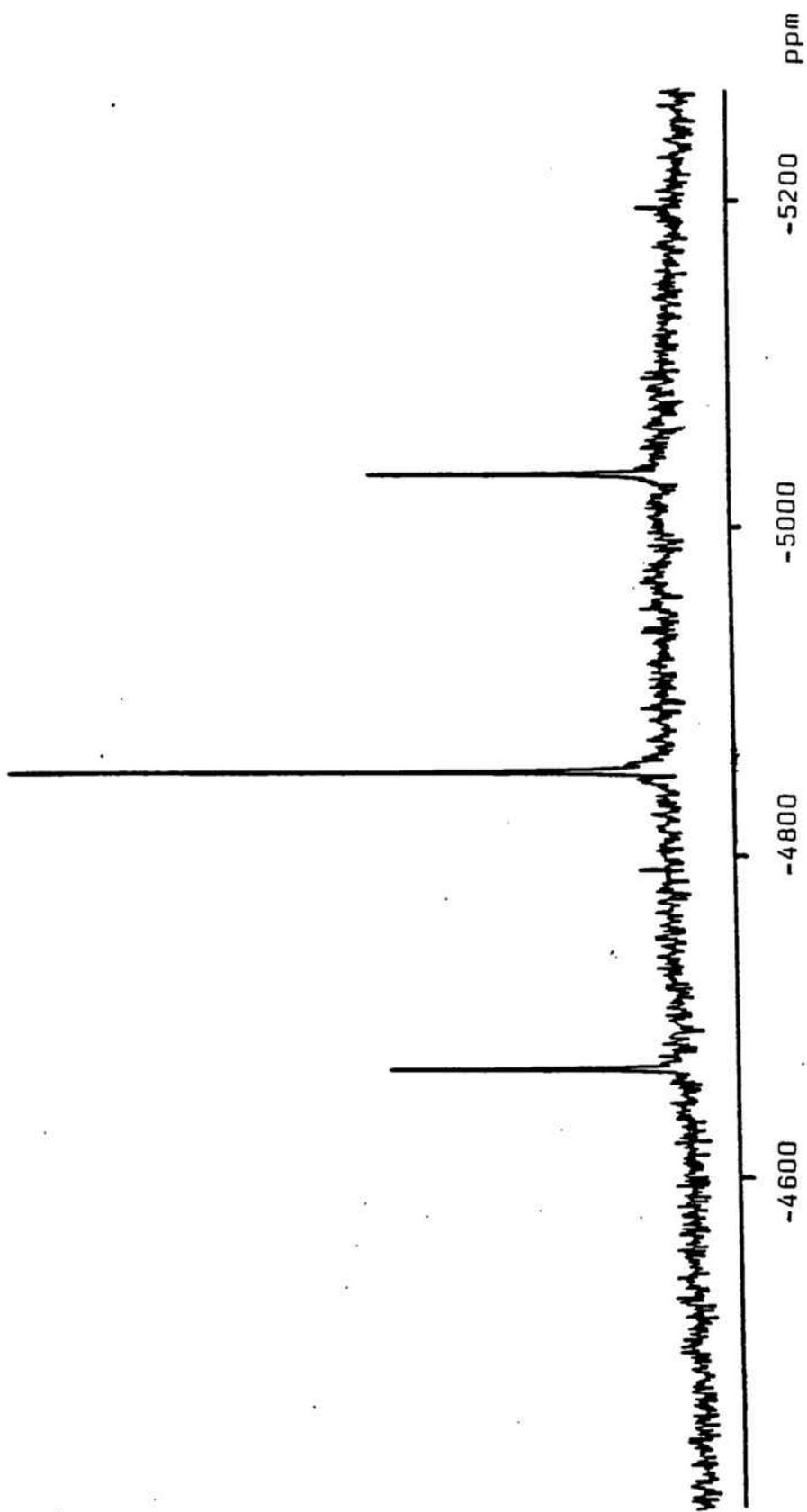


Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  de  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

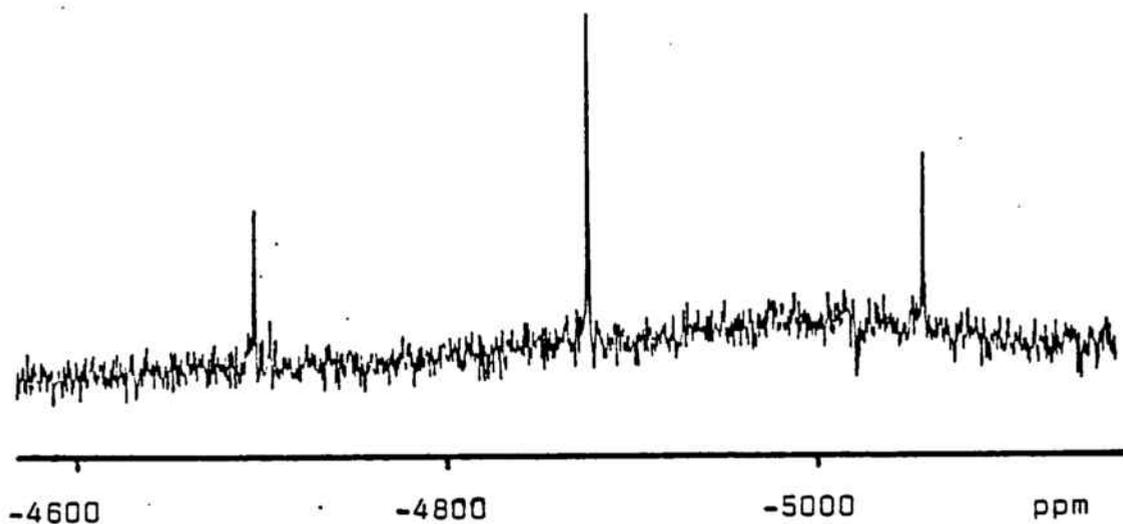




Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^1\text{H}$ ) de  $\text{trans-}[\text{PtH}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$



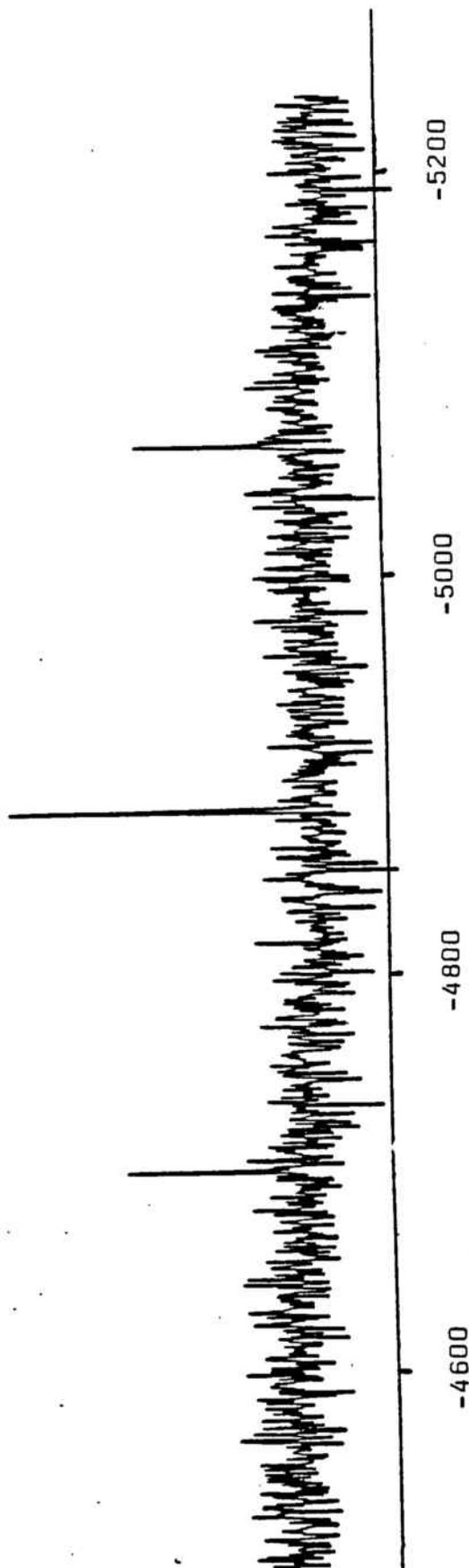
Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$



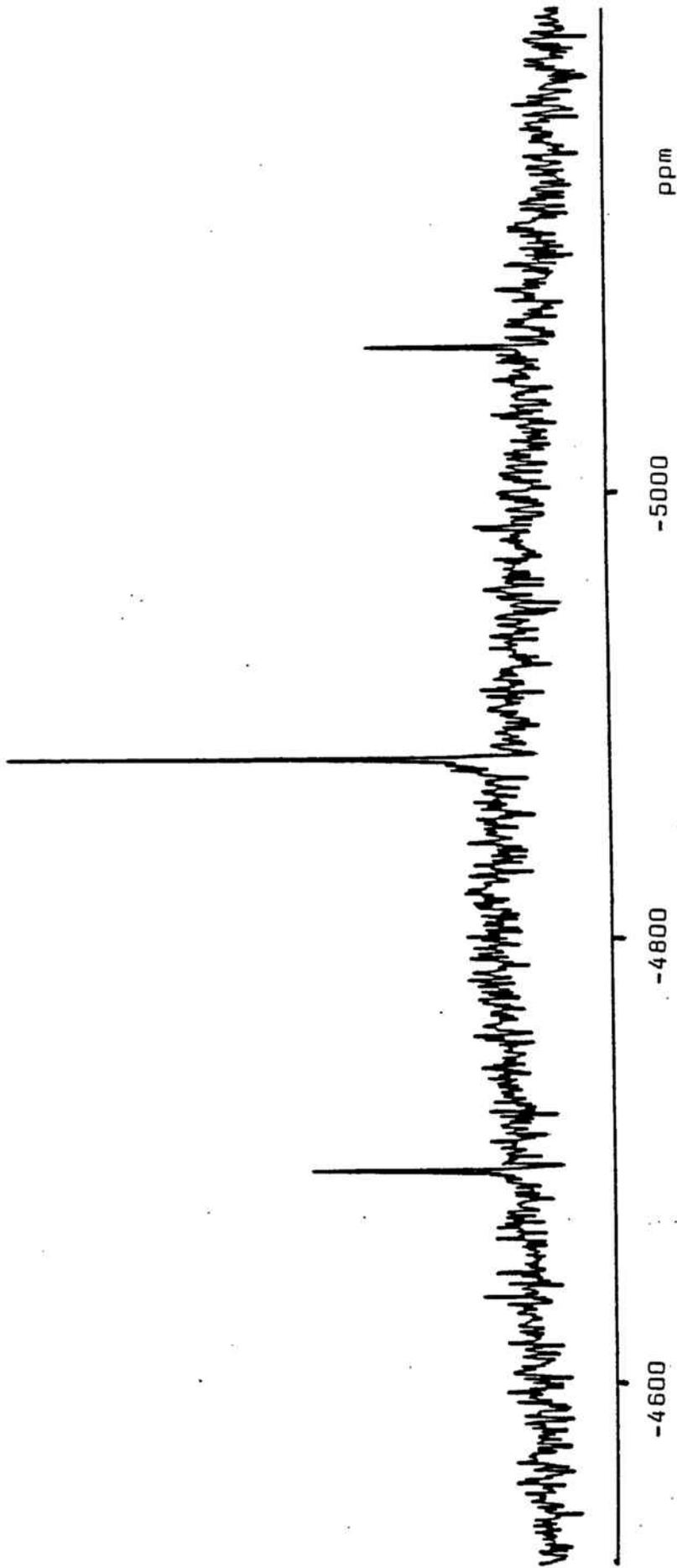
Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^1\text{H}$ ) de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$



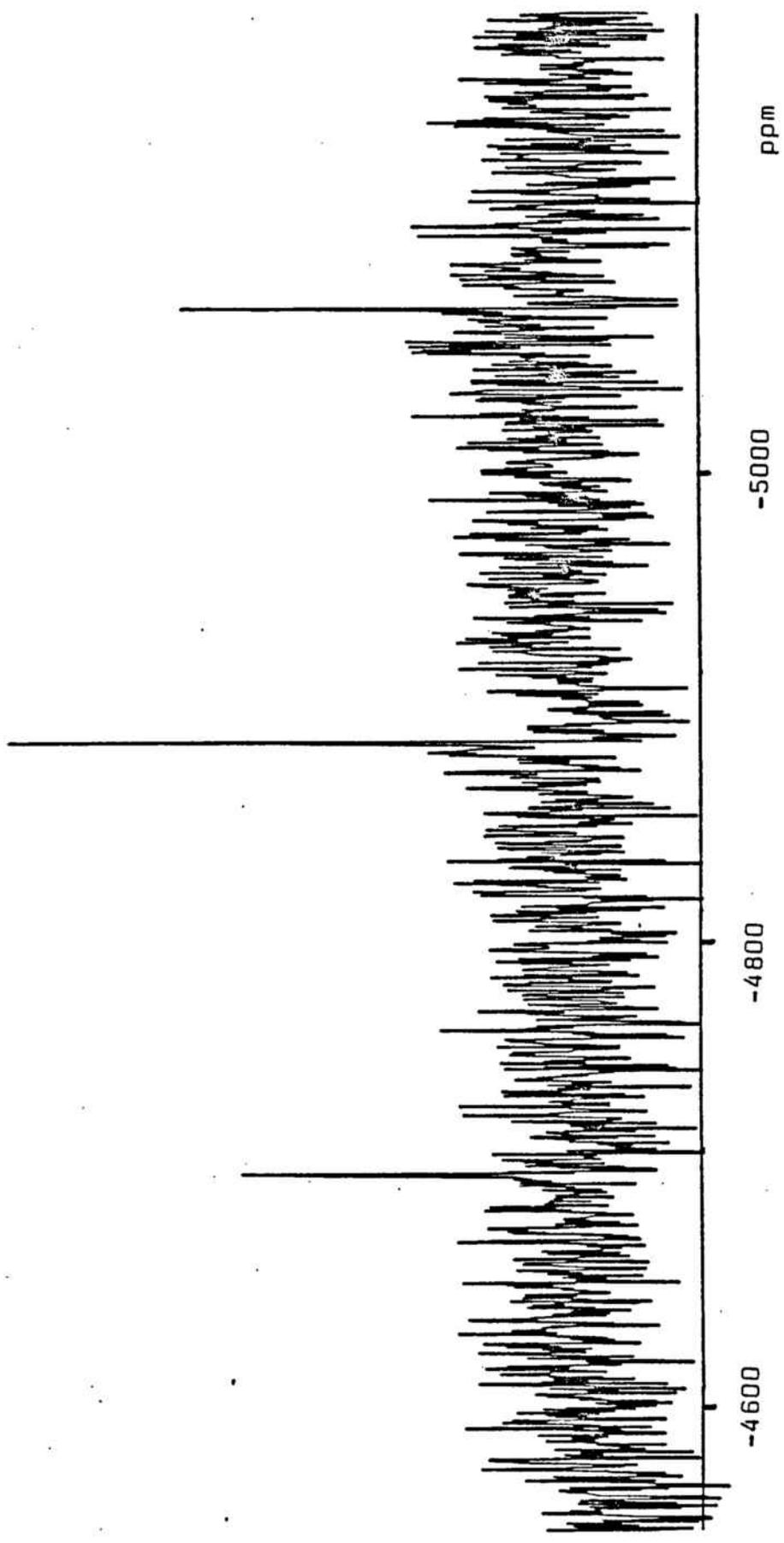
Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$



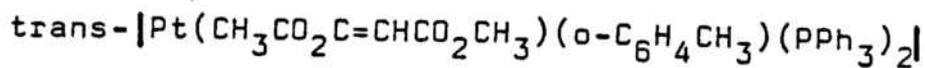
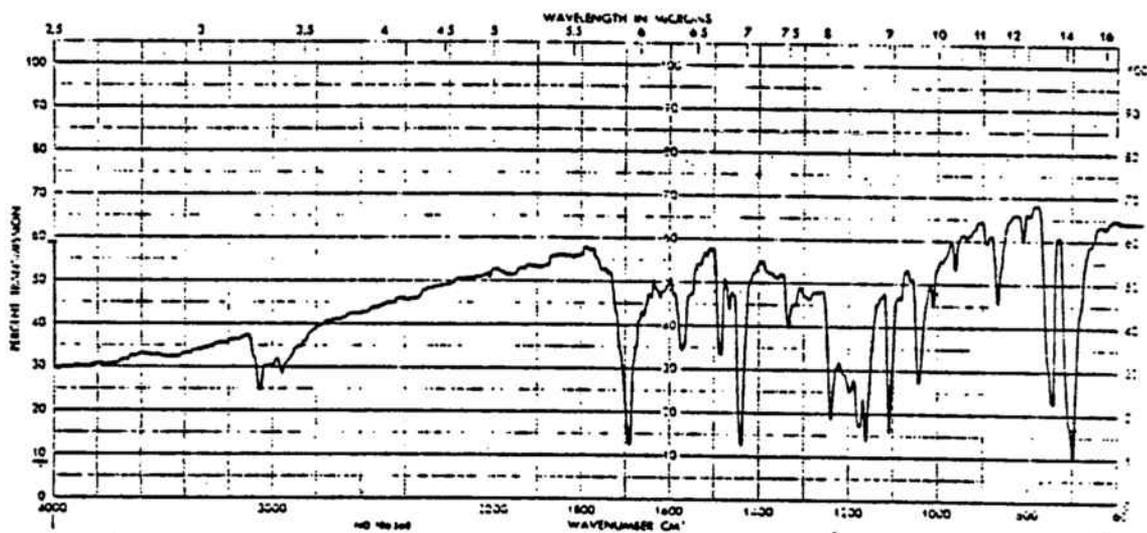
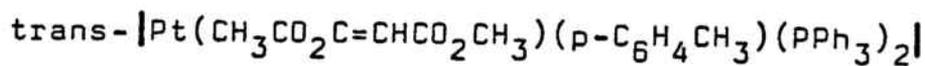
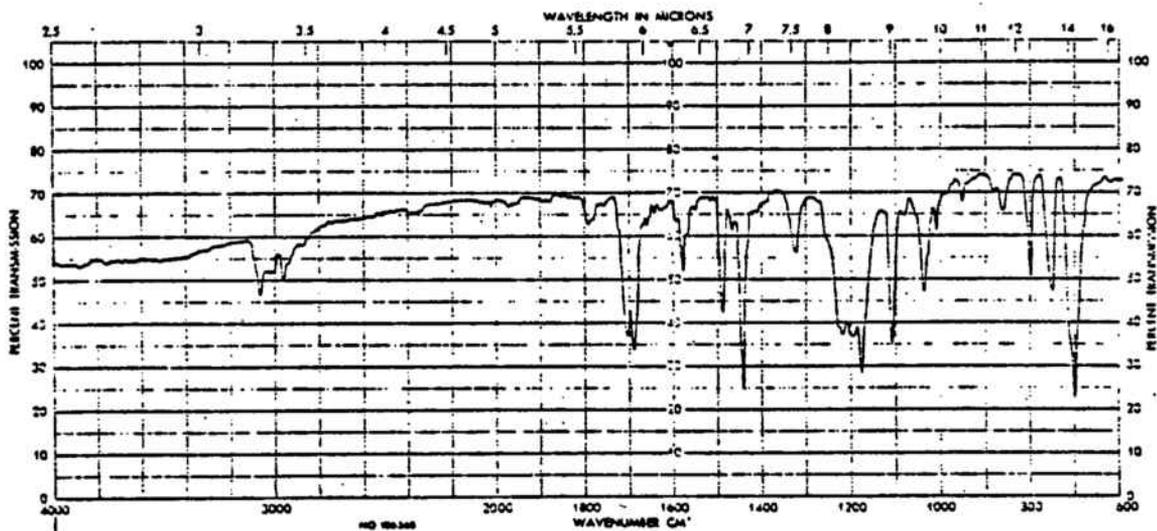
Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  [ $^1\text{H}$ ] de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

