

Ref. 18511

MONO Y DIARILDERIVADOS DE PLATINO (II) CON TRIFENILFOSFINA.  
UTILIZACION DE ORGANOMERCURICOS COMO REACTIVOS DE SINTESIS.



Memoria presentada en la Facultad  
de Química de la Universidad de  
Barcelona, para aspirar al grado  
de Doctor en Química, por  
Miguel Seco García.



JOAQUIM SALES CABRE, Profesor Agregado de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

C E R T I F I C A : que el trabajo " Mono y diarilderivados de platino (II) con tri-fenilfosfina. Utilización de organomercúricos como reactivos de síntesis " que presenta D. Miguel Seco García, para aspirar al grado de Doctor en Química, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.

Barcelona, Diciembre de 1981

*Joaquim Sales Cabre*

Mi agradecimiento:

Al Dr. Joaquim Sales, Director de este trabajo por su interés, estímulo y valiosos consejos.

Al Dr. Juan María Coronas, por el apoyo recibido en todo momento.

Al Dr. Oriol Rossell que ha supervisado constantemente este trabajo y me ha introducido en el terreno de la discusión de resultados experimentales.

A todos mis compañeros del Departamento por su desinteresada colaboración.

A Montserrat

**INDICE**

	<u>Página</u>
1. Introducción	1
2. Antecedentes bibliográficos.	9
3. Preparación de compuestos del tipo trans- [PtClR(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	15
4. Preparación de compuestos del tipo [PtR <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] y [PtRR'(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	27
4.1. Preparación de los compuestos del tipo [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> RPt-HgR].	28
4.2. Obtención de los compuestos del tipo [PtR <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] siendo R= 2,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ; 2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> y 2,3,4,5-C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> .	33
4.3. Preparación de los compuestos del tipo [PtRR'(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] a partir de los [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> RPt-HgR'].	35
5. Reactividad	39
5.1. Acción del cloruro de hidrógeno.	40
5.1.1. Acción del HCl sobre los compuestos del tipo trans-[PtClR(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] y [PtR <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	40
5.1.2. Acción del HCl sobre los compuestos del tipo [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> RPt-HgR].	48

5.2. Acción de los halógenos	50
5.2.1. Acción de $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ y $\text{I}_2$ sobre los compuestos del tipo $\text{trans-PtClR}$ $(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2$	51
5.2.2. Acción de $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ y $\text{I}_2$ sobre los compuestos del tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$	55
5.3. Acción del $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sobre los compuestos con enlace Pt-Hg. Obtención de los com- puestos organometálicos del tipo $\text{trans-}$ $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$	57
5.4. Sustitución de la $\text{PPh}_3$ por otros ligandos neutros	58
5.5. Reacciones de metátesis de los $\text{trans-}$ $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$	62
5.6. Preparación de compuestos iónicos	68
6. Caracterización	71
6.1. Compuestos de fórmula general $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$	71
6.1.1. Compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$	71
6.1.2. Compuestos del tipo $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{NCS}, \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CN}, \text{NO}_2$ )	83
6.2. Compuestos iónicos	90

6.3. Compuestos de fórmula general $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$ y $[(PPh_3)_2MePt-HgR]$ .	93
6.4. Compuestos del tipo $[PtR_2(PPh_3)_2]$ y $[PtMeR(PPh_3)_2]$ .	103
6.5. Espectros de R.M.N. de $^{31}P$ .	106
7. Parte Experimental.	
7.1. Preparación.	193
7.1.1 Preparación de cis- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$	193
7.1.2 Preparación de cis- $[PtCl_2(PEt_3)_2]$	194
7.1.3 Preparación de $Pt(PPh_3)_4$	194
7.1.4 Preparación de $Pt(PPh_3)_3$	195
7.1.5 Preparación de $Hg(C_6Cl_5)_2$	195
7.1.6 Preparación de los compuestos del tipo $HgR_2$ .	196
7.1.7 Preparación de $Hg(C_6H_5)_2$ .	198
7.1.8 Preparación de los compuestos del tipo $RHgCl$ ( $R = C_6Cl_5$ ; 2,3,4,5- $C_6HCl_4$ ).	198
7.1.9 Preparación de los compuestos del tipo $RHgR'$ .	199
7.1.10 Preparación de los complejos del tipo trans- $[PtClRL_2]$ .	

- a) Preparación de los compuestos del tipo  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ . 200
- b) Preparación del  $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ . 202
- 7.1.11 Preparación de los compuestos del tipo  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  202
- a) Preparación de los compuestos del tipo  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  donde  $\text{R} = \text{Ph}; 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2; 2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  y  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ . 202
- b) Preparación del  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NCS})(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ . 203
- 7.1.12 Preparación de los compuestos del tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  donde  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5; 2,3,4,5\text{-}, 2,3,4,6\text{-}$  y  $2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4; 2,3,4\text{-}$  y  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  y  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . 203
- 7.1.13 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . 204
- 7.1.14 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ ) a partir de los correspondientes complejos de fórmula  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . 204

- 7.1.15 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  donde  $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  y  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ . 205
- 7.1.16 Preparación de los compuestos del tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-HgR}]$  donde  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  y  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ . 206
- 7.1.17 Preparación del compuesto  $[\text{PtMe}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ . 206
- 7.1.18 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{PtRL}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ . 207
- 7.2. Reactividad de los nuevos compuestos. 208
- 7.2.1 Acción del cloruro de hidrógeno sobre los compuestos del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ . 208
- 7.2.2 Acción del cloro sobre los compuestos del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$  y  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ . 209
- 7.2.3 Acción del bromo y yodo sobre los compuestos del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . 209
- 7.2.4 Acción del bromo y yodo sobre los compuestos tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ . 210

7.3	Análisis de los productos obtenidos.	211
7.4	Espectros infrarrojo y Raman.	211
7.5	Espectros electrónicos.	212
7.6	Espectros de R.M.N.	212
7.7	Conductividades.	212
7.8	Susceptibilidades magnéticas.	213
8.	Conclusiones.	214
9.	Bibliografía.	221

## **I.- INTRODUCCION**

En los últimos años, la química de los compuestos organometálicos ha experimentado un extraordinario auge debido fundamentalmente a dos hechos importantes. En primer lugar, la creciente utilización de numerosos derivados como catalizadores en procesos industriales de suma importancia ( proceso oxo, proceso Wacker, polimerización de olefinas, etc.); en segundo lugar , ha obligado a revisar y ampliar muchos aspectos teóricos relacionados con la estructura y enlace de compuestos químicos.

Desde que se prepararon los primeros compuestos organometálicos, la búsqueda de los factores responsables de la estabilidad de estas sustancias ha constituido el centro de estudio de los investigadores dentro de este campo de la química.

En este sentido debe destacarse la mayor estabilidad y facilidad de formación de compuestos organometálicos con enlaces  $\sigma(M-C)$  cuando M es un átomo de uno de los grupos de elementos normales en relación a los de transición. Esta diferencia se atribuyó inicialmente a una menor energía de los enlaces  $\sigma(M-C)$  cuando participan elementos de transición. No obstante, los datos termodinámicos que se poseen en la ac-



tualidad indican que las energías de estos enlaces son análogas, independientemente del tipo del metal.

Estos resultados permiten proponer que la distinta estabilidad observada es de origen cinético más que termodinámico; en el sentido de que con metales de transición pueden actuar mecanismos de reacción con bajas energías de activación, que conduzcan a la descomposición de los compuestos organometálicos.

Si bien aún en el presente no es una cuestión totalmente resuelta, sí se dispone de algunas ideas generales, desarrolladas inicialmente por Chatt a finales de la década de los años cincuenta, en cuanto a la influencia del metal y los distintos tipos de ligandos sobre la estabilidad de los compuestos organometálicos con enlaces  $\sigma(M-C)$ .

El estudio comparativo de las propiedades de los compuestos organometálicos de los metales de transición, ha mostrado que tanto la naturaleza del metal como la de los ligandos orgánicos tiene suma importancia en cuanto a la estabilidad final del complejo. Para un determinado grupo de elementos de tran-

sición, se observa que la estabilidad de los compuestos organometálicos con enlace  $\sigma(\text{M}-\text{C})$ , aumenta al incrementar el peso atómico del metal. Así, los compuestos organometálicos de Pt son más estables que los análogos de Pd o Ni.