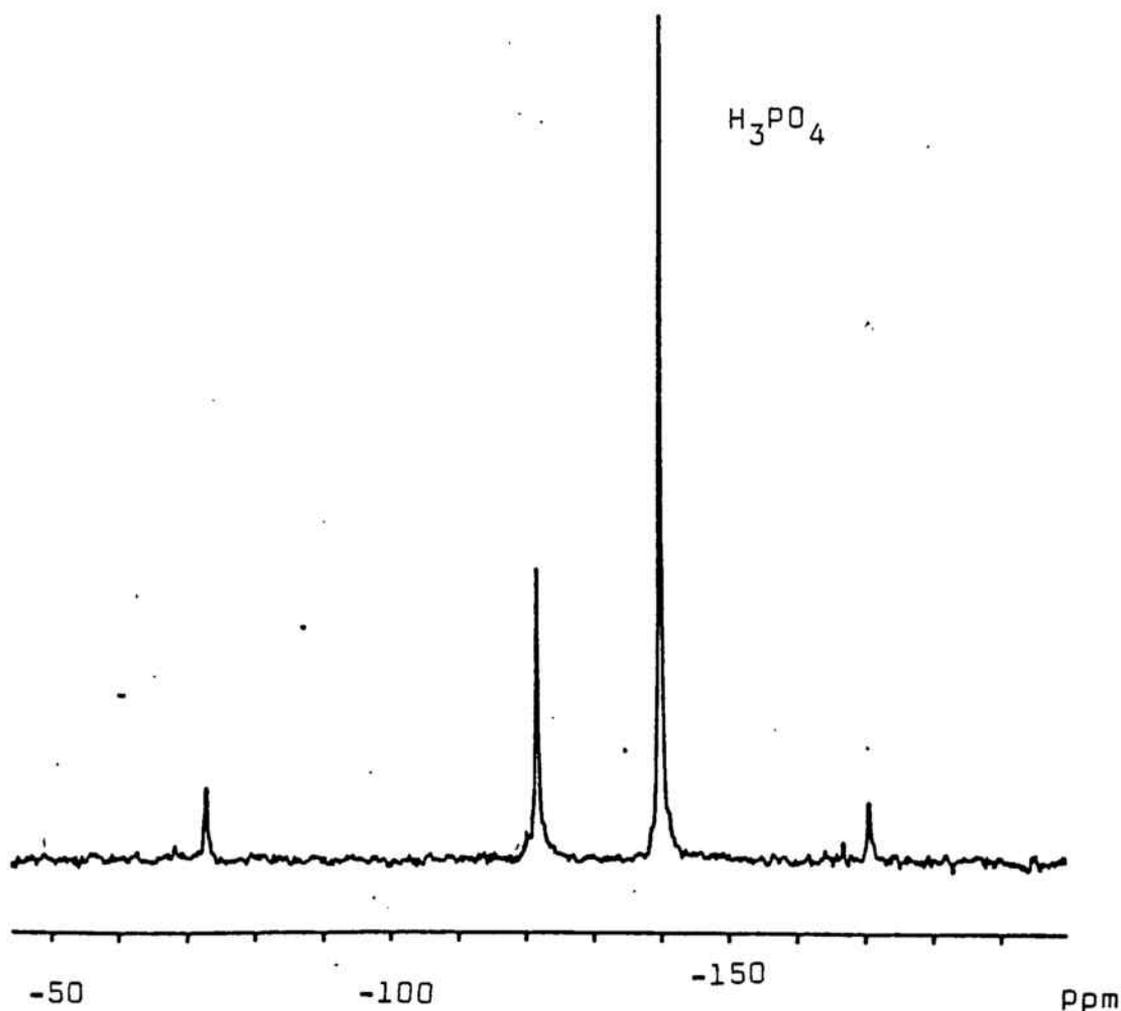
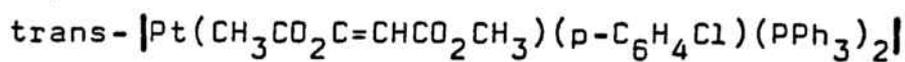
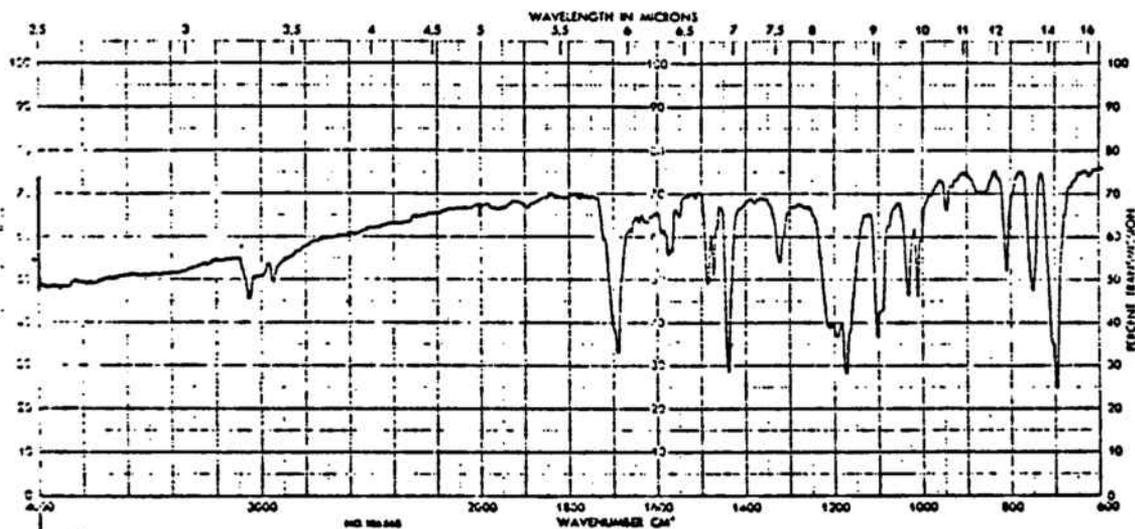


Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}$  ( $^1\text{H}$ ) de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

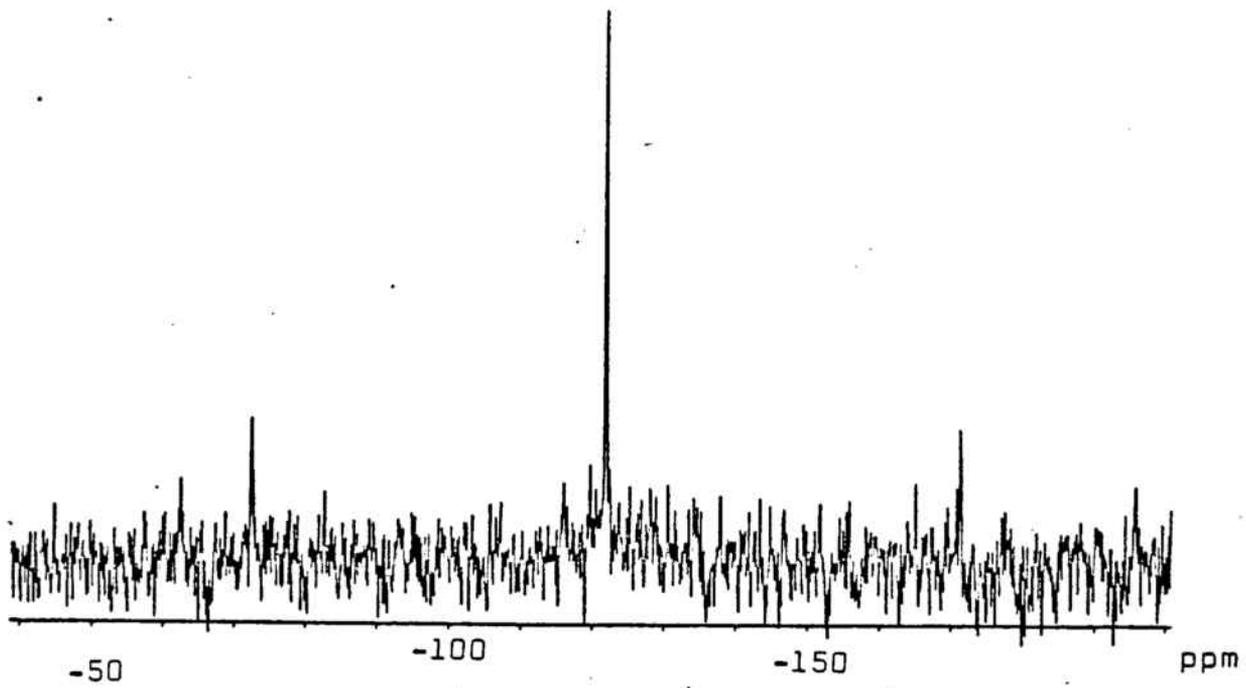


Espectro RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

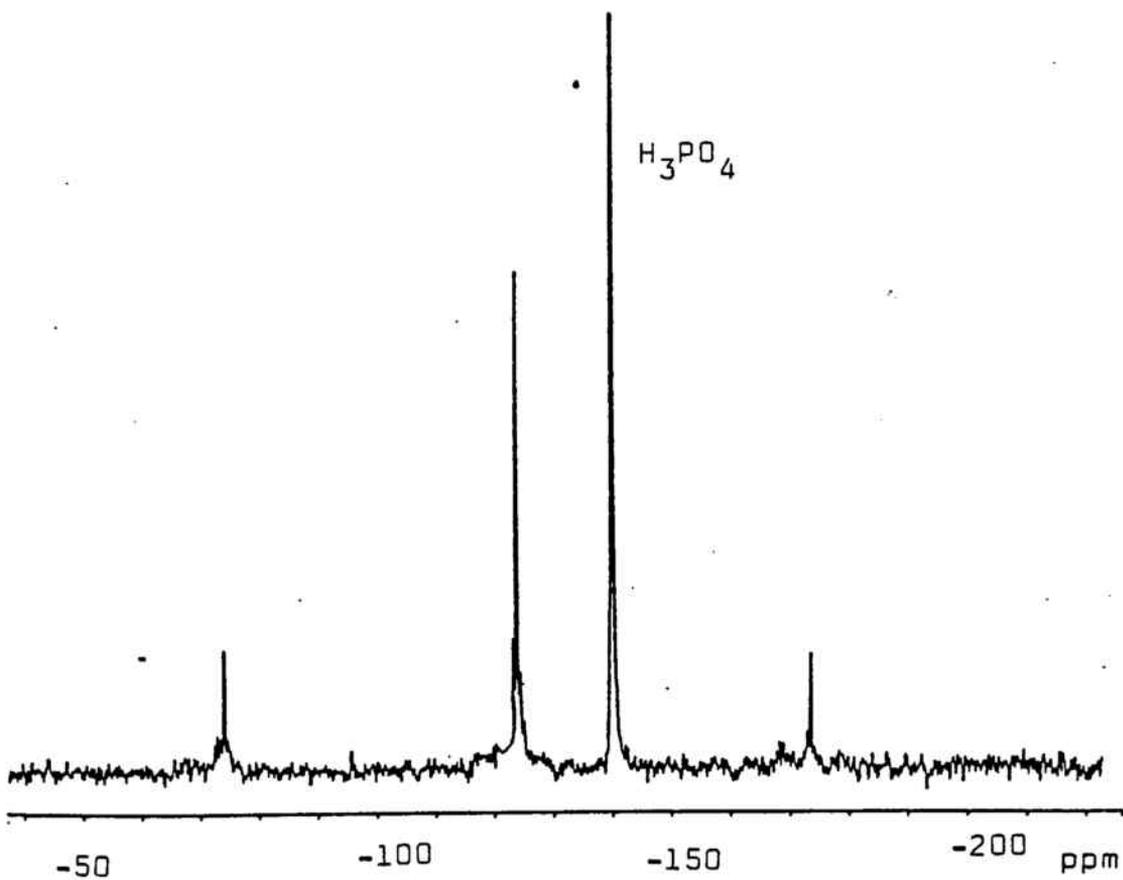




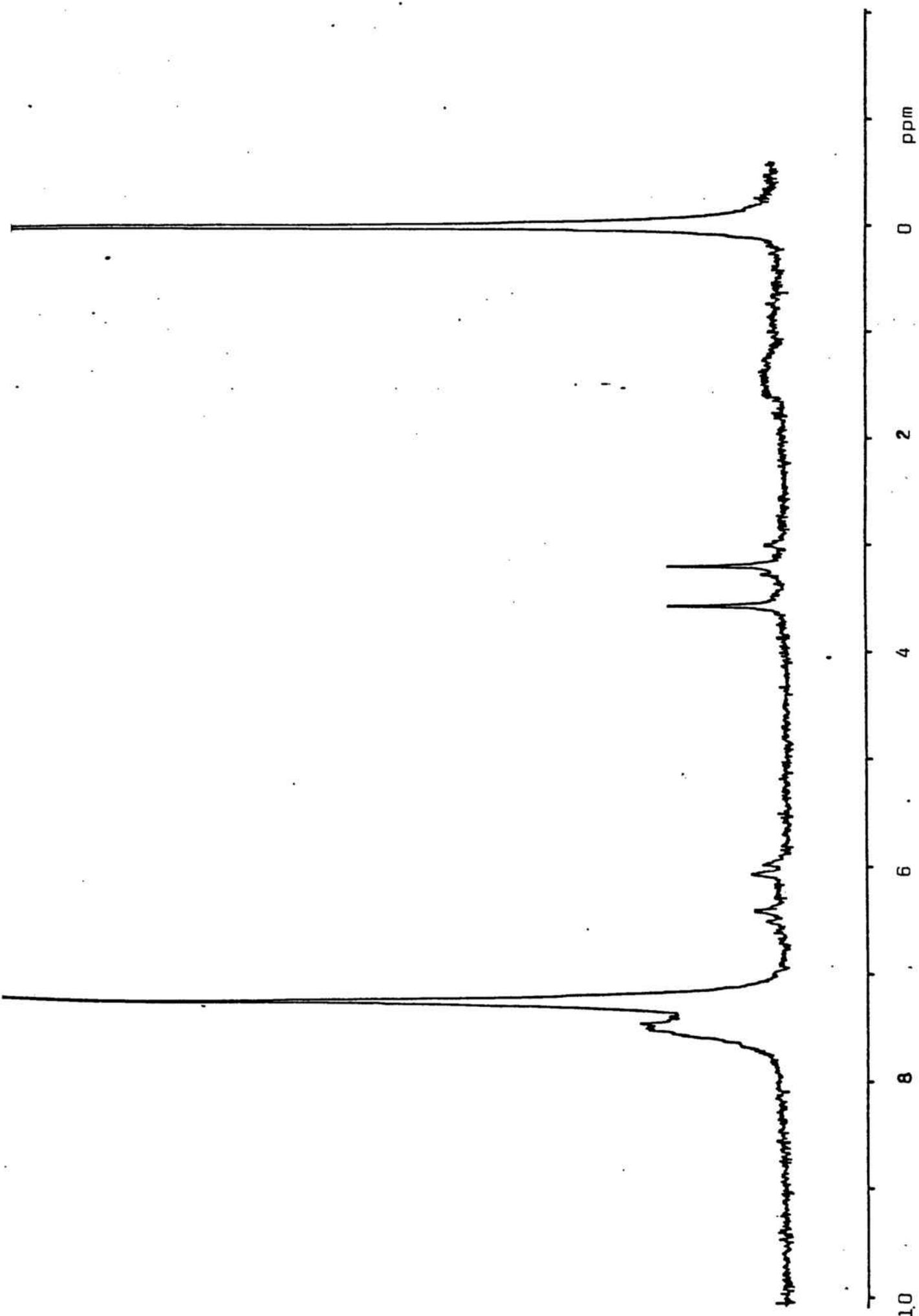
Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de  
 $\text{trans-} \left[ \text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2 \right]$



Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

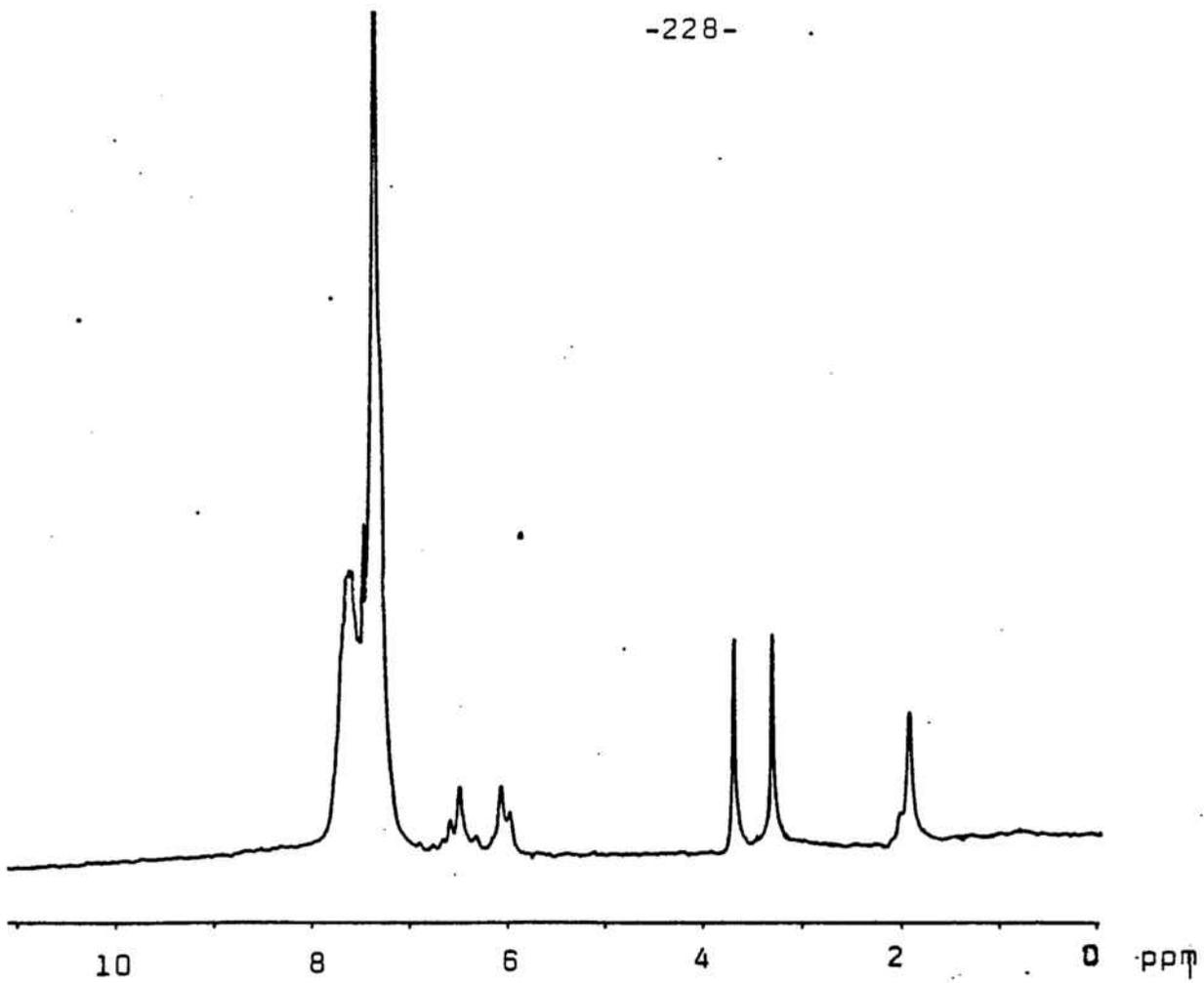


Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

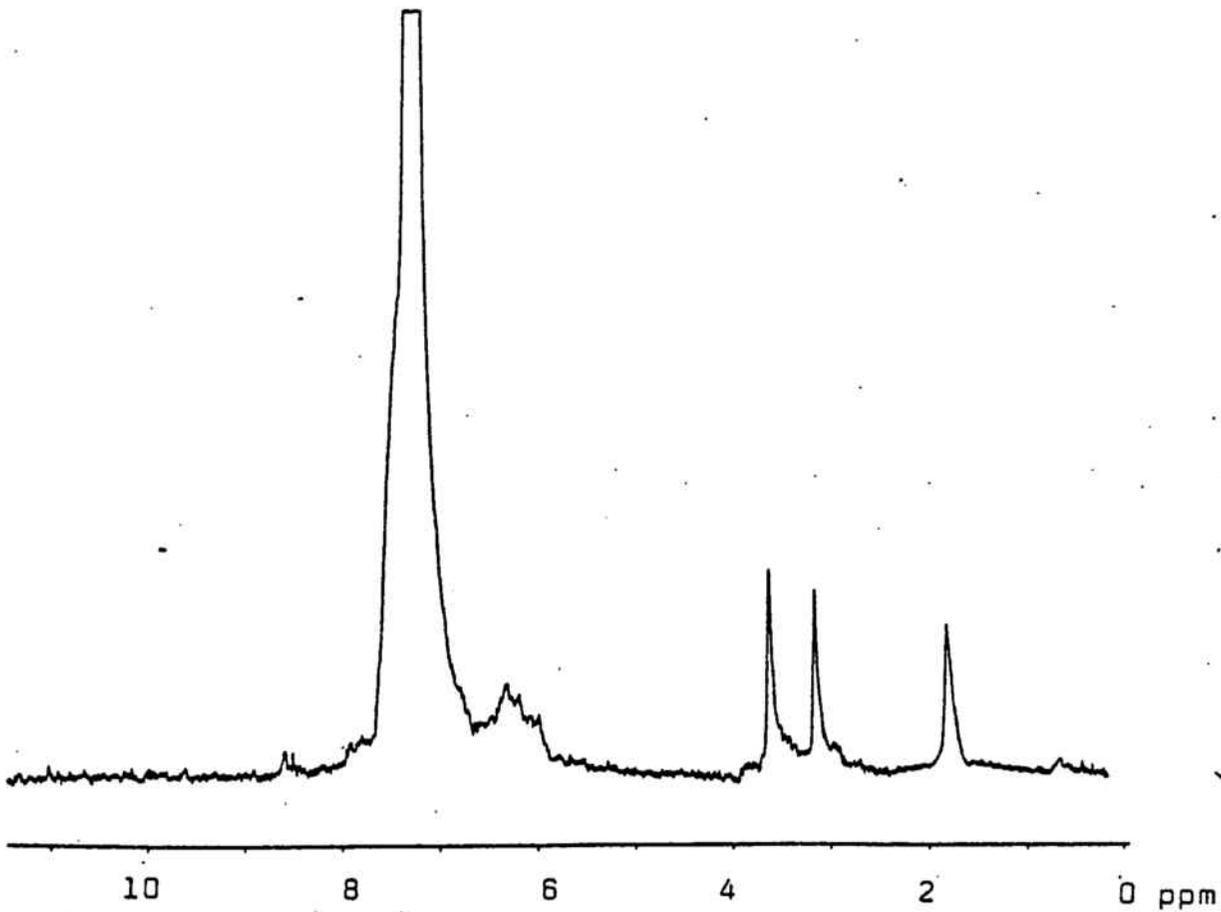


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de trans-[Pt(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