La influencia del grupo orgánico sobre la estabilidad del enlace  $\sigma(\text{M}-\text{C})$  se observa en que los compuestos con grupos arílicos son más estables que los que poseen grupos alquílicos. Este hecho puede atribuirse a la existencia, en estos últimos, de ciertos mecanismos de descomposición más favorables, como es el caso de la  $\beta$ -eliminación. El efecto de la electronegatividad del grupo orgánico se manifiesta en que para compuestos de un mismo metal se ha encontrado una mayor estabilidad para el grupo orgánico  $\text{CF}_3$  que para  $\text{CH}_3$ . La misma gradación se observa en el caso de que el grupo orgánico sea  $\text{C}_6\text{F}_5$  o  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Los compuestos organometálicos con enlaces  $\sigma(\text{M}-\text{C})$  están generalmente estabilizados por la presencia de ligandos neutros como fosfinas, arsinas, CO, etc., que poseen una notable capacidad  $\pi$ -aceptora, que producen un aumento en la diferencia de energía entre los orbitales moleculares ocupa

dos y vacíos del complejo. Se ha indicado también que la capacidad estabilizadora de estos ligandos puede relacionarse con la saturación que producen en las posiciones de coordinación del metal central, con lo que se dificulta el ataque de distintos reactivos o del propio disolvente al compuesto.

No obstante, recientemente han logrado obtenerse algunos compuestos organometálicos estables sin ligandos neutros, del tipo  $MR_n$  y  $MR_n^{X-}$ .

Un factor de gran interés al considerar la estabilidad final de los compuestos organometálicos plano-cuadrados del tipo  $[MXRL_2]$  o  $[MR_2L_2]$ , siendo R un grupo arilo, es la presencia de uno o varios sustituyentes voluminosos en posición orto (efecto orto). Aunque en un principio el efecto orto fue explicado en base a consideraciones electrónicas y también estéricas, los resultados obtenidos en los últimos años parecen mostrar que los efectos estéricos son los más importantes al bloquear posiciones de coordinación del metal central, necesarias para iniciar determinados mecanismos de descomposición del complejo.

Si bien la importancia del efecto orto sobre la estabilidad de este tipo de compuestos disminuye al aumentar el peso atómico del metal, puede ser, en ocasiones, la única causa que justifique la notable estabilidad de compuestos organometálicos con enlace  $\sigma(M-C)$ .

Una línea de investigación que se viene desarrollando en este Departamento intenta profundizar sobre los factores que afectan la estabilidad del enlace metal-carbono, principalmente en compuestos del tipo  $[MXRL_2]$  o  $[MR_2L_2]$ , siendo R un grupo aromático total o parcialmente clorado y L una fosfina terciaria o amina aromática. Hasta el momento se han obtenido compuestos donde M es Ni, Pd, Pt, Co o Fe; no obstante cabe señalar que con Pt únicamente se han estudiado compuestos del tipo  $[PtX(C_6Cl_5)(PEt_3)_2]$ .

Dado que ya se habían preparado compuestos de Ni y Pd del tipo  $[MXR(PPh_3)_2]$  con grupos arílicos parcial o totalmente clorados, pareció interesante ampliar el estudio a compuestos análogos de platino, lo que haría posible observar, especialmente, la influencia del número y posición de los átomos de cloro existentes en el anillo aromático, sobre la estabilidad y reactividad de estos compuestos.

Así mismo, este estudio permitiría comparar los resultados con los obtenidos anteriormente en las series análogas con los otros metales indicados.

La conocida inercia de los complejos de platino, junto con el gran volumen que posee la  $\text{PPh}_3$ , impedía la aplicación de los métodos tradicionales de síntesis basados en el uso de organomagnésicos y organolíticos; por lo que fue necesario ensayar nuevos métodos capaces de conducir a los compuestos organometálicos de platino previstos en un principio.

En este sentido, se procedió al estudio de la acción de los derivados organomercurícos sobre el dihalocomplejo de platino  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Mientras que en solución el proceso no condujo a resultados satisfactorios, cuando la reacción se realizó en estado fundido, se obtuvieron los organoderivados de platino con un rendimiento suficiente como para considerar el proceso como un buen método de síntesis de estas sustancias.