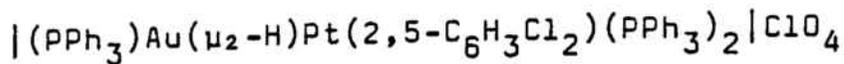
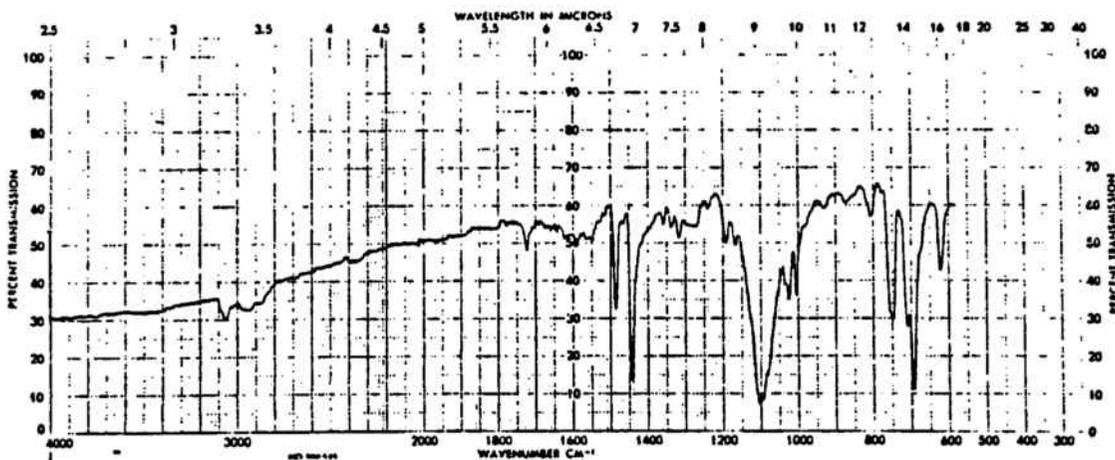
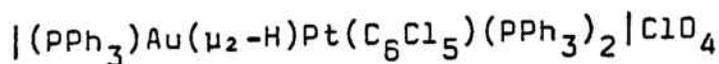
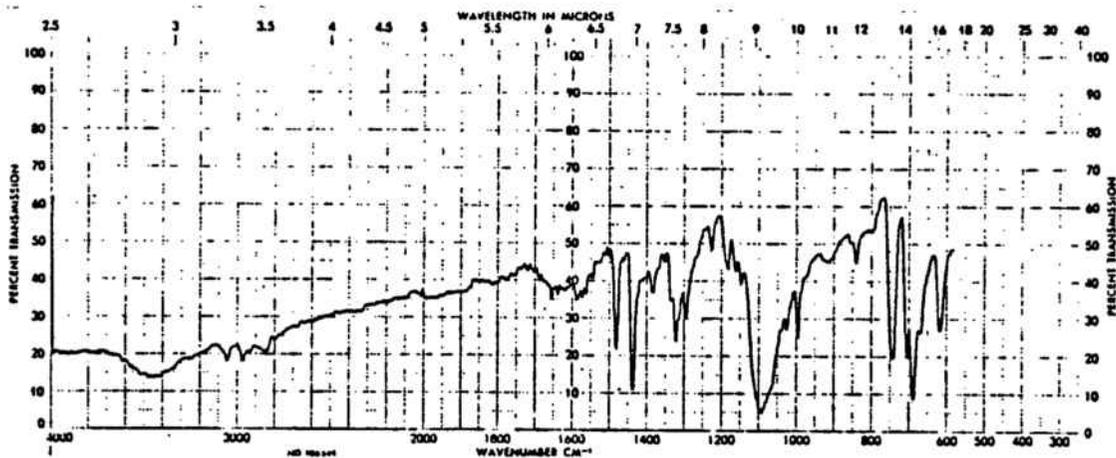
10 . . . . . 8 . . . . . 6 . . . . . 4 . . . . . 2 . . . . . 0 ppm

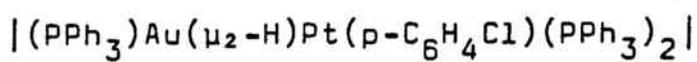
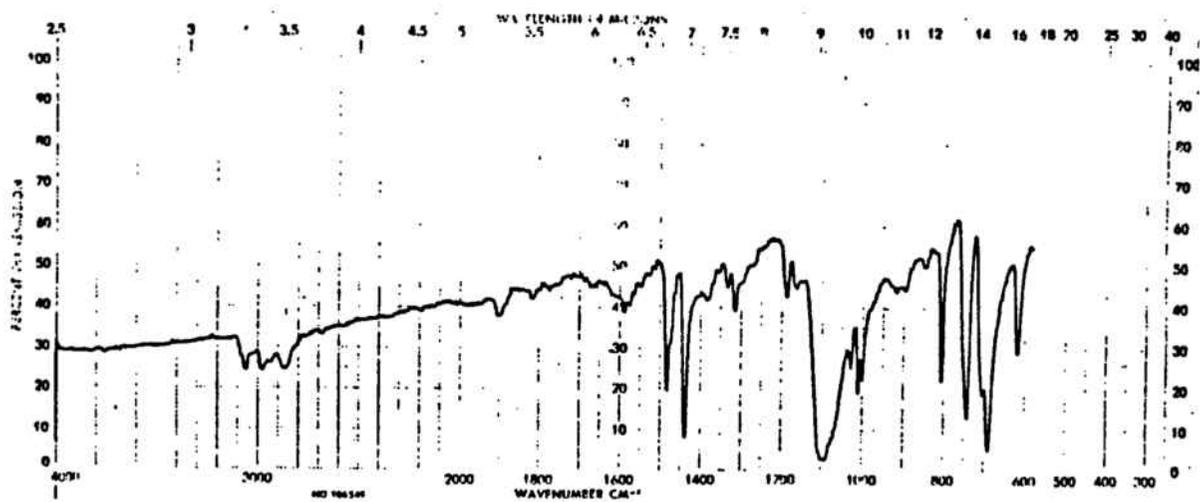


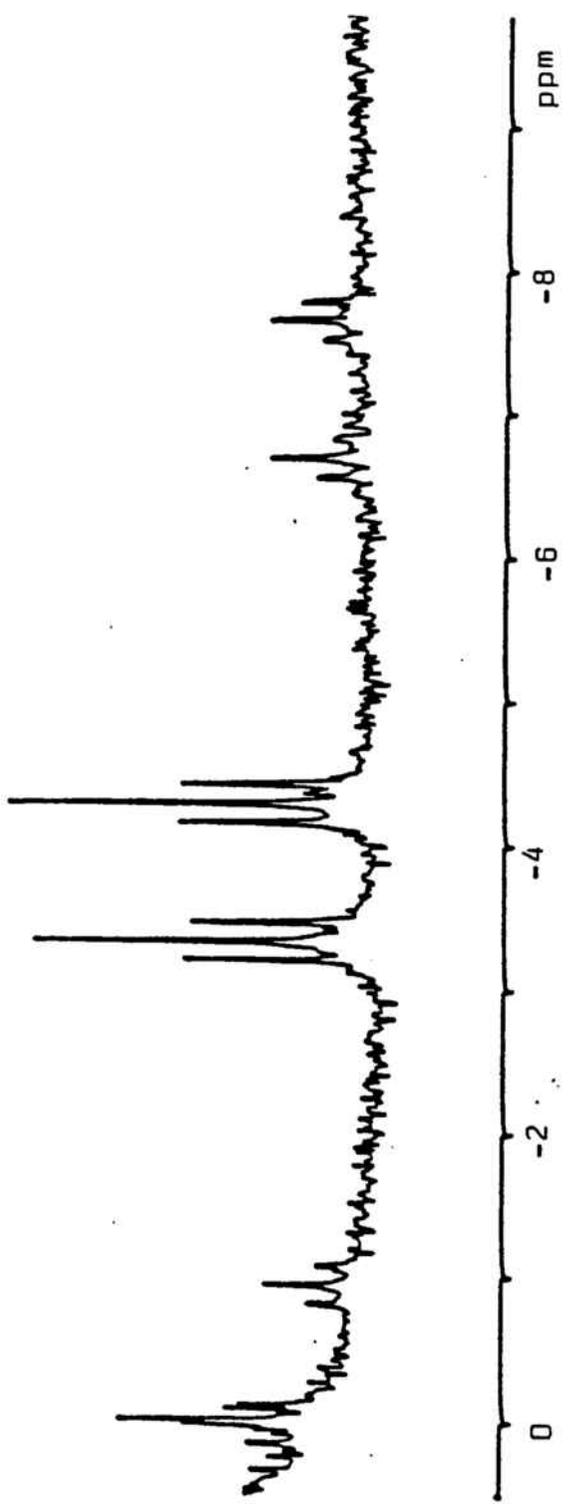
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$



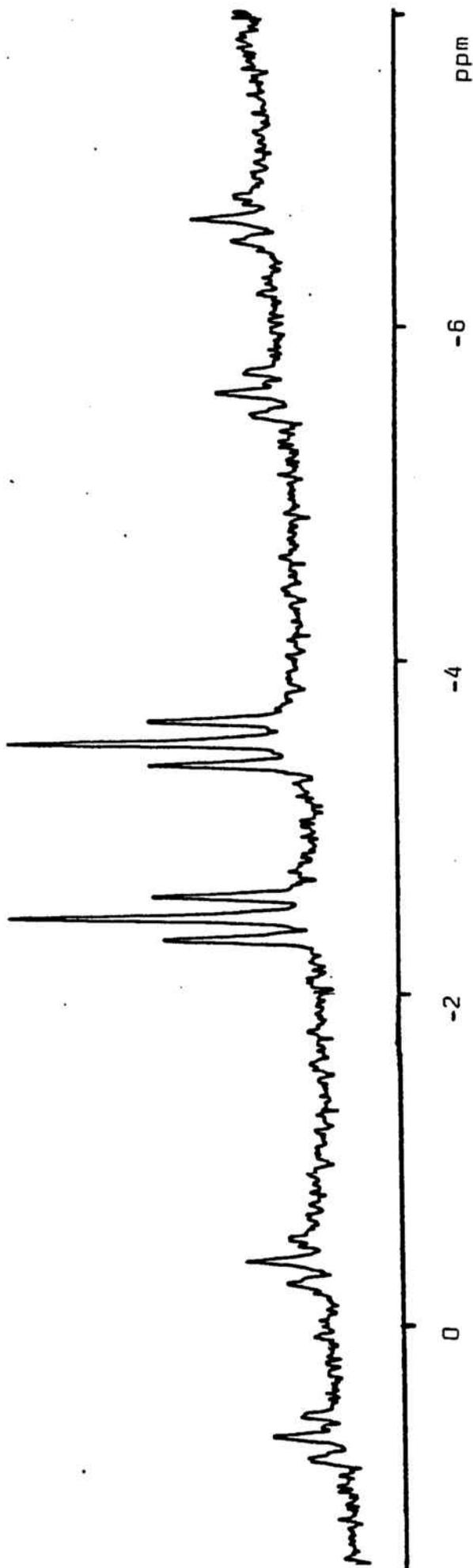
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$



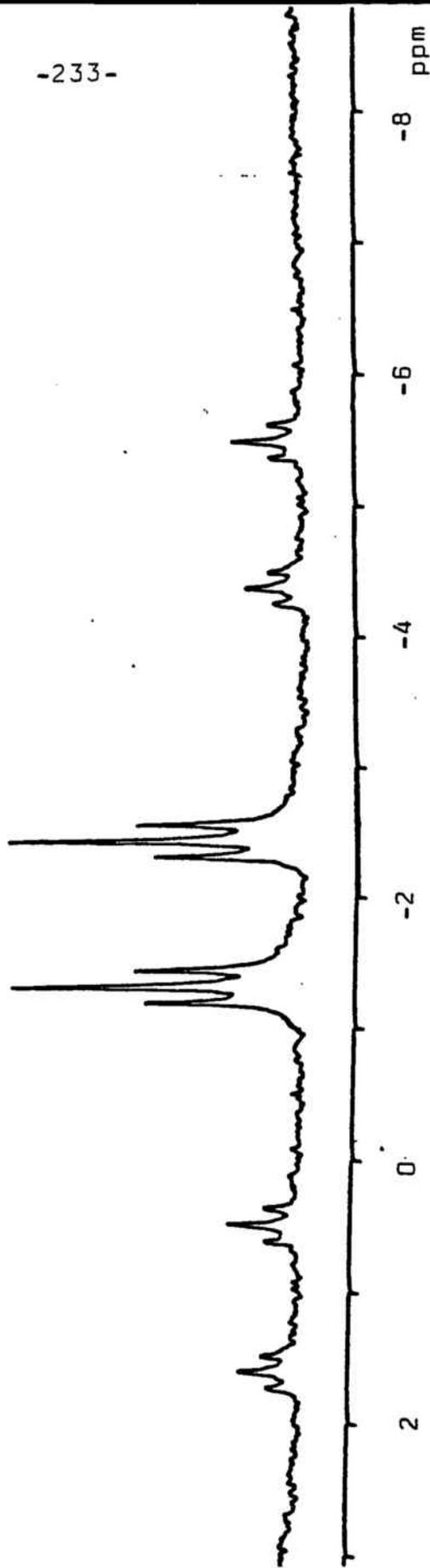




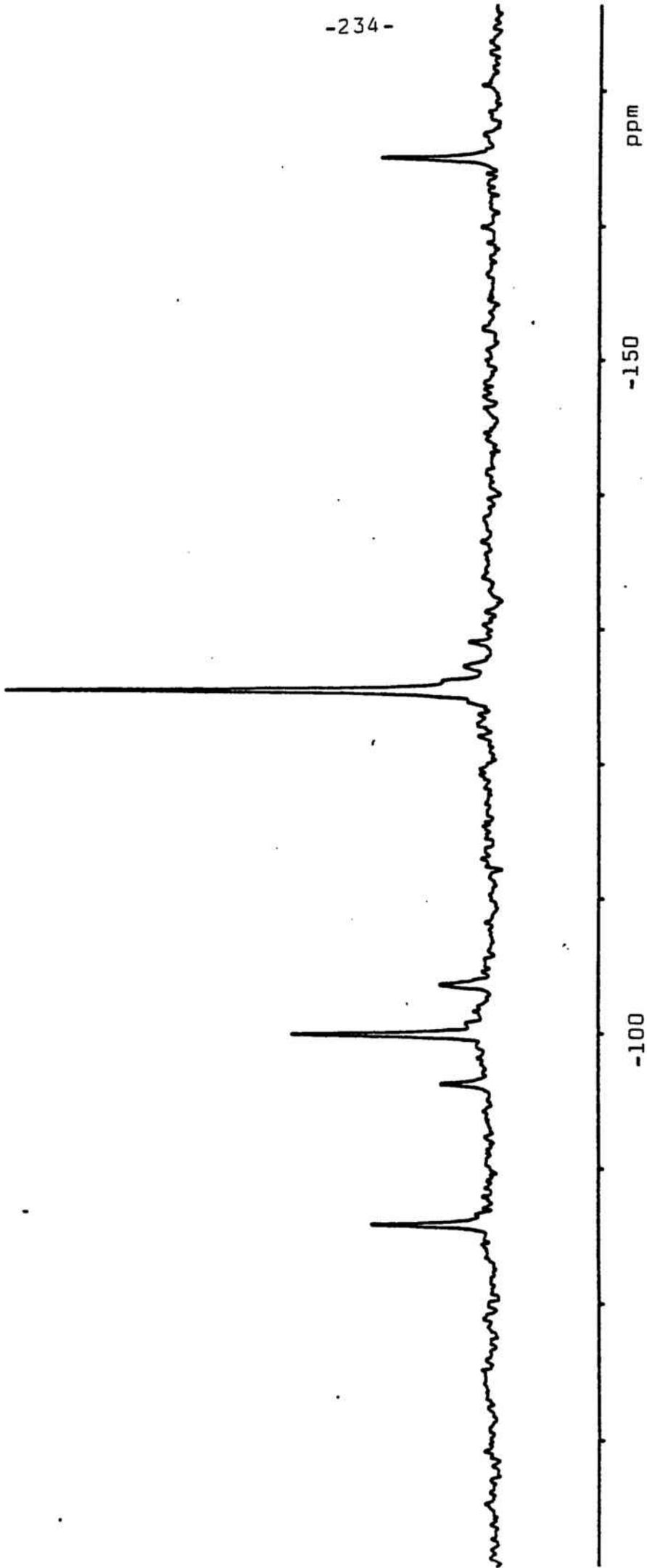
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de  $[(PPh_3)Au(\mu_2-H)Pt(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]ClO_4$



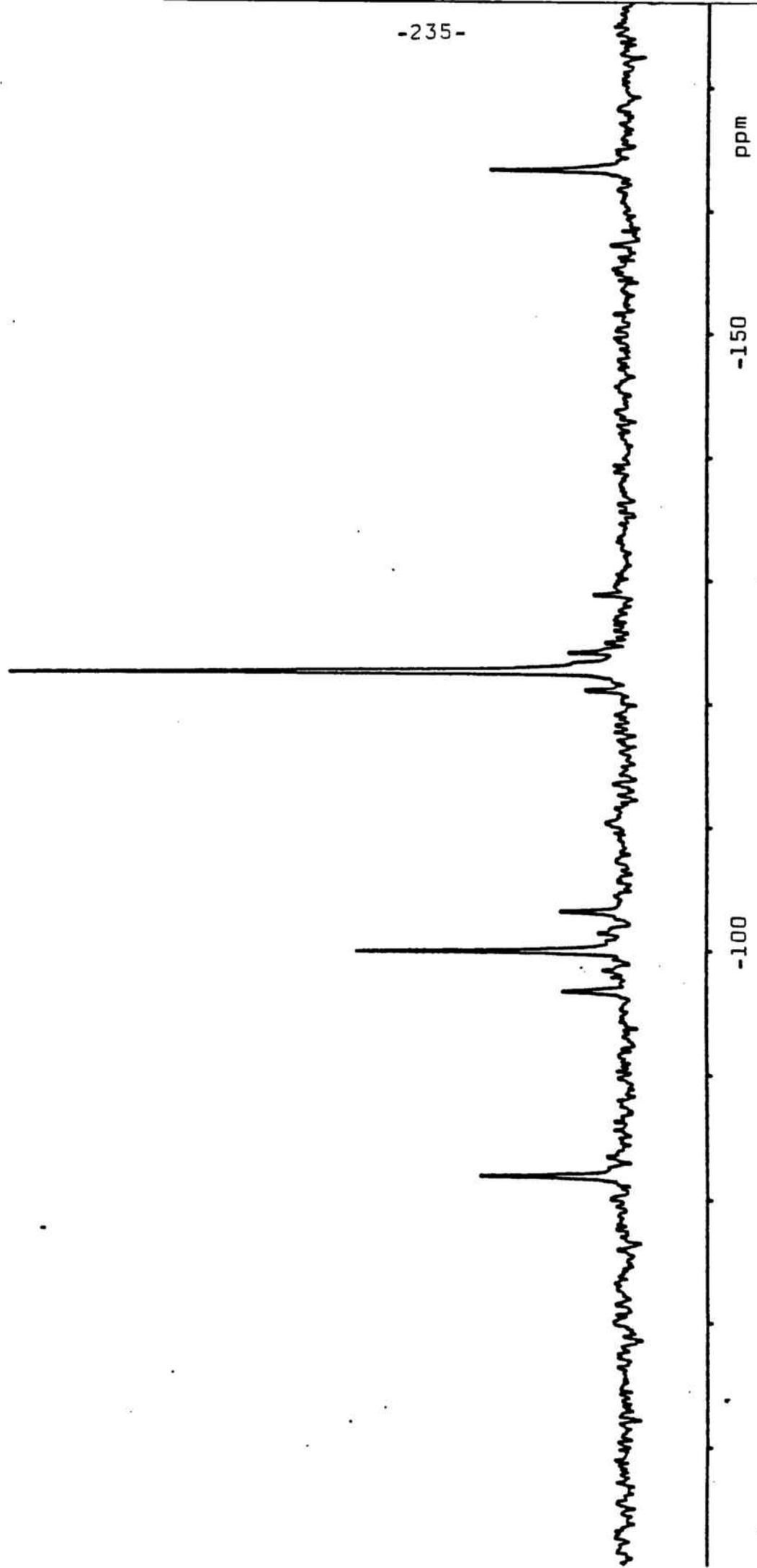
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_3)_4\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$



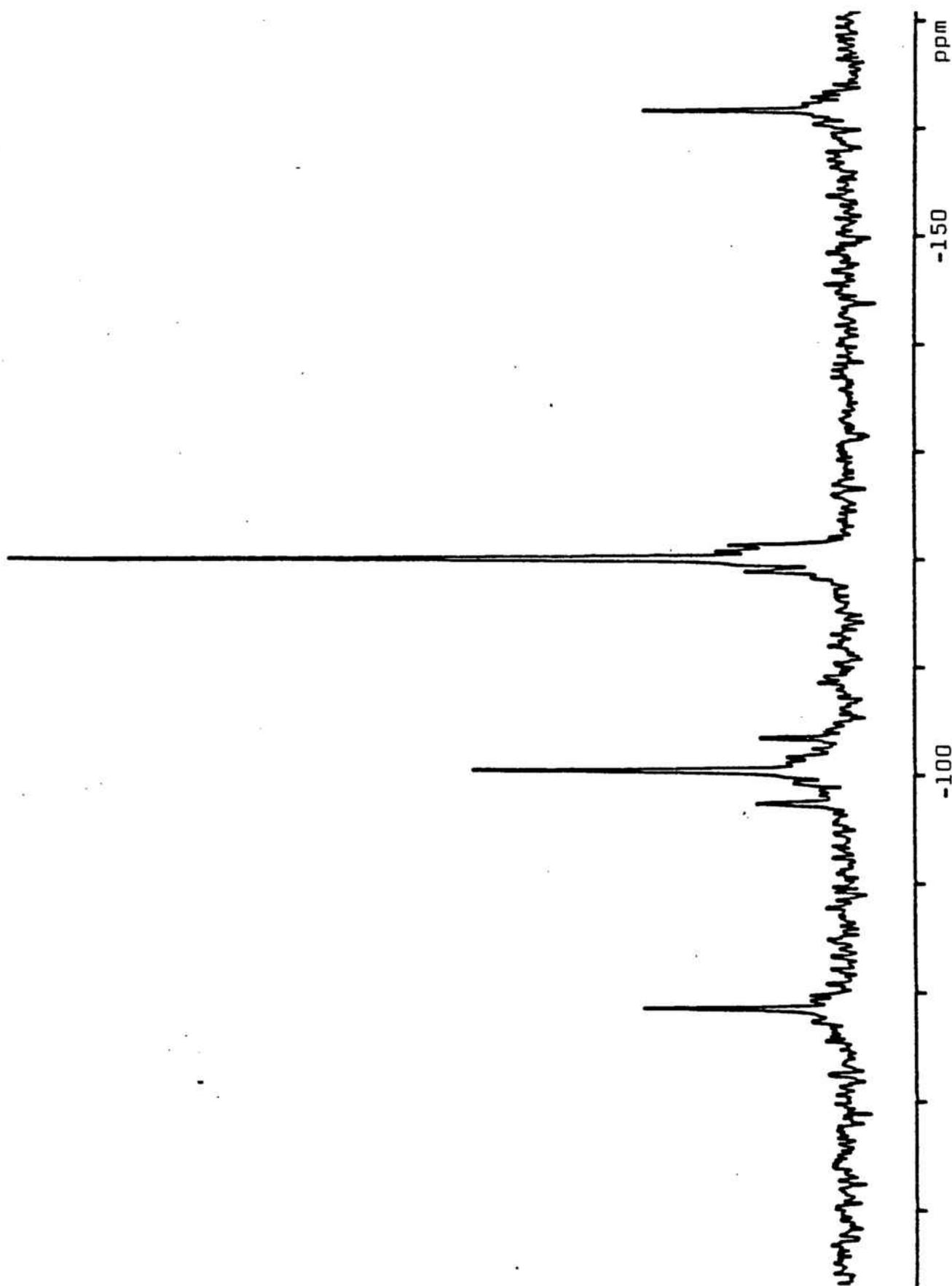
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$



Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$



Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)_2\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$



Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $(\text{PPh}_3)\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$

CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS

4.1. A PARTIR DE LOS ESPECTROS  
DE RMN DE  $^{31}\text{P}$ .

La teoría del acoplamiento entre átomos directamente enlazados, basada en el mecanismo de contacto de Fermi, está bastante bien establecida(134). Esta teoría considera únicamente la interacción entre los momentos nucleares y los momentos de spin de los electrones que están en orbitales s, e involucra a la componente  $\sigma$  del enlace. Para compuestos de platino, las variaciones de  $^1J(P-Pt)$  observadas pueden explicarse usando la ecuación de Pople y Santry(135) para la interacción de Fermi:

$$^1J(P-Pt) \propto \gamma_{Pt} \gamma_P \Delta E^{-1} \alpha_{Pt}^2 \alpha_P^2 |\Psi_{Pt}(0)|^2 |\Psi_P(0)|^2 \quad (1)$$

Los parámetros  $\gamma$  son las relaciones giromagnéticas de los núcleos involucrados,  $\alpha$  es el carácter s del híbrido usado por cada átomo en el enlace Pt-P,  $\Delta E$  es un término de energía de excitación promedio y  $|\Psi(0)|^2$  es la densidad electrónica s de la capa de valencia, implicada en el enlace, evaluada en el núcleo.

Para compuestos de platino(II) con una fosfina determinada, las variaciones en las constantes de acoplamiento se deben a los diferentes valores de  $\alpha_{Pt}^2$ , y en menor grado de  $|\Psi_{Pt}(0)|^2$  si bien éste último no varía mucho para un estado de oxidación dado del platino. Según P.B.Hitchcock los parámetros  $|\Psi_{Pt}(0)|^2$  y  $\Delta E$  solo pueden considerarse constantes para compuestos con similares requerimientos estéricos, en los cuales las variaciones de las distancias de enlace se atribuyen únicamente a efectos electrónicos(136).

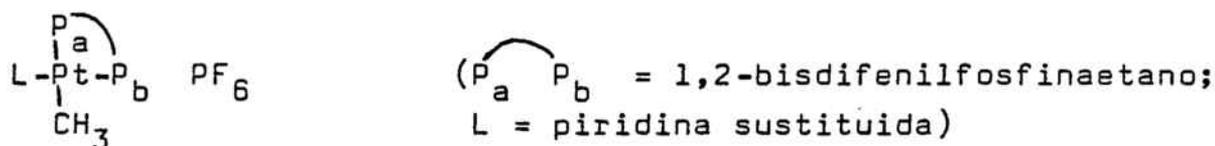
El aumento de la constante de acoplamiento  $^1J(P-Pt)$  al aumentar la electronegatividad del ligando en trans al átomo de fósforo considerado está bien establecido(134), y puede explicarse por el aumento del carácter s del híbrido empleado por el platino en los enlaces P-Pt. En cambio, la influencia de los ligandos cis está menos estudiada. Las predicciones teóricas sugieren que al sustituir un ligando en un complejo  $ML_4$  con enlaces  $\sigma(M-L)$  y en el que M es un  $d^8$  por un ligando más dador resulta

un alargamiento del enlace en trans mientras que el efecto sobre los enlaces en cis es menor y puede ser, en principio, en ambas direcciones por lo cual los efectos estéricos pueden ser decisivos (137). Dixon sugiere que para las constantes de acoplamiento entre dos átomos directamente enlazados los efectos estéricos y también los enlaces  $\pi$  afectan más a la influencia cis que a la influencia trans (138). Con todo, la influencia cis no está bien establecida y para compuestos aparentemente similares se hallan distintos resultados. Por ejemplo, Pregosin encuentra para los compuestos de tipo (139):



una correlación lineal inversa aproximada entre las dos constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P}-\text{Pt})$  al variar el grupo X.

En cambio, para los compuestos de tipo (140):

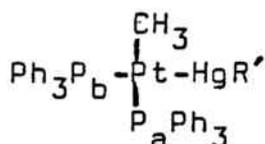


Clark halla unos valores de las constantes de acoplamiento que varían en el mismo sentido al cambiar el ligando L. Las variaciones de  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}_b)$  son mayores que las de la constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}_a)$ . La interpretación dada es que una disminución de la capacidad dadora de L causa un aumento en el carácter s del híbrido empleado para formar el enlace Pt-P, y este efecto es mayor para el átomo de fósforo trans a L.

Con objeto de relacionar los valores de los parámetros espectroscópicos con los cambios en los sustituyentes y concretamente con la electronegatividad de éstos, se han analizado los valores de  $^1\text{J}(\text{P}-\text{Pt})$  para algunas series de compuestos análogos obtenidos. En ocasiones el número de datos no es muy grande, o las variaciones entre los grupos son pequeñas; pese a estas limitaciones, se han podido observar algunas tendencias indicativas

de la influencia de los distintos ligandos coordinados.

Para la serie de compuestos  $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PtHgR}']$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{Cl}_5; 2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3; 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3; 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) se observa una disminución gradual de ambas constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  y  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  al disminuir la electronegatividad de  $\text{R}'$ . Al represen-

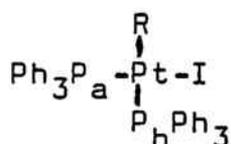


tar  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  frente a  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  se halla una correlación aproximadamente lineal lo que sugiere que, en este caso, las variaciones en la electronegatividad de  $\text{R}'$  afecta por igual a los enlaces en cis y en trans.

Para estos compuestos el aumento del número de átomos de cloro en el anillo aromático, hace disminuir la donación electrónica de  $\text{R}'$ , y por tanto, aumenta el carácter s del híbrido empleado por el platino en ambos enlaces  $\text{Pt-P}$ .

Para los compuestos  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{R}'$  se dedujo que los valores de  $^2\text{J}(\text{H-Hg})$  pueden tomarse como una medida de la electronegatividad de  $\text{R}'$  (141), la cual decrece según el orden:  $\text{C}_6\text{Cl}_5 > 2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4 > 2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4 > 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 > 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4 > 2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 > 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Al representar los valores hallados para  $^2\text{J}(\text{H-Hg})$  frente a los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  para cada grupo  $\text{R}'$  se halla una correlación aproximadamente lineal con pendiente positiva. Así resulta que  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  y  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  varían linealmente con la electronegatividad de  $\text{R}'$ , y el mecanismo de contacto de Fermi puede considerarse el factor dominante en las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  para estos compuestos. Los valores de las constantes de acoplamiento involucradas se indican en las tablas IV (página 49) y XVII (página 259) y la representación gráfica se muestra en la página 247.

Para los compuestos  $\text{cis-|PtIR(PPh}_3)_2|$  ( $R = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) los valores de  $^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}$  y  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  (indicados en la página 264) varían con la electro-negatividad de R en sentido inverso. Concretamente, los valores de  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  aumentan al aumentar la electronegatividad del grupo R. Este hecho puede explicarse aplicando la ecuación (1), de modo que un aumento en la electronegatividad de R supone un aumento del carácter s del híbrido empleado por el platino en el enlace Pt-P<sub>b</sub>.



En cambio, los valores de  $^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}$  disminuyen al aumentar la electronegatividad del grupo R. Por tanto, la influencia cis y la influencia trans tienen un efecto opuesto para esta serie de compuestos.

La variación de  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  es de 240 Hz al variar el grupo R de  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  a 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , y la variación de  $^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}$  es de 118 Hz para los mismos grupos. La mayor variación de los valores de  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  se justifica por la posición trans a R que ocupa P<sub>b</sub>.

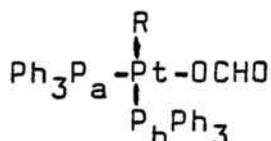
Se puede establecer una correlación lineal inversa entre los valores de  $^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}$  y  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  que sugiere que a medida que el enlace Pt-P<sub>b</sub> se refuerza, el enlace Pt-P<sub>a</sub> se debilita. La representación gráfica de esta correlación se halla en la página 248.

Para los compuestos  $\text{cis-|PtClR(PPh}_3)_2|$  ( $R = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$ ) similares a los preparados en este trabajo, C. Eaborn halla que también que  $^1\text{J(P}_a\text{-Pt)}$  y  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  varían de modo inverso al cambiar el grupo R, y que  $^1\text{J(P}_b\text{-Pt)}$  aumenta al aumentar el efecto inductivo atrayente de electrones de Y (16).

En los compuestos  $\text{trans-|PtClR(PPh}_3)_2|$  ( $R = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$ ) los valores dados por C. Eaborn para  $^1\text{J(P-Pt)}$  disminuyen al aumentar el efecto inductivo atrayente de electrones de Y, de acuerdo con

la variación observada en los compuestos cis para la constante de acoplamiento entre el platino y el átomo de fósforo en cis respecto del grupo R.

Para los compuestos cis- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) los resultados obtenidos para las constantes de acoplamiento son similares a los obtenidos para los compuestos cis- $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$ .



En efecto, los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  aumentan al aumentar la electronegatividad del grupo R; en cambio, los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  disminuyen. Estos valores se indican en la tabla IX. La variación de  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  es de 255 Hz mientras que los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  se sitúan en un margen de 151 Hz por lo cual se deduce que la influencia trans tiene un efecto mayor y en sentido inverso a la influencia cis.

En este caso, es posible también hallar una correlación lineal inversa entre los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  y  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$ . La representación gráfica de esta correlación se halla en la página 249.

Para los isómeros trans de los formiatocomplejos las variaciones de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  son pequeñas, en un margen de 70 Hz, correspondiendo los valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  mayores a los grupos menos electroatrayentes. Este resultado está de acuerdo con la influencia cis hallada para los isómeros de geometría cis. Existe una correlación lineal directa entre los valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  para los compuestos trans y los valores de  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$  para los compuestos cis que sugiere que la influencia cis del grupo R tiene un efecto similar en los isómeros de configuración cis o trans (página 250).

En función de los resultados obtenidos hasta ahora cabría esperar que para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , la influencia cis del grupo R haga disminuir el valor de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  a medida que aumenta la electronegatividad del grupo R. Los valores obtenidos (indicados en la tabla X) muestran que, en líneas generales puede considerarse una variación de los valores de la constante de acoplamiento en este sentido. Sin embargo, los valores obtenidos para  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  cuando  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  o  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  son anómalos, ya que son mayores de lo que cabría esperar para los grupos más electronegativos de la serie considerada.

Dado que estos grupos son los únicos que poseen dos átomos de cloro en las posiciones orto respecto del platino, puede considerarse que los efectos estéreos influyen de uno u otro modo sobre los valores de estas constantes.

Sin embargo, no se habían hallado resultados similares para los compuestos cis- y trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  y cis- $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$  para los cuales los grupos R también poseen distintos requerimientos estéreos.

En el caso de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , los ligandos en torno al átomo de platino poseen unos tamaños muy diferentes, ya que los ligandos fosfina y el grupo R son muy voluminosos y en cambio el ligando hidruro es muy pequeño y por este motivo cabe esperar distorsiones importantes en esta molécula, respecto de la geometría plano-cuadrada. Estas distorsiones pueden ser responsables de las desviaciones observadas en los valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$ .

Para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  los valores de  $\nu(\text{Pt-H})$  pueden, en principio, relacionarse con la electronegatividad de los grupos R. Así, a medida que el grupo R es más electroatrayente, aumenta la fuerza del enlace Pt-H en trans respecto al grupo R, y por tanto, aumenta el valor de  $\nu(\text{Pt-H})$ .

D.P. Arnold y M.A. Bennett han realizado un estudio espectroscópico de las dos series de compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{R} = m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  y  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  (18). Entre otras conclusiones, estos autores hallan que  $\nu(\text{Pt-H})$  aumenta y  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  disminuye al au-

mentar el carácter electroatrayente de Y, para cada una de las series de compuestos. Así, los sustituyentes atrayentes de electrones debilitan el enlace en cis P-Pt y refuerzan el enlace en trans Pt-H, de modo que es posible hallar una correlación lineal inversa entre  $^1J(P-Pt)$  y  $\nu(Pt-H)$  para las dos series de compuestos, la cual muestra que la influencia cis de los grupos arilo tiene un efecto opuesto a la influencia trans de los mismos.

Los valores obtenidos para  $\nu(Pt-H)$  en los compuestos trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$  preparados, no aumentan progresivamente con la electronegatividad de R sino que presentan discontinuidades. Estas se pueden atribuir a los distintos requerimientos estéreos de estos compuestos, ya que considerando por separado aquellos compuestos en los que R tiene dos, un o ningún sustituyente en orto, se observa un aumento de  $\nu(Pt-H)$  con la electronegatividad de R para cada uno de los grupos de compuestos. Del mismo modo, es posible hallar para estos compuestos correlaciones lineales inversas entre  $^1J(P-Pt)$  y  $\nu(Pt-H)$  para los compuestos con un o ningún sustituyente orto en el grupo R, separadamente. Así cuanto más electronegativo es el grupo R más fuerte es el enlace Pt-H (trans al grupo R) y más débil es el Pt-P (cis al grupo R). La representación gráfica se muestra en la página 251.

Las correlaciones halladas indican que la influencia trans de los grupos R disminuye al aumentar la electronegatividad. La influencia cis opera, en general, en sentido inverso a la influencia trans pero está más afectada por los requerimientos estéreos, en el caso de los compuestos trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$ , y en el caso de los compuestos cis- $|(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR'|$  la influencia cis y la trans. tienen un efecto similar.

4.2. A PARTIR DE LOS ESPECTROS  
DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y DE  $^{195}\text{Pt}$

Han sido estudiados los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para numerosos compuestos con enlace Pt-H, neutros de tipo trans- $|\text{PtHXL}_2|$  (142)(143)(144) o catiónicos de tipo trans- $|\text{PtHXL}_2|^+$  (145); estos compuestos resultan adecuados para estudiar la influencia trans de distintos ligandos a partir de los valores de  $^1\text{J}(\text{Pt-H})$  ya que el enlace Pt-H puede considerarse  $\sigma$  puro.

Aplicando la ecuación deducida para el contacto de Fermi al acoplamiento entre el platino y el hidrógeno se halla (145):

$$(2) \quad ^1\text{J}(\text{Pt-H}) \propto \gamma_{\text{Pt}} \gamma_{\text{H}} \Delta E^{-1} \alpha_{\text{Pt}}^2 \alpha_{\text{H}}^2 |\psi_{\text{Pt}}(0)|^2 |\psi_{\text{H}}(0)|^2$$

El término de energía de excitación promedio  $\Delta E$  puede considerarse constante para una serie de compuestos similares, y los valores de  $\alpha_{\text{H}}$  y  $|\psi_{\text{Pt}}(0)|^2$  son prácticamente constantes al variar el ligando trans a H. Por ello, las variaciones de  $^1\text{J}(\text{Pt-H})$  se atribuyen a  $\alpha_{\text{Pt}}$  y a  $|\psi_{\text{Pt}}(0)|^2$ . Un aumento del carácter electroatrayente del ligando trans a H, provoca un aumento del carácter s del híbrido empleado por el platino para formar el enlace Pt-H que conlleva un aumento de  $^1\text{J}(\text{Pt-H})$ .

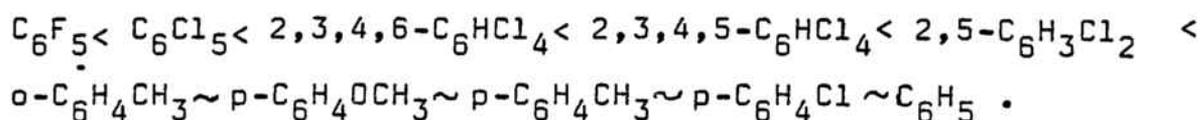
Los valores del desplazamiento químico del ligando hidruro  $\delta(\text{H})$  pueden interpretarse en base al modelo de Buckingham y Stephens para los desplazamientos químicos en compuestos de platino plano-cuadrados (146). El desplazamiento a campo alto del ligando hidruro se atribuye al apantallamiento paramagnético  $\sigma_{\text{p}}$  del núcleo de hidrógeno por los electrones 5d del platino, y a su vez  $\sigma_{\text{p}}$  puede considerarse que varía proporcionalmente a  $1/R^3$ , siendo R la distancia Pt-H. Al aumentar el carácter electroatrayente de los grupos unidos al platino, en un compuesto de tipo trans- $|\text{PtHXL}_2|$ , disminuye la distancia Pt-H, por lo cual la señal se desplaza a campo más alto.

D.P. Arnold y M.A. Bennett han estudiado las series de compuestos trans- $|\text{PtH}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{PEt}_3)_2|$  y trans- $|\text{PtH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{PEt}_3)_2|$  y han hallado que  $\delta(\text{H})$  se desplaza hacia campos mayores al aumentar el carácter electroatrayente de Y, lo cual está de acuer-

do con las ideas expuestas para el desplazamiento químico del ligando hidruro. En cambio, las constantes de acoplamiento  $^1J(\text{Pt-H})$  resultan ser prácticamente insensibles al sustituyente Y. Estos autores sugieren que la interpretación de los valores de  $^1J(\text{Pt-H})$  aplicando la teoría de Fermi no es válida cuando existen dos grupos fuertemente  $\sigma$ -dadores en posiciones mutuamente trans (68).

Para los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  preparados, se puede observar que los valores de  $^1J(\text{Pt-H})$  son prácticamente constantes cuando  $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $Y = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{H}$ ), lo cual está de acuerdo con el resultado obtenido por D.P. Arnold y M.A. Bennett. En cambio, cuando R es un grupo policlorofenilo con 1 o 2 átomos de cloro en orto ( $R = \text{C}_6\text{Cl}_5; 2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ), se observa que  $^1J(\text{Pt-H})$  aumenta gradualmente con la electronegatividad de R, en un intervalo de 53 Hz al pasar de  $R = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  a  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , siguiendo la tendencia esperada según la teoría de Fermi. Para estos grupos R se halla además que los valores de  $\delta(\text{H})$  se desplazan hacia campo alto al hacerse R más electronegativo. Estos resultados muestran que a medida que R es más electroatrayente el enlace Pt-H se hace más fuerte y más corto con el consiguiente aumento de  $^1J(\text{Pt-H})$  y disminución de  $\delta(\text{H})$ . Se puede establecer una correlación lineal inversa entre los valores de  $\delta(\text{H})$  y de  $^1J(\text{Pt-H})$  para estos compuestos. Los valores de estos parámetros se indican en la tabla X, y en la página 252 se muestra la representación gráfica de la correlación hallada.

Por otra parte, a partir de los valores de  $^1J(\text{Pt-H})$  puede deducirse el orden de influencia trans:



Para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , se observa que de modo general  $\delta(\text{Pt})$  se desplaza a campo más alto a medida que el grupo R es más electronegativo. Sin embargo, para  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) el valor de  $\delta(\text{Pt})$  es prácticamente constante.

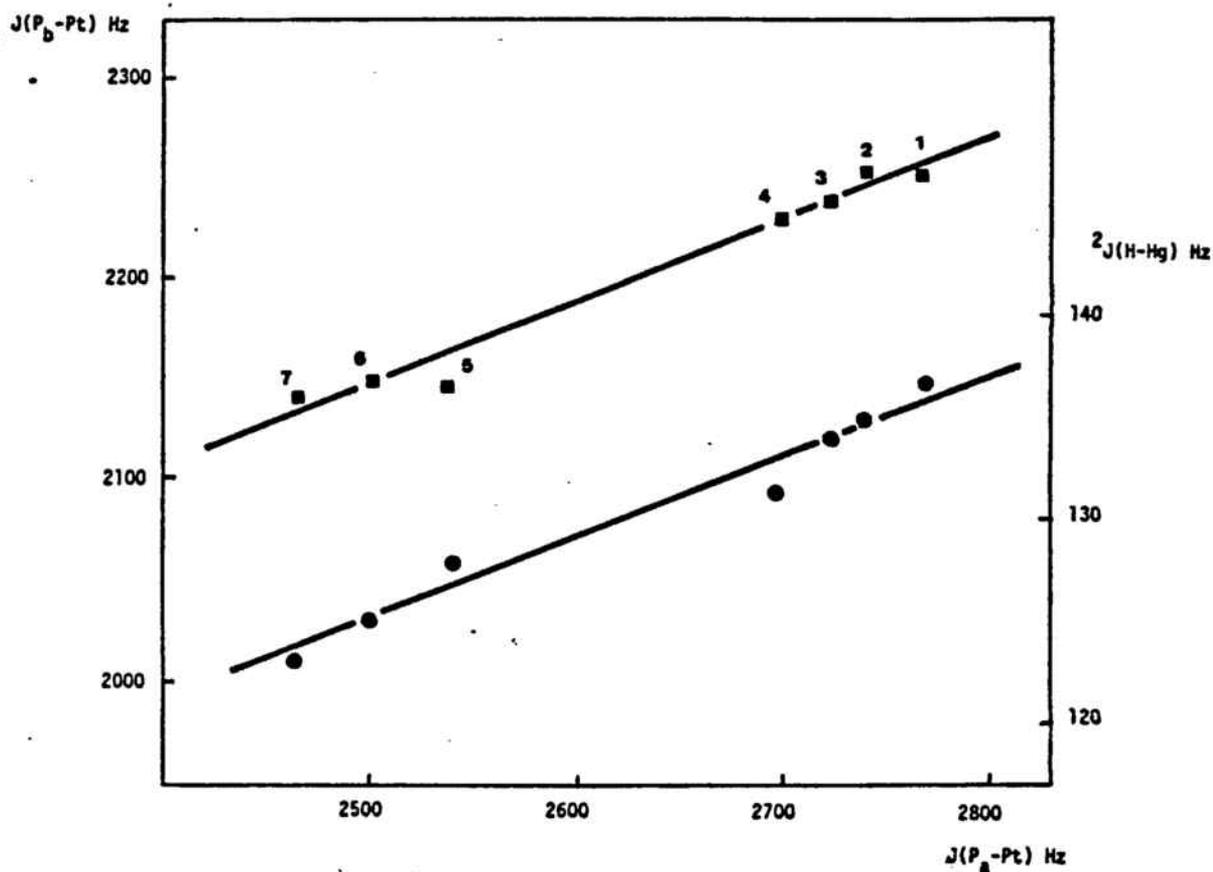
Estos resultados son similares a los obtenidos para los valores de  $\delta(\text{H})$ , ya que la resonancia del hidruro se desplaza a campo más alto al aumentar la electronegatividad de R y es prácticamente constante para  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$ .

De hecho, para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  preparados puede establecerse una correlación lineal entre los valores de los desplazamientos químicos de los núcleos de hidrógeno y de platino. Los valores se indican en las tablas X y XI y la representación gráfica se muestra en la página 253.

Según Buckingham y Stephens(146) la resonancia de los hidruros a campo alto puede atribuirse al apantallamiento paramagnético  $\sigma_p$  del núcleo del núcleo de hidrógeno por los electrones 5d del platino. Por otra parte, para los metales, y concretamente para el platino, se considera que el principal factor que incide en el apantallamiento es el término paramagnético, mientras que el término diamagnético y las contribuciones anisotrópicas son menos importantes (100).

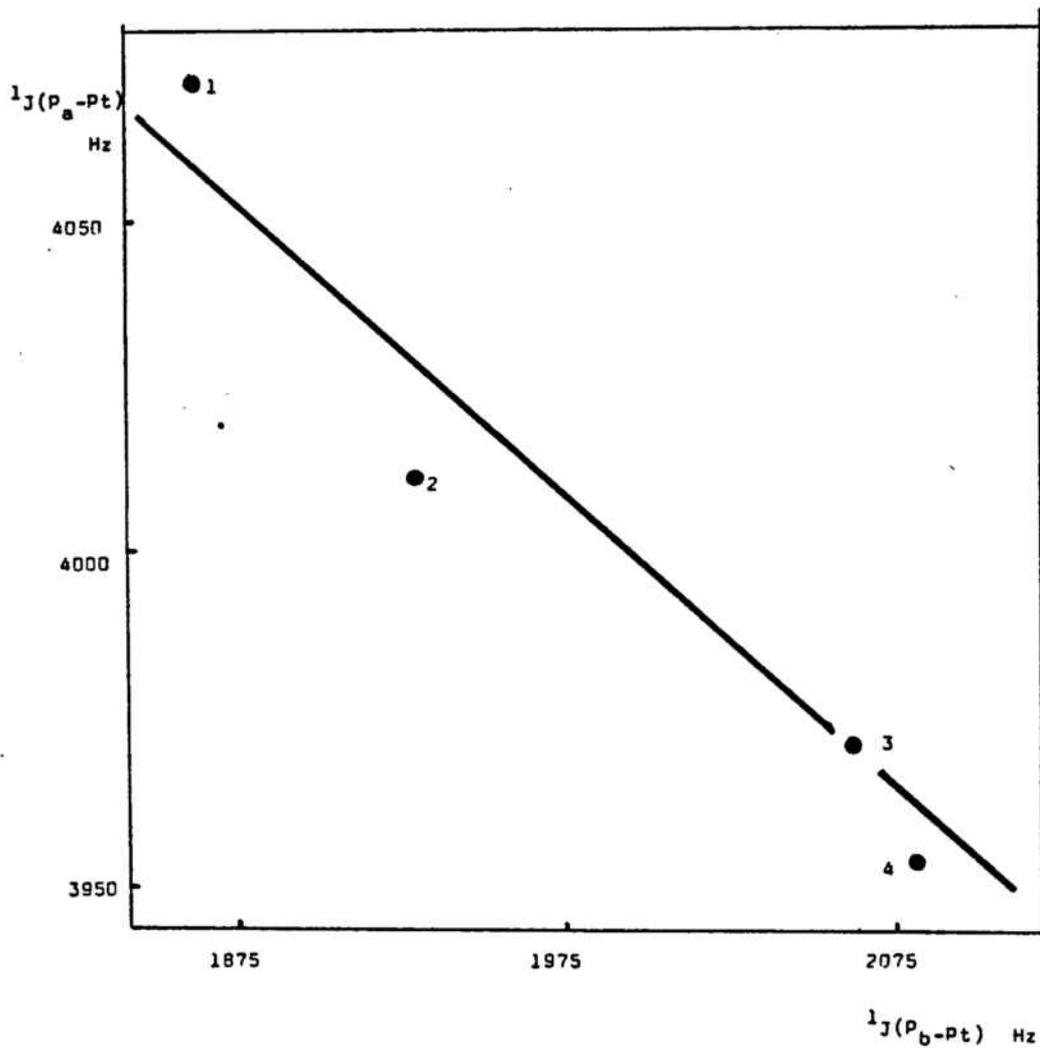
El apantallamiento del núcleo de platino, así como del núcleo de hidrógeno unido a éste, se debe a la presencia de los electrones 5d del platino. Así pues, las variaciones de electronegatividad del grupo R afectan por igual a los desplazamientos químicos de ambos núcleos.

Figuras



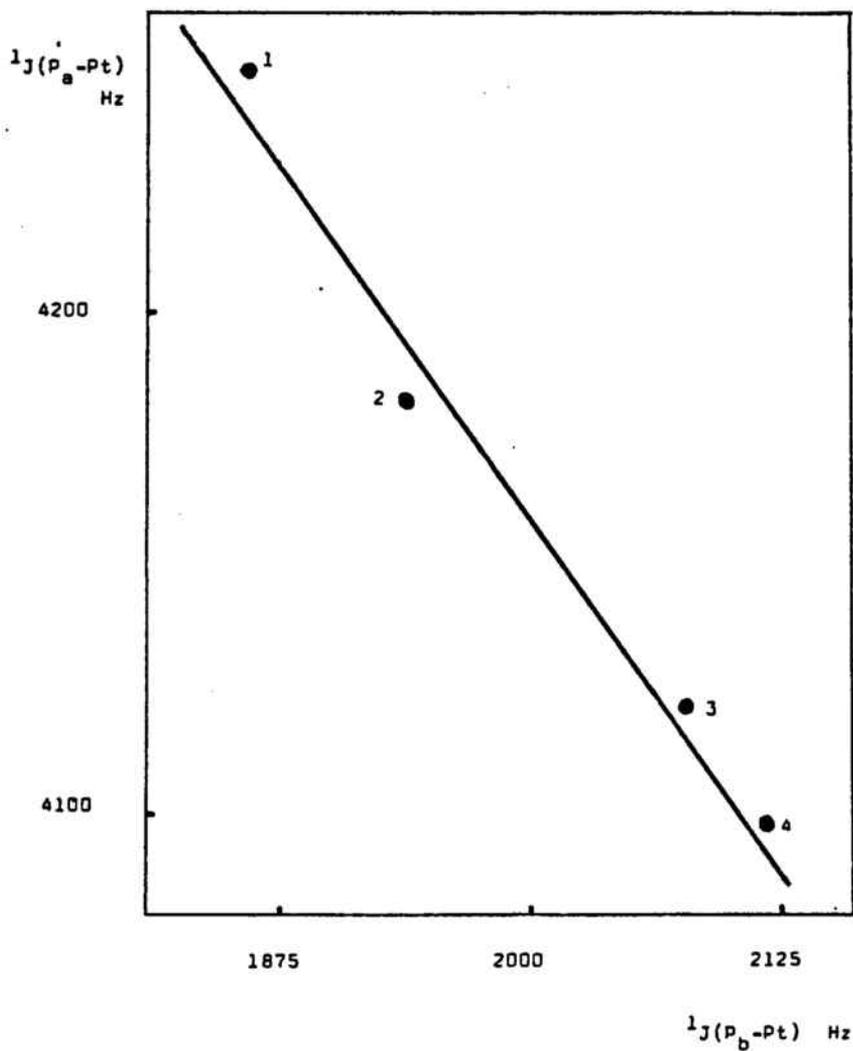
- $^1J(P_b-Pt)$  frente a  $^1J(P_a-Pt)$  para los compuestos  $cis-[(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR']$  ( $r = 0,977$ )
- $^2J(H-Hg)$  para los compuestos  $[Hg(CH_3)R']$  frente a  $^1J(P_a-Pt)$  para los compuestos  $cis-[(PPh_3)_2(CH_3)PtHgR']$  ( $r = 0,975$ )

R' 1)  $C_6Cl_5$ ; 2) 2,3,5,6- $C_6HCl_4$ ; 3) 2,3,4,6- $C_6HCl_4$ ; 4) 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$   
 5) 2,3,4,5- $C_6HCl_4$ ; 6) 2,3,4- $C_6H_2Cl_3$ ; 7) 2,5- $C_6H_3Cl_2$ .



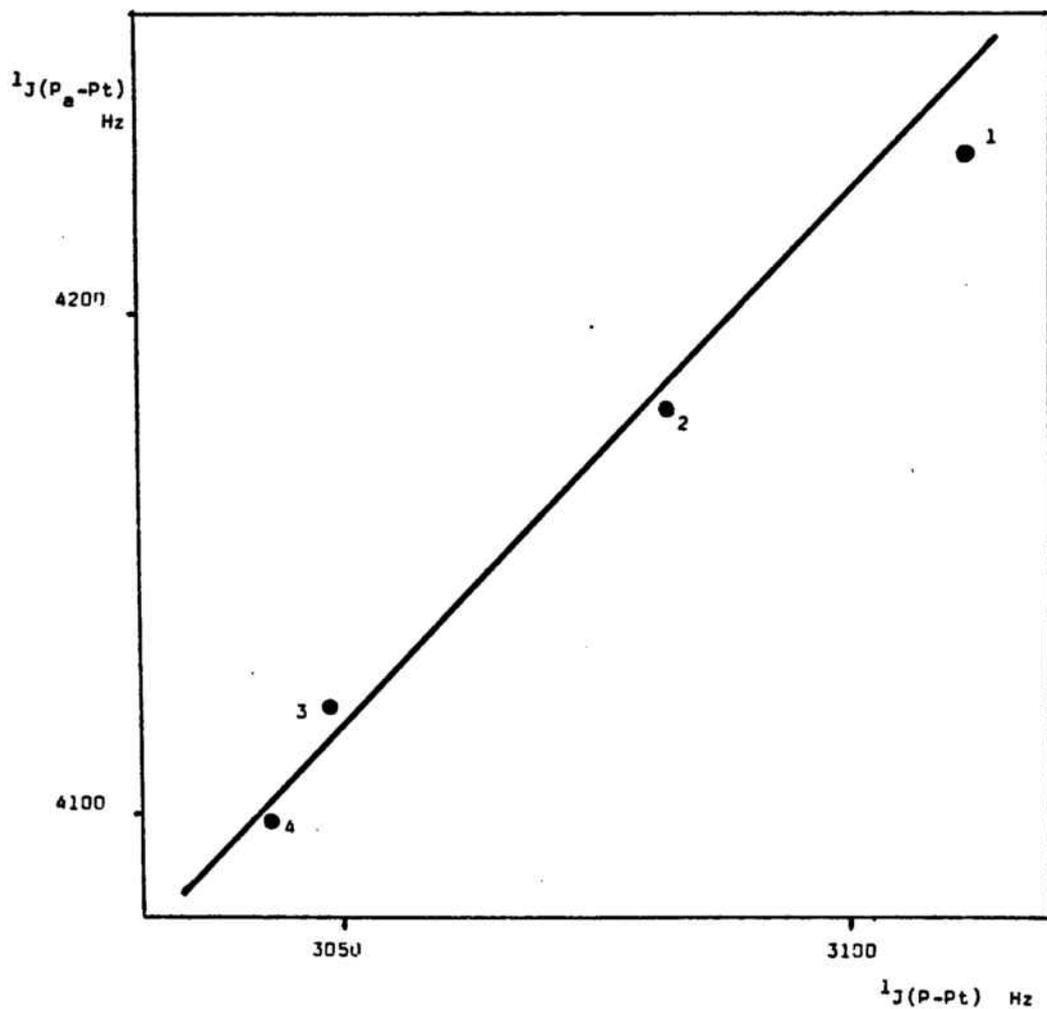
$^1J(P_a-Pt)$  frente a  $^1J(P_b-Pt)$  para los compuestos  
 $\text{cis-}[PtIR(PPh_3)_2]$  ( $r = 0,971$ )

R 1)  $2,5-C_6H_3Cl_2$ ; 2)  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ ; 3)  $2,3,4,6-C_6HCl_4$ ;  
 4)  $C_6Cl_5$ .



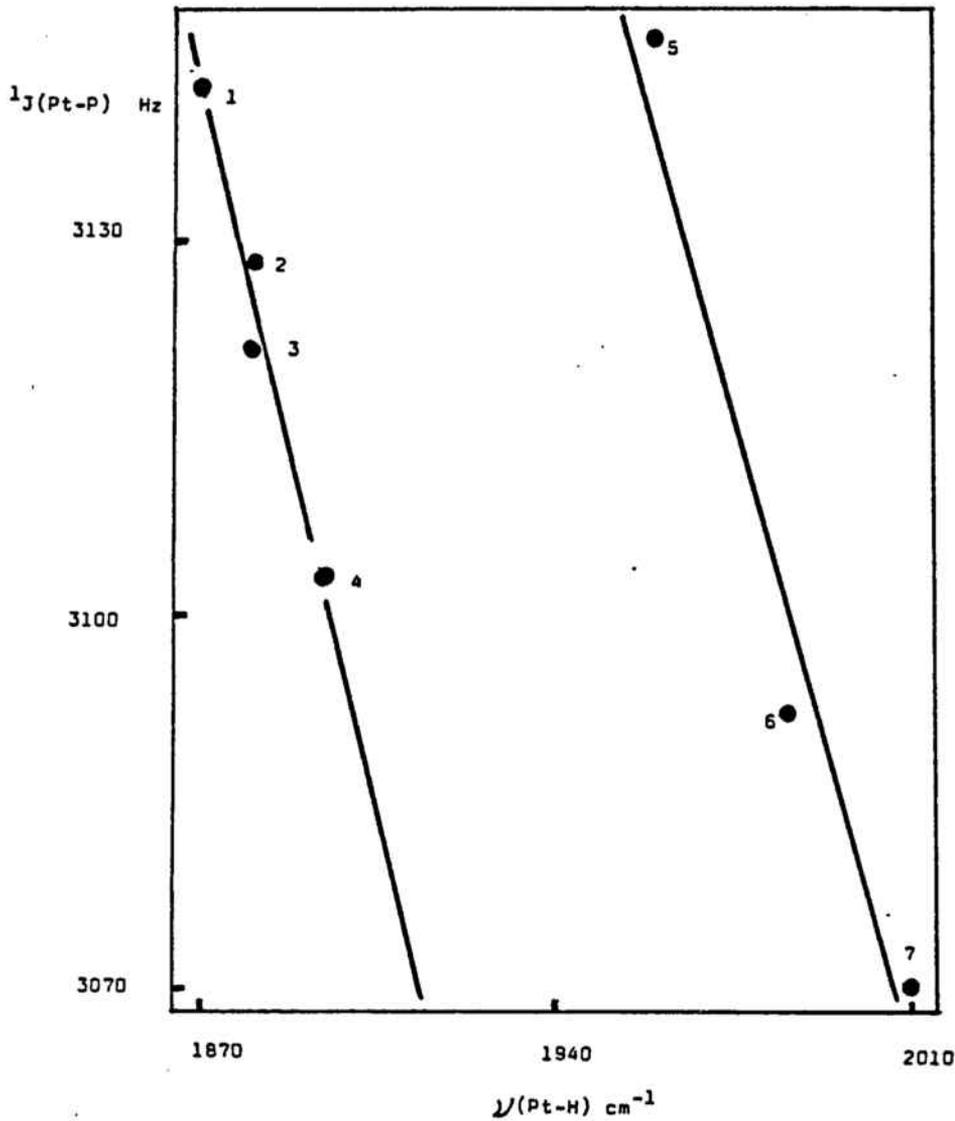
$^1J(P_a-Pt)$  frente a  $^1J(P_b-Pt)$  para los compuestos  
 $cis-[Pt(OCHO)R(PPh_3)_2]$  ( $r = 0,988$ )

R 1)  $2,5-C_6H_3Cl_2$ ; 2)  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ ; 3)  $2,3,4,6-C_6HCl_4$ ;  
 4)  $C_6Cl_5$ .



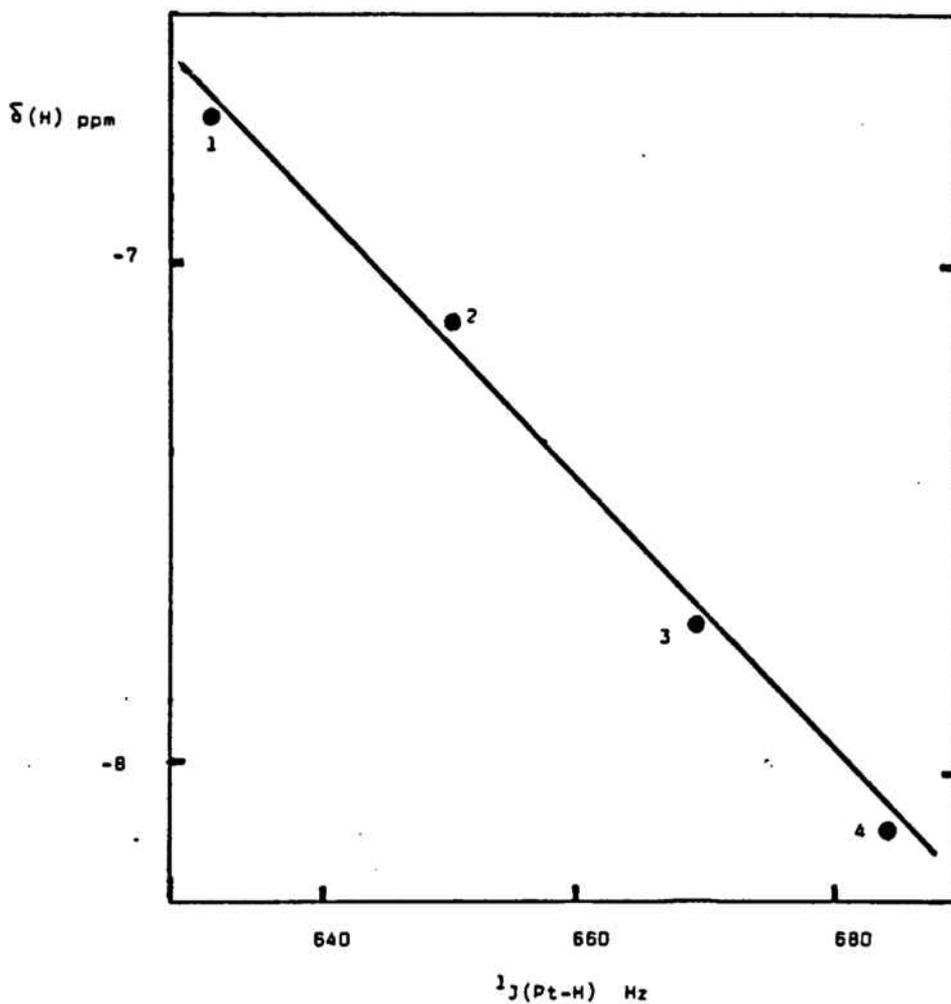
$^1J(P_a-Pt)$  para los compuestos  $cis-[Pt(OCHO)R(PPh_3)_2]$   
 frente a  $^1J(P-Pt)$  para los compuestos  
 $trans-[Pt(OCHO)R(PPh_3)_2]$  ( $r = 0,998$ )

- R 1)  $2,5-C_6H_3Cl_2$ ; 2)  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ ; 3)  $2,3,4,6-C_6HCl_4$   
 4)  $C_6Cl_5$ .



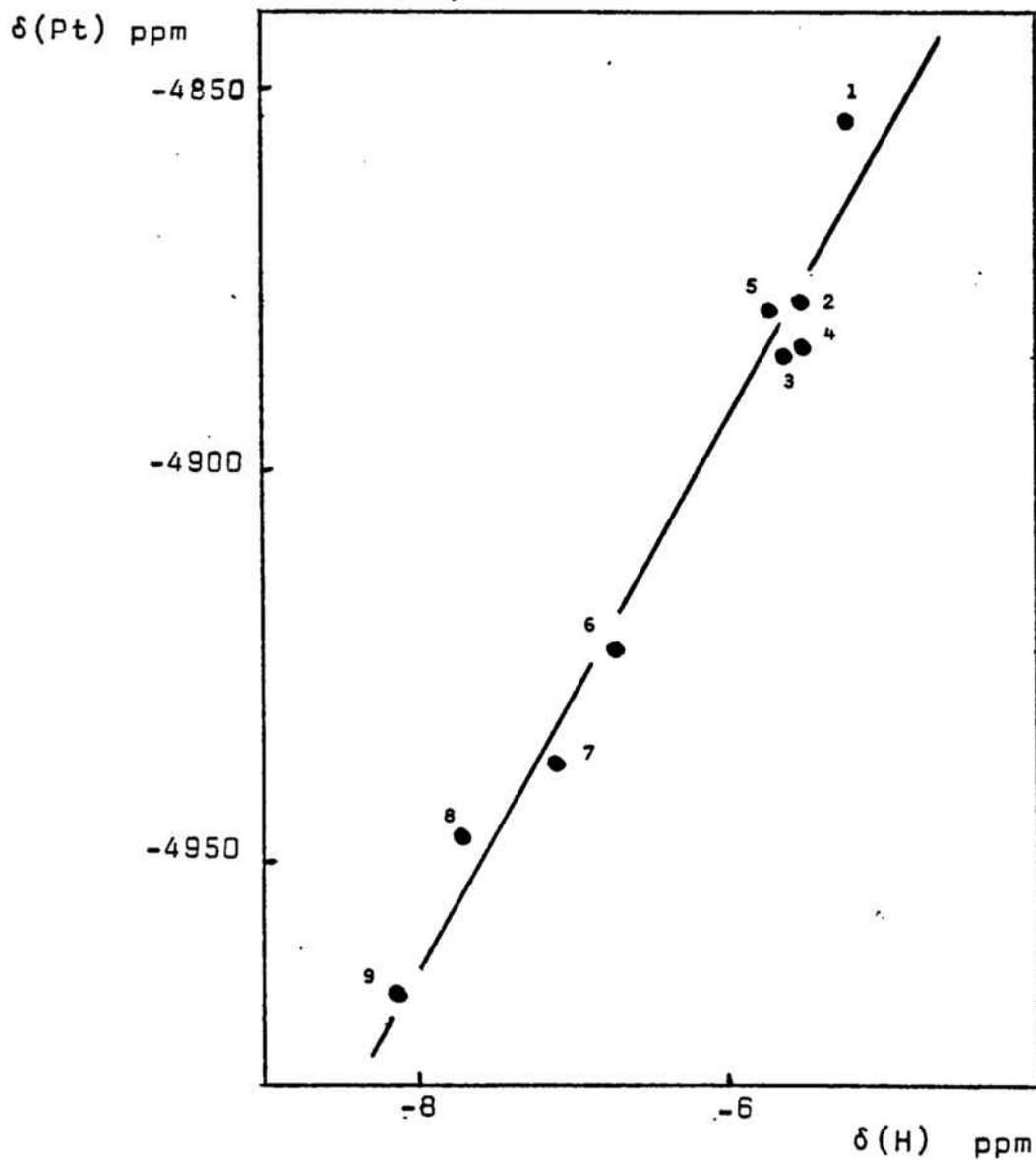
$^1J(\text{P-Pt})$  frente a  $\nu(\text{Pt-H})$  para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

- R 1)  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; 2)  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 3)  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ; 4)  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  ( $r = 0,982$ )  
 5)  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; 6)  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; 7)  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  ( $r = 0,972$ )



$\delta(\text{H})$  frente a  $^1J(\text{Pt-H})$  para los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $r = 0,997$ )

R 1)  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; 2)  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ; 3)  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ; 4)  $\text{C}_6\text{Cl}_5$



•  $\delta(\text{Pt})$  frente a  $\delta(\text{H})$  para los compuestos  
 $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $r = 0,986$ )

R : 1)  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  ; 2)  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  ; 3)  $\text{C}_6\text{H}_5$  ; 4)  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$   
 5)  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  ; 6)  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  ; 7)  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$   
 8)  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  ; 9)  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .

PARTE EXPERIMENTAL

Las reacciones se han llevado a cabo empleando las técnicas habituales de trabajo y aquellas que requieren atmósfera inerte se han realizado empleando nitrógeno seco, desoxigenado.

Los disolventes empleados se han destilado y secado con sodio metálico o con tamices moleculares de 4 Å de la casa Merck. El éter y el tetrahidrofurano se han destilado bajo atmósfera de nitrógeno sobre sodio-benzofenona, después de un secado previo con cloruro de calcio.

#### Análisis elementales.

Las determinaciones de carbono e hidrógeno se han realizado en el Institut de Química Bio-Orgànica del Centre d'Investigacions i Desenvolupament del Consell Superior d'Investigacions Científiques de Barcelona. El contenido de estos elementos se determinó con un microanalizador elemental Carlo Erba, modelo 1106.

El contenido en halógeno se determinó mediante el método de Schöniger(147), quemando el compuesto en oxígeno, sobre solución de disulfito sódico y valorando el haluro según el método de Volhard(148)

#### Espectros Infrarrojos

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Beckman IR-20A que permite estudiar la zona entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ , o bien en un Beckman Acculab 4 en la zona 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Se han realizado en estado sólido, utilizando KBr como medio de dispersión, según la técnica standard. En el caso de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , se han realizado también los espectros en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de  $^1\text{H}$  se han realizado empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS como referencia.

Para los compuestos  $\text{HgRR}'$  y  $|\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2|$  se ha empleado un Perkin-Elmer R-24B que trabaja a 60MHz; para los compuestos  $|\text{PtHRL}_2|$ ,  $|\text{(PPh}_3\text{)Au}(\mu_2\text{-H)PtR(PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$  y  $|\text{Pt}(\text{MeO}_2\text{CC=CHCO}_2\text{Me)R(PPh}_3)_2|$ , un espectrofotómetro Bruker FT-80-SY a 80 MHz; para los compuestos  $|\text{(PPh}_3)_2\text{RPtHgR}'|$  y  $|\text{Pt(OCHO)R(PPh}_3)_2|$ , un espectrofotómetro Varian XL-200-FT a 200 MHz.

Los espectros de  $^{31}\text{P}$  se han realizado empleando como disolvente  $\text{CHCl}_3$ , o en ocasiones benceno, tolueno o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y como referencia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) o  $\text{P(OMe)}_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Se han realizado a temperatura ambiente, salvo para los compuestos  $|\text{(PPh}_3\text{)Au}(\mu_2\text{-H)PtR(PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$  y  $\text{cis-}|\text{PtH(C}_6\text{F}_5\text{)(PPh}_3)_2|$  en que la temperatura se fijó a 213 K.

El espectrofotómetro empleado ha sido un Bruker FT-80-SY, trabajando a 32,44 MHz, con desacoplamiento del  $^1\text{H}$ .

Los espectros de  $^{195}\text{Pt}$  se han realizado empleando como disolvente  $\text{CHCl}_3$  y como referencia  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  en  $\text{D}_2\text{O}$ . Se han realizado en un Bruker FT-80-SY que trabaja a 17,20 MHz y se ha empleado la técnica DEPT. Para los espectros realizados con desacoplamiento del  $^1\text{H}$ , la temperatura es de 312 K, y para los espectros sin desacoplamiento la temperatura es de 307 K.

### Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se ha realizado en un aparato Hewlett-Packard 5710A con detector de ionización de llama, conectado a un integrador Hewlett-Packard 3390A. Se ha utilizado una columna SE-30 al 10% sobre Cromosorb Q-80/100 y helio como gas portador.

### Conductividades

Para las medidas de conductividad se utilizó un puente de conductividades Radiometer CMD 3 con una célula de inmersión CDC 304.

Las medidas se efectuaron disolviendo las sustancias en acetona anhidra, a 20°C , y con concentraciones del orden de  $10^{-4}$ M.

#### Susceptibilidades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética se han efectuado por el método de Faraday, utilizando un electroimán de la casa Oxford Instruments, alimentado por una fuente estabilizadora del tipo SCT-220-20, que proporciona una intensidad de corriente de 15 amperios y que da una intensidad de campo en la zona de muestra de 11 KGauss. Para medir las diferencias se ha utilizado una microbalanza Cahn 2000 con una sensibilidad de 0,001 mg.

Todas las medidas se han efectuado a 23°C y para la calibración de los aparatos se ha utilizado  $[\text{Ni(en)}_3]\text{S}_2\text{O}_3$  como patrón.

5.1. PARTE EXPERIMENTAL  
REACCIONES ENTRE  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  
 $\text{HgRR}'$

Preparación de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$

a) Preparación de  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (150)

El compuesto  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se obtiene al tratar  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{PPh}_3$  en relación 1:4. La mezcla en etanol se lleva a reflujo durante una hora, tras lo cual se filtra el producto blanco formado y se lava con etanol. El rendimiento es del 95%.

b) Preparación de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (151)

Se suspenden en 20 ml de etanol 1,44 g del compuesto  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y 1,4 g de  $\text{PPh}_3$  y se calienta a 70-80°C. entonces se añaden lentamente 10 ml de solución de  $\text{N}_2\text{H}_4$  al 10% en etanol. El compuesto de platino (II) inicial se disuelve y rápidamente precipita el  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  que se filtra, se lava con etanol y se seca al vacío. El rendimiento es del 80%.

c) Preparación de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  (151)

El compuesto  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  se suspende en etanol y se agita durante 2 horas calentándolo hasta ebullición en corriente de nitrógeno. La solución se filtra en caliente y el precipitado se lava con 30 ml de etanol frío. El producto obtenido se seca al vacío durante dos horas. El rendimiento es del 70%.

Preparación de  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  (152)

Este compuesto se prepara a partir de  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . 2g de  $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se suspenden en una mezcla de 25 ml de etanol y 25 ml de diclorometano. Se pasa corriente de etileno hasta que quede saturado, y evitando que la temperatura sobrepase los 10°C. Se añaden 0,60 g de  $\text{NaBH}_4$  sólido en pequeñas porciones. Se deja 30 minutos con agitación y corriente de etileno, a continuación se añaden 110 ml de etanol a la solución amarilla resultante. El precipitado

formado se agita durante cinco minutos en el seno de la disolución y seguidamente se filtra y se lava con agua, etanol y hexano. El rendimiento es del 90-95%.

Preparación de los compuestos  $HgRR'$  ( $R = CH_3$  o  $C_2H_5$ ;  $R' =$  policlorofenilo. (142)

a) Preparación de los compuestos  $HgR'Cl$

Los compuestos de fórmula general  $HgR'Cl$  se preparan a partir de los correspondientes compuestos  $HgR'_2$ , los cuales se preparan por mercuriación del policlorofenilo correspondiente con trifluoroacetato de mercurio (153).

Una mezcla equimolecular de  $HgR'_2$  y  $HgCl_2$  se lleva a reflujo en xileno durante varias horas. Se concentra y se añade hexano. El producto formado se filtra y se recristaliza en etanol hirviendo. El rendimiento es del 85%.

b) Preparación de los compuestos  $HgRR'$

En un erlenmeyer de 50 ml se introducen en atmósfera de nitrógeno 4 mmoles de  $CH_3I$  o  $CH_3CH_2Br$ , 0,36 g de magnesio (15 mmoles), y 30 ml de éter seco. Se mantiene la agitación durante 30 minutos y se decanta. Se añaden 1,5 mmoles de  $HgR'Cl$  en pequeñas porciones con agitación constante. Se trata con etanol, se concentra a sequedad, se extrae con diclorometano y se añade metanol. Precipita el producto con un rendimiento del 55-60%. Los datos de RMN de  $^1H$  se indican en la tabla XVII.

Preparación de los compuestos  $HgRR'$  ( $R = Ph$ ;  $R' = o-C_6H_4CH_3$ ,  $2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$ ,  $2,5-C_6H_3Cl_2$  -  $R = o-C_6H_4Cl$ ;  $R' = o-C_6H_4CH_3$ )

a) Preparación de los compuestos  $HgR'Cl$  (86)

En un erlenmeyer se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 30 mmoles de magnesio, 15 mmoles de ortobromotolueno o bromomesitileno y 50 ml de éter. Se calienta hasta que la reacción se inicia y se mantiene la agitación durante una

TABLA XVII

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  DE LOS PRODUCTOS  $\text{HgRR}'$

$\underline{\text{R}}$	$\underline{\text{R}'}$	$\underline{\delta(\text{H})}$ ppm	$\underline{\text{J}(\text{H}-\text{Hg})}$ Hz
$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{Cl}_5$	0,9	137
$\text{CH}_3$	2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	0,8	135
$\text{CH}_3$	2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	0,8	134
$\text{CH}_3$	2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	0,8	131
$\text{CH}_3$	2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$	0,8	128
$\text{CH}_3$	2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	0,8	125
$\text{CH}_3$	2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	0,8	123
$\text{C}_2\text{H}_5$	2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	$\left. \begin{matrix} 1,6 \text{ (m)} \\ 1,4 \text{ (m)} \end{matrix} \right\}$	*
$\text{C}_2\text{H}_5$	2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	$\left. \begin{matrix} 1,5 \text{ (m)} \\ 1,4 \text{ (m)} \end{matrix} \right\}$	*
$\text{C}_6\text{H}_5$	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2,5	
$\text{C}_6\text{H}_5$	2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$	$\left. \begin{matrix} 2,4 \text{ (p-)} \\ 2,6 \text{ (o-)} \end{matrix} \right\}$	
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	2,55	
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	3,8	

Dte:  $\text{CDCl}_3$  - Ref: TMS -  $\delta(\text{H})$ : protones alifáticos - (m): multiplete - \*: no resuelto  
(p-): para - (o-): orto-

hora y media. La solución obtenida se decanta y se añade sobre 2 g de  $\text{HgCl}_2$ . Se mantiene con agitación media hora, se hidroliza, se evapora el éter y se trata el residuo con agua acidulada con  $\text{HCl}$ . Se filtra y se recristaliza el sólido en etanol. El rendimiento es del 70-80%.

b) Preparación de los compuestos  $\text{HgPhR}'$  (34), (35), (36)

En un erlenmeyer se introducen 0,49 g de magnesio y 15 ml de éter bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade una solución de 2,06 ml de bromobenceno en 5 ml de éter. Se mantiene 30 minutos a reflujo, y después de enfriar a temperatura ambiente se decanta la solución. Sobre esta solución se añade el  $\text{HgR}'\text{Cl}$  (3,2 mmoles) en pequeñas porciones. Se deja con agitación durante 30 minutos, se añade etanol y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se extrae con diclorometano y se añade metanol a la solución obtenida. Los productos precipitan y su rendimiento es del 40%.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  se indican en la tabla XVII

c) Preparación del compuesto  $\text{Hg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl})$

En un erlenmeyer se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 0,24 g de magnesio (10 mmoles), 0,6 ml (5 mmoles) de o-bromoclorobenceno y 20 ml de éter. Se calienta durante una hora a reflujo. Se enfría, se decanta y a la disolución obtenida se le añaden 1,5 mmoles de  $\text{Hg}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}$ . Se deja con agitación media hora. Se añade etanol y se concentra a sequedad; el residuo se extrae con diclorometano y al añadir metanol a la disolución obtenida precipita el producto con un rendimiento del 30%. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  se indican en la tabla XVII.

Preparación del compuesto  $\text{Hg}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$

En un erlenmeyer se introducen bajo atmósfera de nitrógeno 1,44 g de magnesio y 4 ml de parabromoanisol en 20 ml de tetrahidrofurano. Se mantiene con agitación durante una hora, se decanta y la solución se añade sobre 2 g de  $\text{HgCl}_2$  (7,37 mmoles). Se agita la mezcla durante 30 minutos

Se añade etanol, se concentra a sequedad y el producto se recrystaliza en diclorometano-metanol. El rendimiento es del 80%. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  se indican en la tabla XVII

Preparación de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$

( $\text{R} = \text{CH}_3$  ;  $\text{R}' = 2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ;  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ;  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  
 $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  -  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ;  $\text{R}' = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  
 $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  -  $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $\text{R}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )

1 mmol de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y 1 mmol de  $\text{HgRR}'$  se disuelven en 20 ml de benceno en atmósfera de nitrógeno. Se agita la solución a temperatura ambiente durante dos horas. Se evapora a sequedad y se trata con hexano para eliminar la  $\text{PPh}_3$  formada. Se recrystaliza en benceno-hexano. El rendimiento es del 70-80%.

Preparación del compuesto  $[\text{Pt}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$

1 mmol de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y 1 mmol de  $\text{Hg}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  se disuelven en 20 ml de benceno en atmósfera de nitrógeno. Se agita la disolución a temperatura ambiente durante varias horas. Se filtra el mercurio metálico formado, se evapora a sequedad, y se extrae con hexano la  $\text{PPh}_3$  formada. El residuo obtenido se recrystaliza en benceno-hexano. El rendimiento es del 55%.

Reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  o  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{HgPhR}'$

( $\text{R}' = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  ;  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )

Una mezcla de  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  o  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  (1,0 mmol) y  $\text{HgPhR}'$  (1,0 mmol) se disuelve en benceno (30 ml) en atmósfera de nitrógeno. Se mantiene con agitación durante varias horas a temperatura ambiente. Se filtra para eliminar el mercurio formado. Eventualmente se elimina la  $\text{PPh}_3$  formada evaporando a sequedad y extrayendo esta con hexano. La solución bencénica obtenida se analiza por espectroscopía de resonancia magnética de  $^{31}\text{P}$ .

Desmercuriación del compuesto  $[(PPh_3)_2RPtHgR']$  ( $R = o-C_6H_4Cl$ ,  
 $R' = o-C_6H_4CH_3$ )

Se disuelven 0,5 mmoles del compuesto en 20 ml de xileno y se calienta a reflujo durante varias horas. Se filtra, y la solución obtenida se concentra a sequedad. Se disuelve el residuo en benceno, y se analiza por resonancia magnética de  $^{31}P$  la solución obtenida.

5.2.PARTE EXPERIMENTAL  
PREPARACION Y REACTIVIDAD  
DE  $|\text{PtHRL}_2|$

Preparación de cis-|(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RPtHgR| (R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>; 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) (25)

Una mezcla de 0,98 g (1,0 mmoles) de |Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>| y 1,0 mmoles de HgR<sub>2</sub> se disuelve en benceno (30 ml) bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente y se mantiene con agitación durante dos horas. La solución se concentra a sequedad en el rotavapor. El residuo obtenido se lava con hexano y se recristaliza en benceno-hexano. El rendimiento es del 70-80%.

Preparación de |Pt(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| (R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>; 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) (25)

A una solución de 1,0 mmoles de cis-|(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RPtHgR| en benceno (25 ml) se añaden 0,5 ml de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Se mantiene con agitación durante una hora, se filtra el mercurio formado y la solución se concentra a sequedad en el rotavapor. El residuo se lava con hexano y se recristaliza en benceno-hexano. El rendimiento es del 80-90%.

Preparación de |PtIR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| (R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>; 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)

1,0 mmoles de |Pt(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)R(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| se disuelven en 30 ml de acetona y a esta disolución se añaden 250 mg (1,5 mmoles) de KI. Se agita a temperatura ambiente durante cuatro horas. Se concentra a sequedad y el residuo se recristaliza en diclorometano-metanol. El rendimiento es del 80%. Los datos de RMN de <sup>31</sup>P se indican en la tabla XVIII.

Preparación de trans-|PtBrR(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| (R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y, Y = Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, H) (9)

A una suspensión de 2,0 g (2,53 mmoles) de cis-|PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>| en 15 ml de THF se añade bajo atmósfera de nitrógeno y durante 30 minutos una solución de p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>YMgBr en 15 ml de THF (preparada a partir de 16,7 mmoles de p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>YBr y 0,40 g (16,7 mmoles) de Mg). Se agita durante una hora y media a temperatura

TABLA XVIII

DATOS DE RMN DE <sup>31</sup>P DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

<u>R</u>	<u>δ(P)</u> ppm	<u><sup>1</sup>J(P-Pt)</u> Hz	<u>δ(P)</u> ppm	<u><sup>1</sup>J(P-Pt)</u> Hz	<u><sup>2</sup>J(P-P)</u> Hz	<u>δ(P)</u> ppm	<u><sup>1</sup>J(P-Pt)</u> Hz	<u>δ(P)</u> ppm	<u><sup>1</sup>J(P-Pt)</u> Hz	<u>%</u>
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	-129,2	3953	-130,7	2101	18	100				100
2,3,4,6-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	-129,1	3971	-130,5	2063	18	100				100
2,3,4,5-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub>	-126,8	4010	-129,4	1930	17	62	-122,1	2877		38
2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	-126,2	4071	-128,6	1860	18	36	-121,2	2930		64

\*) para C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> y 2,3,4,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>, isómero cis; para 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub> y 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, mezcla de isómeros cis y trans.

<u>R</u>	<u>X</u>	<u>L</u>	<u>δ(P)</u> ppm	<u><sup>1</sup>J(P-Pt)</u> Hz
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	Br	PPh <sub>3</sub>	-116,9	3070
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	Br	PPh <sub>3</sub>	-117,5	3099
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Br	PPh <sub>3</sub>	-116,8	3141
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	PPh <sub>3</sub>	-117,6	3135
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Cl	PPh <sub>3</sub>	-119,7	2756

trans-PtXRL<sub>2</sub>

TABLA XVIII-(continuación)

$\frac{\text{cis-}}{\text{R}}$	$\frac{\text{X}}{\text{L}}$	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{{}^1\text{J}(\text{P-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{\delta(\text{P})}{\text{ppm}}$	$\frac{{}^1\text{J}(\text{P-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{{}^1\text{J}(\text{P-Pt})}{\text{Hz}}$	$\frac{{}^2\text{J}(\text{P-P})}{\text{Hz}}$
$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C1}$	-125,6	3972	-121,9	2206	17	
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{dpe}$	-102,9	4197	-101,0	1637	-	
$\frac{\text{cis-}}{\text{Pt}}$	$\frac{\text{C}_6\text{Cl}_5}{(\text{CH}_3\text{CN})_2}$	-132,8	4355	-128,0	2005	20	

Disolvente:  $\text{CHCl}_3$  - Referencia:  $\text{P}(\text{OMe})_3$  .

ambiente. Se hidroliza y se trata cinco veces con 45 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se separan las fases orgánicas y el conjunto se concentra en el rotavapor hasta sequedad. El residuo se trata con diclorometano, se filtra, y a la solución se añade acetona (5:1). tras unas horas en la nevera, precipita el trans- $[\text{PtBrR}(\text{PPh}_3)_2]$ . El rendimiento es del 75%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se indican en la tabla XVIII.

Preparación de trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  (R = o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )

Una mezcla de 1,0 mmoles de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y 327 mg (1,0 mmoles) de  $\text{Hg}(\text{o-}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}$  se disuelve en tolueno y se mantiene con agitación durante seis horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se filtra el mercurio formado, se concentra a sequedad, se lava con hexano y se recristaliza en diclorometano-metanol. Al enfriar la disolución precipita el compuesto trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  con un rendimiento del 70%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se indican en la tabla XVIII.

Preparación de cis- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  (R =  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )

A una solución de 1,0 mmoles de cis- $[(\text{PPh}_3)_2\text{R PtHgR}]$  en 25 ml de benceno se añaden 4 ml de  $\text{HCOOH}$ . Se mantiene la agitación durante una hora y se filtra el mercurio formado. La solución se concentra a sequedad y el residuo, una vez lavado con hexano, se recristaliza en benceno-hexano. El rendimiento es del 70%.

Preparación de trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  (R =  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )

a) A partir de  $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$

- A una solución de 1,0 mmoles de  $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml de  $\text{CHCl}_3$  se añade una solución de 249 mg (1,2 mmoles) de  $\text{AgClO}_4$  en 20 ml de metanol. Se agita a temperatura ambiente durante 24 horas a resguardo de la luz. Se filtra el  $\text{AgI}$  formado y se lava el residuo obtenido con  $\text{CHCl}_3$ , juntando la solución obtenida con el filtrado inicial. Se concentra a sequedad y se

extrae con  $\text{CHCl}_3$ . A la solución clorofórmica obtenida se le añade una solución de 374 mg (5,5 mmoles) de  $\text{NaOCHO}$  en 20 ml de metanol. La mezcla se agita durante seis horas, se concentra a sequedad en el rotavapor y el residuo se extrae con diclorometano, se añade metanol (5:1) y tras algunas horas en la nevera precipita  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . El rendimiento es del 60-70%.

b) A partir de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

Una solución de 0,5 mmoles de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml de benceno se mantiene a  $50^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Se concentra hasta 5 ml y al añadir hexano precipita el compuesto  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  con un rendimiento del 80%.

Preparación de  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$

a) A partir de  $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )

1,0 mmoles del compuesto  $\text{cis-}$  o  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  se disuelven en la mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se añaden 20 ml de metanol. La mezcla se calienta a reflujo con agitación durante varias horas. Al enfriar, precipita  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  que se recristaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH. Se obtiene un rendimiento del 80-85%.

b) A partir de  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ )

Una mezcla formada por 1,0 mmoles de  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ , 408 mg (6,0 mmoles) de  $\text{NaOCHO}$  y 20 ml de metanol, se calienta a reflujo durante 4 horas con agitación. Se concentra a sequedad y se recristaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH. Se obtiene un producto blanco que es  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ . El rendimiento es del 50%.

c) A partir de  $\text{trans-}[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ;  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ )

- Método del  $\text{NaOCHO}$

A una solución de 1,0 mmoles de  $\text{trans-}[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  en

20 ml de  $\text{CHCl}_3$  se añade una solución de 249 mg (1,2 mmoles) de  $\text{AgClO}_4$  en 20 ml de metanol. Se agita la mezcla a temperatura ambiente a resguardo de la luz. Se filtra el haluro de plata formado y se lava el residuo con cloroformo. El conjunto de la disolución se concentra a sequedad, el residuo se extrae con  $\text{CHCl}_3$  y a la solución clorofórmica se añade una disolución formada por 374 mg (5,5 mmoles) de  $\text{NaOCHO}$  en 20 ml de metanol. La mezcla se agita durante 6 horas, se concentra a sequedad, y el residuo se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se añade metanol y tras algunas horas en la nevera precipita el  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  con un rendimiento del 70%.

-Método del  $\text{NaBH}_4$ -

0,2 mmoles de  $\text{trans-}[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  se disuelven en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se tratan a  $0^\circ\text{C}$  con una disolución de 1,2 mmoles (45,5mg) de  $\text{NaBH}_4$  en etanol que se añade gota a gota. Se mantiene dos horas con agitación a temperatura ambiente, y se concentra a sequedad. Se trata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra y se añade metanol. Se obtiene un producto blanco que es  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ . El rendimiento es del 60%.

Preparación de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ -

A una solución de  $\text{cis-}[\text{PtI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  (1,0 mmol) en diclorometano (10 ml) se añade una solución de 249 mg (1,2 mmoles) de  $\text{AgClO}_4$  en acetonitrilo (10 ml). Se agita a temperatura ambiente durante 24 horas a resguardo de la luz. Se filtra el  $\text{AgI}$  formado y la solución se concentra a sequedad. El residuo obtenido se recristaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{MeCN}$ . El rendimiento es del 70%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se muestran en la tabla XVIII.

Preparación de  $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  (5)

3,6 ml de una disolución de n-Butillitio en hexano (1,65M) se añaden bajo atmósfera de nitrógeno a 50 ml de éter, se enfría a  $0^\circ\text{C}$ , y se añaden 1,29 g (5,2 mmoles) de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ . Se agita durante 15 minutos y se añaden 1,37 g (1,73 mmoles) de  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Se mantiene la agitación a temperatura ambiente

y bajo atmósfera de nitrógeno durante 18 horas. A continuación, se concentra a sequedad y el residuo se recrystaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH. El rendimiento es del 70%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se muestran en la tabla XVIII.

Preparación de trans- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  (5)

400 mg (0,43 mmoles) de cis- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  se calientan a 260-270°C durante 5 minutos. El residuo obtenido se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se añade metanol a la solución obtenida y precipita trans- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . El rendimiento es del 85%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se indican en la tabla XVIII.

Preparación de cis- y trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

A una solución de 1,0 mmoles (921 mg) de cis- o trans- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OCHO})(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml de diclorometano se añade una solución de 249 mg de  $\text{AgClO}_4$  en 20 ml de metanol. Se agita durante 1 hora para el isómero cis y durante 24 horas en el caso del isómero trans. Se filtra el  $\text{AgCl}$  formado, y la solución se concentra a sequedad. El residuo se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a esta disolución se le añaden 374 mg (5,5 mmoles) de  $\text{NaOCHO}$  en metanol. La mezcla se agita durante 6 horas, se concentra a sequedad y el residuo obtenido se recrystaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH. Para ambos isómeros el rendimiento es del 60-70%.

Preparación de cis- y trans- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Una solución de 100 mg (0,48 mmoles) de  $\text{AgClO}_4$  en metanol se añade a una disolución de 0,442 g (0,48 mmoles) de cis- o trans- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se agita durante 1 hora para el isómero cis y 24 horas para el isómero trans. Se filtra el  $\text{AgCl}$  formado y se enfría la solución a 0°C para el isómero trans y a -40°C para el isómero cis. Se añaden 73 mg (1,92 mmoles) de  $\text{NaBH}_4$  sólido, y se deja con agitación durante una hora. La solución obtenida se concentra a sequedad en línea de vacío y el producto obtenido se recrystaliza en diclorometano-metanol. El rendimiento es para ambos isómeros del 40-45%. La preparación de estos compuestos se realiza en atmósfera de nitrógeno.

Preparación de  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$  (87)

a) Preparación de  $|\text{PtI}_2\text{cod}|$  (6)

A una suspensión de 4,86 g (10 mmoles) de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  en 250 ml de agua, se añaden 41,8 mmoles de 1,5-ciclooctadieno y una solución de 6,64 g (40 mmoles) en 30 ml de agua. La mezcla roja que resulta se trata con una solución de 2,0 g de  $\text{NaHSO}_3$  (19 mmoles) en 50 ml de agua hasta que el líquido que sobrenada sea incoloro. Se mantiene durante 3 horas a baja temperatura y se filtra. El producto obtenido se lava con 50 ml de etanol absoluto y 50 ml de éter anhidro. El rendimiento es del 55% .

b) Preparación de  $|\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{cod}|$

A una suspensión de 1 g (1,8 mmoles) de  $|\text{PtI}_2\text{cod}|$  en 20 ml de éter seco se añade bajo atmósfera de nitrógeno una solución de bromuro de fenilmagnesio en 20 ml de éter seco. (preparada a partir de 2,82 g (18 mmoles) de bromobenceno y 0,44 g (18 mmoles) de magnesio). Se agita durante una hora a temperatura ambiente. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$  y se hidroliza con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  diluida. Una vez separadas las fases, la fase etérea se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Una vez filtrada y concentrada la solución, precipita  $|\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{cod}|$ . El rendimiento es del 65%.

c) Preparación de  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{cod}|$

A una solución de 0,548 g (1,2 mmoles) de  $|\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{cod}|$  en una mezcla de diclorometano y metanol (20 ml), se añade gota a gota la cantidad estequiométrica de  $\text{CH}_3\text{COCl}$ . Se agita durante 10 minutos y se concentra hasta 5 ml. Se enfría y el sólido obtenido se filtra y se lava con hexano. El rendimiento es del 90%.

d) Preparación de  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$

Una solución de 374 mg (0,9 mmoles) de  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{cod}|$  en benceno se trata, gota a gota, y con agitación, con una solución de 378 mg (0,95 mmoles) en benceno. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con benceno. Es  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$  y el rendimiento es del 80%. Los datos de RMN de  $^{31}\text{P}$  se muestran en la tabla XVIII.

Preparación de  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$

La preparación de este compuesto se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno. A una solución de  $|\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$  (190 mg - 0,283 mmoles) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se añaden a  $-40^\circ\text{C}$  58 mg (1,55 mmoles) de  $\text{NaBH}_4$  en etanol. Se agita durante 40 minutos. Se concentra en línea de vacío a sequedad, se añaden 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra y se añaden 15 ml de metanol. Se concentra de nuevo a vacío hasta unos 10 ml. El producto sólido formado es  $|\text{PtH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{dpe}|$  y el rendimiento es del 30%.

Preparación de  $|\text{Pt}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$

A una solución de 0,18 mmoles de  $\text{trans-}|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) en 20 ml de benceno se le añaden 0,18 mmoles (25,6 mg) de  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ . La mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos y se concentra a mitad de volumen. Al añadir hexano precipita un sólido blanco, que se recristaliza en benceno-hexano.

Para  $\text{R} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  la preparación es similar empleando un ligero exceso de  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  (0,225 mmoles - 32,0 mg) y un tiempo de reacción de dos horas.

El rendimiento es del 70-75%.

Preparación de los compuestos  $|\text{(PPh}_3\text{)Au}(\mu_2\text{-H)PtR}(\text{PPh}_3)_2|\text{ClO}_4$

Esta reacción se ha efectuado bajo atmósfera de nitrógeno. A una disolución de 94,5 mg (0,19 mmoles) de  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  en 5 ml de THF se añade a temperatura ambiente una solución de 39,4 mg (0,19 mmoles) de  $\text{AgClO}_4$  en 5 ml de THF. El  $\text{AgCl}$  precipitado se elimina por filtración sobre Celita y la solución obtenida se añade a una disolución de 0,19 mmoles de  $\text{trans-}|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  en 10 ml de THF a  $-40^\circ\text{C}$ . La mezcla se agita durante 45-60 minutos a esta temperatura, se concentra a vacío hasta 5 ml, se filtra sobre Celita y se añaden 15 ml de éter. El sólido blanco que precipita se filtra. El rendimiento es del 50-60% para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  o  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  y del 30% para  $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ .

### Descomposiciones térmicas

0,1-0,12 mmoles del correspondiente compuesto  $[\text{PtHRL}_2]$  se disuelven en 15 ml de xileno, o se suspenden en 15 ml de n-decano, y la mezcla se lleva a reflujo en atmósfera de nitrógeno. Finalizado el proceso, se filtra y la disolución obtenida se analiza por cromatografía de gases y por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

### Reacciones con monóxido de carbono

0,1-0,12 mmoles del compuesto  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se disuelven en 2 ml de  $\text{CHCl}_3$ . La mezcla se introduce en un autoclave. Se introducen 50 atmósferas de  $\text{CO}$ . Después de 12 horas, la solución obtenida se analiza por cromatografía de gases y por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

CONCLUSIONES

- 1) Se han preparado compuestos de tipo  $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' =$  policlorofenilo), por acción de los correspondientes  $\text{HgRR}'$  sobre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ .  
La acción del calor sobre las soluciones de estos compuestos bimetalicos no conduce a la formación de compuestos organometálicos de platino con dos grupos distintos,  $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ , sino que se produce su descomposición.
  
- 2) La acción de  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}$  ( $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  o  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) sobre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  o  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  da lugar directamente a mercurio metálico y a mezclas de  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Esto indica que el intermedio bimetalico formado es el  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHg}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ , que no puede aislarse ya que el grupo orgánico unido al mercurio no contiene sustituyentes en posición orto y que la desmercuriación de este compuesto va acompañada de procesos de intercambio de grupos.  
Si bien la reacción entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{Hg}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  permite aislar el  $[(\text{PPh}_3)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{PtHg}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ , el posterior proceso de desmercuriación conduce también a una mezcla de  $\text{cis-}[\text{Pt}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{trans-}[\text{Pt}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{trans-}[\text{Pt}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , y  $\text{trans-}[\text{Pt}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ .
  
- 3) La acción del  $\text{Hg}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  sobre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  da lugar directamente a  $\text{cis-}[\text{Pt}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ , de acuerdo con la ausencia de sustituyentes en posición orto respecto al enlace  $\text{Hg-R}$ .
  
- 4) En las reacciones entre  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  y  $\text{HgRR}'$ , se encuentra que la tendencia a la migración hacia el platino del grupo unido al mercurio ocurre de acuerdo con la secuencia:  
 $\text{alquilo} > o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl} > o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$

5) La obtención de compuestos de platino con dos grupos orgánicos distintos, de tipo  $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ , a partir de especies con enlace Pt-Hg, no es un método adecuado, debido a que en la desmercuriación se obtienen productos de descomposición cuando uno de los grupos orgánicos es un alquilo, y mezclas de compuestos organometálicos de platino(II) cuando los dos grupos orgánicos son fenilos sustituidos.

6) Para la obtención de los compuestos  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  se han utilizado los métodos siguientes:

a) Acción del  $\text{BH}_4^-$  sobre compuestos organometálicos de platino:



b) descarboxilación de formiato-complejos:



El método a) ha permitido la preparación de los compuestos trans- $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  para  $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ;  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ;  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . La acción de  $\text{BH}_4^-$ , previa reacción con  $\text{AgClO}_4$  permite, además la preparación de los compuestos cis- y trans- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Los formiato-complejos trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) y cis y trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  se han preparado por la acción de  $\text{AgClO}_4$  en metanol sobre los compuestos  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ) seguida de la acción de formiato de sodio en metanol sobre los compuestos iónicos obtenidos.

Los formiato-complejos cis- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4,5- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) se han preparado por la reacción entre cis- $[(\text{PPh}_3)_2\text{R}(\text{PtHgR})]$  y ácido fórmico que produce la ruptura del enlace Pt-Hg, con formación de mercurio metálico.

Los compuestos cis y trans- $[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  obtenidos ex-

perimentan en metanol a reflujo la reacción de descarboxilación que permite obtener los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  excepto para  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  que descompone en estas condiciones.

Por otra parte, los compuestos  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  isomerizan a los compuestos  $\text{trans}$  cuando se mantienen a  $50^\circ\text{C}$  en benceno durante varias horas, excepto el correspondiente compuesto con  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$  que permanece inalterado.

- 7) La reacción entre  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{NaOCHO}$  en metanol a reflujo permite obtener directamente los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  para  $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$  y  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Esta reacción se interpreta como metátesis del grupo  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  por el grupo formiato, seguida de descarboxilación. El mayor volumen de los grupos  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  y  $2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  impide que tenga lugar esta reacción.

La acción de  $\text{AgClO}_4$  sobre los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) o  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , seguida de reacción con  $\text{NaOCHO}$  conduce a la formación de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$ , debido a que la descarboxilación ocurre en condiciones más suaves cuando no hay grupos fuertemente atrayentes de electrones.

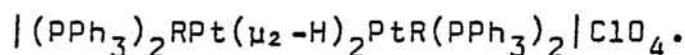
- 8) No ha sido posible obtener compuestos de tipo  $[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  por la acción del hidrógeno a presiones elevadas (60 atm) sobre los compuestos de tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{R Pt Hg R}]$  o  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ .
- 9) La inserción de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$  en el enlace  $\text{Pt-H}$  de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}; \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) conduce a la formación de  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . Para  $\text{R} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , la reacción análoga se produce sólo en condiciones más forzadas.

No ha sido posible insertar este acetileno en compuestos  $\text{trans-}[\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2]$  en los que  $\text{R}$  posea átomos de cloro en

orto. Tampoco ha sido posible, en ningún caso, la inserción de  $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ ,  $C_6H_5C\equiv CH$  o  $CH_2=CHCO_2CH_3$ . Estos resultados indican que la presencia de sustituyentes muy atrayentes de electrones en el hidrocarburo insaturado es necesaria para que se produzca la inserción en el enlace Pt-H, así como que los sustituyentes en orto dificultan la inserción. La acción del CO a presión elevada no conduce, en ningún caso, a la reacción de inserción.

- 10) El carácter "dador de hidruro" de los compuestos  $trans-|PtHR(PPh_3)_2|$  se ha puesto de manifiesto en la reacción de éstos con  $|Au(THF)(PPh_3)|ClO_4$ , que permite obtener los compuestos con ligando hidruro puente de tipo  $|(PPh_3)Au(\mu_2-H)PtR(PPh_3)_2|ClO_4$  ( $R = C_6Cl_5$ ; 2,5- $C_6H_3Cl_2$ ; p- $C_6H_4Cl$ ).

En cambio, debido al gran volumen de los grupos unidos al platino no es posible obtener compuestos de tipo

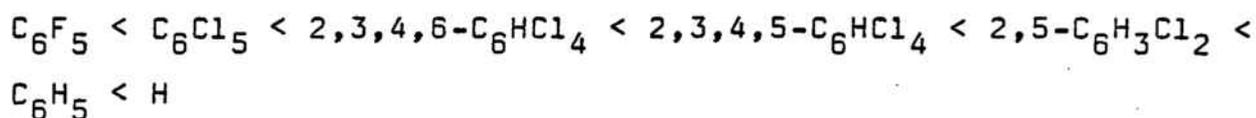


- 11) Se ha estudiado la descomposición térmica de los compuestos  $|PtHR(PPh_3)_2|$  en xileno y en n-decano a reflujo. En los casos en que dichos compuestos descomponen los productos obtenidos son los esperados para un proceso de eliminación reductora con formación de los correspondientes RH. Se ha comprobado que los compuestos  $trans-|PtHR(PPh_3)_2|$  en los que R es un grupo para-sustituido son menos estables frente a la descomposición térmica que aquellos en los que R es un grupo policlorofenilo o  $C_6F_5$ . Sin embargo, incluso estos compuestos descomponen en n-decano a reflujo. El compuesto  $cis-|PtH(C_6F_5)(PPh_3)_2|$  descompone a temperatura ambiente, mientras que el  $cis-|PtH(C_6H_5)dpe|$  es más estable, lo que se atribuye al efecto de la fosfina bidentada. Ambos compuestos cis son menos estables que los compuestos

trans, de acuerdo con la mayor facilidad frente a la eliminación reductora en el caso de configuración cis.

- 12) Todos los compuestos obtenidos se han caracterizado por análisis elementales, temperaturas de descomposición y espectros IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Los espectros IR muestran la presencia de los grupos coordinados. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  muestran en cada caso la configuración de los compuestos obtenidos. Los valores de  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  para los compuestos cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  y cis- $|\text{PtHRL}_2|$  permiten establecer la secuencia de influencia trans:



Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  (R = alquilo) indican que el grupo alquilo está unido al platino, y los de  $[(\text{PPh}_3)\text{Au}(\mu_2\text{-H})\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2]|\text{ClO}_4$  muestran la naturaleza bimetalica de estos compuestos.

Para los compuestos trans- $|\text{PtHR}(\text{PPh}_3)_2|$  se han realizado los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$  que permiten confirmar los valores hallados para las constantes  $^1\text{J}(\text{P-Pt})$  y  $^1\text{J}(\text{H-Pt})$ . Los valores de  $\delta(\text{Pt})$  son característicos de los compuestos plano-cuadrados de platino(II).

- 13) El estudio de los espectros IR y RMN obtenidos para los compuestos preparados ha permitido establecer las siguientes correlaciones entre los parámetros espectroscópicos:
- Para los compuestos cis- $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPtHgR}']$  se halla que  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  disminuye al disminuir la electronegatividad de R, y que existe una correlación lineal directa entre  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  y  $^1\text{J}(\text{P}_a\text{-Pt})$ , lo que indica que la influencia cis y la influencia trans varían en el mismo sentido. En cambio, para los compuestos cis- $|\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2|$  y cis- $|\text{Pt}(\text{OCHO})\text{R}(\text{PPh}_3)_2|$  se halla una correlación lineal inversa entre  $^1\text{J}(\text{P}_b\text{-Pt})$  y

y  $^1J(P_a-Pt)$ , por lo que la influencia cis y la influencia trans tienen efectos opuestos en estos compuestos. ( $P_a = P$  en cis respecto al grupo variable;  $P_b = P$  en trans respecto al grupo variable)

-Para los compuestos trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$  se encuentran correlaciones lineales inversas entre  $^1J(P-Pt)$  y  $\nu(Pt-H)$ , que indican que cuanto más electronegativo es el grupo R más fuerte es el enlace Pt-H y más débiles los enlaces Pt-P, considerando separadamente los compuestos con distintos requerimientos estéreos.

-Los valores de  $\delta(H)$  y  $^1J(Pt-H)$  varían con la electronegatividad de R para los compuestos trans- $|PtHR(PPh_3)_2|$  en los que R es un grupo policlorofenilo, en tanto que son prácticamente constantes cuando R es un grupo parasustituido.

-Se encuentra una correlación entre  $\delta(H)$  y  $\delta(Pt)$ , debido a que el desplazamiento químico de ambos núcleos, directamente enlazados, está afectado por el apantallamiento paramagnético de los electrones 5d del platino.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.Chatt;B.L.Shaw -J.Chem.Soc.(1959) 705
- 2) J.Chatt;B.L.Shaw - J.Chem.Soc.(1959) 4020
- 3) F.Basolo;J.Chatt;H.B.Gray;R.G.Pearson;B.L.Shaw-J.Chem.Soc.  
(1961) 2207
- 4) G.W.Parshall- J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 2133
- 5) .D.T.Rosevear;F.G.A.Stone- J.Chem.Soc.(1965) 5275
- 6) C.R.Kistner;J.H.Hutchinson;J.R.Doyle;J.C.Storlie -  
Inorg.Chem. 2 (1963) 1255
- 7) H.C.Clark ;L.E.Manzer - J.Organometal.Chem. 59 (1973) 411
- 8) H.A.Brune;J.Ertl;D.Grafl;G.Schmidtberg - Chem.Ber. 115  
(1982) 1141
- 9) J.Ertl;D.Grafl;H.A.Brune - Z.Naturforsch 37 b (1982) 1082
- 10) U.Bayer;H.A.Brune - Z.Naturforsch 38 b (1983) 226
- 11) H.A.Brune;M.Wiege;T.Debaerdemaeker - Z.Naturforsch. 39 b  
(1984) 359
- 12) H.A.Brune;R.Hess;G.Schmidtberg - Z.Naturforsch. 39 b  
(1984) 1772
- 13) H.A.Brune;G.Schmidtberg;M.Wiege - Z.Naturforsch. 39 b  
(1984) 517
- 14) R.Usón;J.Forniés;F.Martínez;M.Tomás;I.Reoyo -  
Organometallics 2 (1983) 1386
- 15) N.Kawata;T.Mizoroki;A.Ozaki - Bull.Chem.Soc.Jpn. 47  
(1974) 1807
- 16) C.Eaborn;K.Odell;A.Pidcock - J.Chem.Soc.Dalton.Trans  
(1978) 357
- 17) C.Eaborn; K.Kundu;A.Pidcock - J.Organomet.Chem. 170  
(1979) C18
- 18) C.Eaborn;K.Kundu;A.Pidcock - J.Chem.Soc.Dalton Trans  
(1981) 1223
- 19) R.J.Cross;R.Wardle - J.Chem.Soc. (A) (1970) 840
- 20) .R.J.Cross;J.Gemmill - J.Chem.Soc. Dalton Trans(1984) 199
- 21) R.J.Cross;A.J.MacLennan - J.Organomet.Chem. 255 (1983) 113
- 22) R.J.Cross;J.Gemmill -.J.Chem.Soc. Dalton Trans (1984) 205
- 23) O.Rossell;J.Sales;M.Seco - J.Organomet.Chem. 205  
(1981) 133
- 24) V.I.Sokolov;V.V.Bashilov;O.A.Reutov - J.Organomet.Chem.  
97 (1975) 299

- 25) O.Rossell;J.Sales;M.Seco - J.Organomet.Chem. 236 (1982) 415
- 26) A.J.Layton;R.S.Nyholm;G.A.Pneumaticakis;M.L.Tobe - Chem.Ind.(1967) 465
- 27) L.G.Kuzmina;Yu T.Struchkov;V.V.Bashilov;V.I.Sokolov;O.A.Reutov - Izv.Akad.Nauk.S.S.S.R. Ser.Khim.(1978) 621
- 28) V.I.Sokolov;V.V.Bashilov;O.A.Reutov - J.Organomet.Chem. 111 (1976) C13
- 29) V.I.Sokolov;V.V.Bashilov;L.M.Anishenko;O.A.Reutov - J.Organomet.Chem. 71 (1974) C41
- 30) J.Calvet;O.Rossell;M.Seco - Transition Met. Chem. 9 (1984) 208
- 31) A.Morvillo;A.Turco - J.Organomet.Chem. 258 (1983) 383
- 32) H.A.Brune;M.Falck;R.Hemmer;H.G.Alt - Chem.Ber. 117 (1984) 2803
- 33) Mc.Auliffe - The Chemistry of Mercury (1977)
- 34) M.S.Karasch;R.R.Legault;W.R.Sprows - J.Org.Chem. 3 (1938) 409
- 35) M.S.Kharasch;A.L.Flenner - Am.Soc. 54 (1932) 674
- 36) M.S.Kharasch;R.Marker - Am.Soc. 48 (1926) 3130
- 37) J.R.Moss;B.L.Shaw - J.Chem.Soc. A (1966) 1793
- 38) J.M.Coronas;G.Muller;M.Rocamora;C.Miravitlles;X.Solans J.Chem.Soc. Dalton Trans (1985) 2333
- 39) O.A.Reutov; V.I.Sokolov;G.Z.Suleimanov;V.Bashilov J.Organomet.Chem. 160 (1978) 7
- 40) C.Eaborn;K.J.Odell;A.Pidcock - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1978) 357
- 41) R.J.Puddephatt;P.J.Thompson - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1975) 1810
- 42) M.N.Bochkarev;N.L.Ermolaev;L.N.Zakharov;Yu N.Saf'yanov;G.A.Razuvaev;Yu T.Stuchkov - J.Organomet.Chem. 270 (1984) 289
- 43) M.Rocamora - Tesis Doctoral - Barcelona 1983
- 44) M.Seco - Tesis Doctoral - Barcelona 1981
- 45) G.B.Deacon;J.H.S.Green - Spectrochim.Acta 24 A (1968) 845
- 46) S.H.Mastin - Inorg.Chem. 13 (1974) 1003
- 47) P.S.Pregosin;R.W.Kunz - <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of transition Metal Phosphine complexes- Springer-Verlag (1979)
- 48) Yu K.Grishin;V.A.Rozuyatovsky;Yu A.Ustynyu;S.N.Titova;G.A.Domrachev;G.A.Razuvaev - Polyhedron 2(9) (1983) 895

- 49) P.I. vanBlit; J.Kuyper; K.Vrieze - J.Organomet.Chem. 122 (1976) 99
- 50) C.Eaborn;K.Kundü;A.Pidcock - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1981) 934
- 51) J.Ertl;T.Debaerdemaeker;H.A.Brune - Chem.Ber. 115(12) (1982) 3860
- 52) J.W.Döbereiner - Ann.Chim.Phys. 23 (1823) 440
- 53) W.Hieber;F.Leutert - Naturwissenschaften 19 (1931) 360
- 54) W.Hieber - Z.Elektrochem. 40 (1934) 158
- 55) K.Jonas;G.Wilke - Angew.Chem.internat.Edit. 8(7) (1969) 519
- 56) L.M.Venanzi - Coord.Chem.Rev. 43 (1982) 251
- 57) J.Chatt;L.A.Ducanson;B.L.Shaw - Proc.Chem.Soc. (1957) 343
- 58) B.L.Shaw;M.I.Uttley - J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1974) 918
- 59) R.Paonessa;W.C.Trogler - J.Am.Chem.Soc. 104(4) (1982) 1138
- 60) C.Eaborn;A.Pidcock;B.R.Steele - J.Chem.Soc.Dalton Trans (1975) 809
- 61) G.Minghetti;G.Banditelli;A.L.Bandini - J.Organomet.Chem. 139 (1977) C80
- 62) J.Forniés;M.Green;J.L.Spencer;F.G.A.Stone - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1977) 1006
- 63) L.Abis;R.Santi;J.Halpern - J.Organomet.Chem. 215 (1981) 263
- 64) L.Abis;A.Sen;J.Halpern - J.Am.Chem.Soc. 100(9) (1978) 2915
- 65) U.Belluco;R.A.Michelin;R.Ros - Inorg.Chim.Acta 24(2) (1977) L33
- 66) D.P.Arnold;M.A.Bennett - J.Organomet.Chem.199 (1980) C17
- 67) D.P.Arnold;M.A.Bennett - Inorg.Chem. 23 (1984) 2110
- 68) D.P.Arnold;M.A.Bennett - Inorg.Chem. 23 (1984) 2117
- 69) D.Carmona;S.Chaloupka;J.Jans;R.Thouvenot;L.M.Venanzi J.Organomet.Chem. 275 (1984) 303
- 70) M.H.Chisholm;D.A.Couch - J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1974) 42
- 71) O.M.Abu Salah;M.I.Bruce - Aust.J.Chem. 29 (1976) 73
- 72) A.Furlani;S.Licoccia;M.Russo;A.Chiesi Villa;C.Guastini J.Chem.Soc. Dalton Trans (1982) 2449
- 73) G.Carturan;A.Scrivanti;F.Morandini - Angew.Chem. 93 (1981) 103
- 74) L.Busetto;A.Palazzi;B.Crociano;U.Belluco;E.M.Badley;B.J.L. Kilby;R.L.Richards - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1972) 1800

- 75) R.A.Michelin;G.Facchin;R.Ros - J.Organomet.Chem. 279  
(1985) C25
- 76) D.Carmona;R.Thouvenot;L.M.Venanzi;F.Bachechi;L.Zambonelli  
J.Organomet.Chem. 250 (1983) 589
- 77) G.Bracher;D.M.Grove;L.M.Venanzi;F.Bachechi;P.Muro;L.Zambo-  
nelli - Angew.Chem.Internat.Ed.Engli. 17 (1978) 778
- 78) G.Bracher;D.M.Grove;P.S.Pregosin;L.M.Venanzi -.Angew.Chem.  
Internat.Ed. 18 (1979) 155
- 79) F.Bachechi;G.Bracher;D.M.Grove;B.Kellenberger;P.S.Pregosin  
L.M.Venanzi;L.Zambonelli - Inorg.Chem. 22 (1983) 1031
- 80) D.M.Grove;G.vanKoten;H.J.C.Ubbels;A.L.Spek - J.Am.Chem.Soc.  
104 (1982) 4285
- 81) H.Rimml;L.M.Venanzi - J.Organomet.Chem. 260 (1984) C52
- 82) H.Lehner;D.Mat;P.S.Pregosin;L.M.Venanzi;A.Albinati -  
J.Am.Chem.Soc. 104 (1982) 6825
- 83) A.Immirzi;A.Musco;P.S.Pregosin;L.M.Venanzi - Angew.Chem.  
92 (1980) 744
- 84) P.Boron;A.Musco;L.M.Venanzi - Inorg.Chem. 21 (1982) 4192
- 85) G.Minghetti;A.Albinati;A.L.Bandini;G.Banditelli -  
Angew.Chem.Internat.Ed. 24 (1985) 120
- 86) F.C.Whitmore;R.J.Sobatzki - Am.Soc. 55 (1933) 1128
- 87) M.A.Bennett;T.G.Appleton - Inorg.Chem. 17 (1978) 738
- 88) F.Glocking;R.J.Cross - J.Chem.Soc. (1965) 5422
- 89) F.Glocking;H.Hooton - J.Chem.Soc.A (1967) 1066
- 90) J.Chatt;B.L.Shaw - J.Chem.Soc. (1962) 5075
- 91) M.Bacci - Spectrochim.Acta 28 A (1972) 2286
- 92) K.Nakamoto - Infrared and Raman Spectra of Inorganic and  
Coordination Compounds - J.Wiley - (1977)
- 93) K.Itoh;H.J.Berstein - Can.J.Chem. 34 (1956) 170
- 94) J.C.Bailar;M.Ihatami - Inorg.Chem. 4 (1965) 1618
- 95) D.W.W.Anderson;E.A.V.Ebsworth;D.W.H.Rankin - J.Chem.Soc.  
Dalton Trans (1973) 854
- 96) W.G.Proctor ; F.C.Yu -Phys.Rev. 80 (1951) 20
- 97) P.L.Goggin;R.J.Goodfellow;S.R.Haddock;B.F.Taylor;F.R.H.  
Marshall - J.Chem.Soc. Dalton Trans (1976) 459
- 98) C.Crocker;R.J.Goodfellow;J.Gimeno;R.Uson - J.Chem.Soc.  
Dalton Trans (1977) 1448

- 99) R.Benn;R.D.Reinhardt;A.Rufinska - J.Organomet.Chem. 282  
(1985) 291
- 100) P.S.Pregosin - Coord.Chem.Rev. 44 (1982) 247
- 101) R.Rüedi - Dipl.Arbeit, ETH Zürich 1980
- 102) A.Tamaki;S.A.Magennis;J.K.Kochi - J.Amer.Chem.Soc. 96  
(1974) 6140
- 103) A.Gillie;J.K.Stille - J.Am.Chem.Soc. 102 (1980)
- 104) P.S.Braterman;R.J.Cross;G.B.Young - J.Chem.Soc. Dalton  
Trans (1977) 1892
- 105) J.X.McDermott;J.F.White;G.M.Whitesides - J.Am.Chem.Soc.  
98 (1976) 6521
- 106) G.M.Whitesides - Pure Appl.Chem. 53 (1981) 287
- 107) T.J.McCarthy;R.G.Nuzzo;G.M.Whitesides - J.Am.Chem.Soc.  
103 (1981) 3396
- 108) A.Flores-Riveros;O.Novaro - J.Organomet.Chem. 235 (1982)  
383
- 109) R.M.Bullock;C.E.L.Headford;S.E.Kegley;J.R.Norton -  
J.Am.Chem.Soc. 107 (1985) 727
- 110) B.Kelleberger;S.J.Young;J.K.Stille - J.Am.Chem.Soc. 107  
(1985) 6105
- 111) R.Ros;R.A.Michelin;R.Bataillard;R.Roulet - J.Organomet.  
Chem. 161 (1978) 75
- 112) N.J.Taylor;P.C.Chieh;A.J.Carty - J.Chem.Soc.Chem.Comm.  
(1975) 448
- 113) R.Ugo;S.Cenini;M.F.Pilbrow;B.Deibl;G.Schneider  
Inorg.Chim.Acta 18 (1976) 13
- 114) F.Glocking;T.McBride;R.J.I.Pollock - J.Chem.Soc. Chem.  
Comm. (1973) 650
- 115) R.F.Heck;D.S.Breslow - J.Am.Chem.Soc. 83 (1961) 4023
- 116) R.F.Heck - Adv.Chem.Ser. No 49 181 (1965)
- 117) H.C.Clark;W.S.Tsang - J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 529
- 118) D.L.Thorn;R.Hoffmann - J.Am.Chem.Soc. 100 (1978)2079
- 119) H.C.Clark;P.L.Fiess;C.S.Wong - Can.J.Chem. 55 (1977) 177
- 120) T.G.Attig;H.C.Clark;C.S.Wong - Can.J.Chem. 55 (1977) 189

- 121) N.Hagihara;K.Sonogashira - J.Organomet.Chem. 110 (1976) C53
- 122) W.R.Meyer;L.M.Venanzi -Angew.Chem.Internat.Ed.Engl.  
23 (1984) 529
- 123) H.Itaya;K.Nakajima - Jap.Pat. 75, 21441 - Chem.Abstr. 84  
(1976) 410 16722g
- 124) R.J.Puddephatt;M.A.Thompson - Inorg.Chim.Acta 45 (1980) L281
- 125) G.K.Anderson;R.J.Cross - Acc.Chem.Res. (1984) 67
- 126) G.K.Anderson;R.J.Cross - J.Chem.Soc.Dalton Trans (1980) 1434
- 127) G.K.Anderson;H.C.Clark;J.A.Davies - Organometallics (1982)64
- 128) G.K.Anderson;G.J.Lumetta - Organometallics (1985) 1542
- 129) A.Sen;J.Halpern - Inorg.Chem. 19 (1980) 1073
- 130) J.Chatt;P.Chini - J.Chem.Soc. A (1970) 1538
- 131) P.Chini;G.Longoni - J.Chem.Soc. A (1970) 1542
- 132) H.Lehner. Diss. ETH Zürich N<sup>o</sup> 7239
- 133) B.J.Hathaway;A.E.Underhill - J.Chem.Soc.(1961) 3091
- 134) A.Pidcock;R.E.Richards;L.M.Venanzi - J.Chem.Soc. A (1966)1707
- 135) J.A.Pople;D.P.Santry - Mol.Phys. 8 (1964) 1
- 136) P.B.Hitchcock;B.Jacobson;A.Pidcock - J.Chem.Soc. Dalton  
Trans (1977) 2038
- 137) E.Shustorovich - Inorg.Chem. 18 (1979) 1030
- 138) K.R.Dixon;K.C.Moss;M.A.R.Smith - J.Chem.Soc. Dalton Trans  
(1975) 990
- 139) P.S.Pregosin;R.Favez;R.Roulet;T.Boschi;R.A.Michelin;R.Ros  
Inorg.Chim.Acta 45 (1980) L7
- 140) H.W.Clark;C.R.Milne - Can.J.Chem. 57 (1979) 958
- 141) M.Crespo; O.Rossell;J.Sales;M.Seco - Polyhedron 1 (1982) 243
- 142) A.E.Keskinen;C.V.Senoff - J.Organomet.Chem. 37 (1972) 201
- 143) L.Toniolo;G.Cavinato - Inorg.Chim.Acta 26 (1978) L5
- 144) P.W.Atkins;J.C.Green;M.L.H.Green - J.Chem.Soc. (A) (1968) 2275
- 145) M.J.Church;M.J.Mays - J.Chem.Soc.(A) (1968) 3074
- 146) A.D.Buckingham;P.J.Stephens - J.Chem.Soc. (1964) 4583
- 147) W.Schöniger - Microchim.Acta (1956) 859
- 148) A.Vogel - A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis  
Longmans - London 1961
- 149) G.Cavinato;L.Toniolo - Inorg.Chim.Acta 52 (1981) 39

- 150) L.Malatesta;C.Cariello - J.Chem.Soc. (1958) 2323
- 151) V.Nagel - Chem.Ber. 115 (1982) 1998
- 152) J.Bertino;G.B.Deacon;F.B.Taylor - Aust.J.Chem. 25 (1972) 1645