En este trabajo se describe la preparación y estudio de compuestos del tipo  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  siendo  $\text{R} = \text{Ph}$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ; 2,3,4- y 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- y 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , mediante la acción de los organoderivados de mercurio,  $\text{HgR}_2$ , sobre el  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , efectuando la reacción en estado fundido. Por otra parte, también se estudia la acción de los  $\text{HgR}_2$  sobre el compuesto  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , que conduce a la obtención de las sustancias de fórmula  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ , con enlace directo Pt-Hg. Estos compuestos han resultado ser sumamente interesantes ya que son precursores de los complejos de platino con dos grupos orgánicos del tipo  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  o  $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ .

Los nuevos compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante sus análisis elementales, temperaturas de fusión o descomposición, conductividades molares en solución acetónica, susceptibilidades magnéticas, espectros electrónicos y de infrarrojo, espectros Raman, espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ .

Así mismo se ha estudiado la reactividad que presentan todas estas sustancias frente a reactivos como halógenos, cloruro de hidrógeno, ácido trifluoroacético, y en

procesos de metátesis y de sustitución de fosfinas. Cabe destacar que la acción del ácido trifluoroacético frente a los compuestos que contienen enlace directo Pt-Hg, provoca la rotura de éste, conduciendo finalmente a una nueva serie de compuestos de Pt(II) con ligando trifluoroacetato, del tipo  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ .

## II .- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La preparación del primer compuesto organometálico de platino con enlace  $\sigma$  metal-carbono fue descrita en 1952 por E. Foss en colaboración con J. Chatt, al obtener el  $\text{trans-[PtMe(PEt}_3)_2]$  a partir de  $\text{MeMgI}$  y  $\text{cis-[PtI}_2(\text{PEt}_3)_2]$  (1). Con posterioridad se encuentran en la bibliografía un número relativamente elevado de compuestos análogos. Así, en 1959, Chatt y Shaw describen un grupo de compuestos del tipo  $\text{trans-[PtXMe(PR}_3)_2]$  y  $\text{cis-[PtMe}_2(\text{PR}_3)_2]$  con  $\text{R} = \text{Et, Pr, Ph}$  y  $\text{X} = \text{Cl, Br, I, SCN}$  y  $\text{NO}_3$ ; estos mismos autores sintetizaron también el primer compuesto con dos grupos orgánicos arílicos,  $\text{[PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$  al tratar  $\text{cis-[PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  con exceso de bromuro de fenilmagnesio (2).

En 1965, Parshall (3) preparó el  $\text{[PtCl(3-C}_6\text{H}_4\text{Cl)(PEt}_3)_2]$  por acción del  $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{ClMgBr}$  sobre el  $\text{trans-[PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  y Rosevear y Stone (4) sintetizaron los primeros organometálicos con grupos arilo perfluorados:  $\text{cis-[Pt(C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{cis-[PtCl(C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . Estos compuestos se prepararon mediante la adición de una solución de  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  sobre  $\text{cis-[PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Para el diorganoderivado era necesario la adición de un exceso de lítico. Cabe señalar que los compuestos análogos con geometría trans fueron también obtenidos por calentamiento a vacío de los correspondientes isómeros cis.

Si bien los primeros métodos para obtener compuestos organometálicos de metales de transición hacían uso de magnesianos o líticos, posteriormente se desarrollaron con éxito las reacciones de adición oxidante, en las que un haluro orgánico se hace reaccionar con un compuesto del metal de transición con bajo estado de oxidación. Este tipo de reacción ha sido ampliamente utilizado para obtener compuestos de Ni, Pd y Pt entre otros. De este modo, Kawata y colaboradores (5) obtienen los compuestos de Pt(II) del tipo  $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$  donde R= fenilo, p-tolilo, p-nitrofenilo y p-bromofenilo.

Más recientemente se han descrito nuevas vías que permiten la preparación de organometálicos de platino; por ejemplo, Cross y colaboradores (6) han utilizado los compuestos organomercúricos como reactivos para la formación de compuestos organometálicos de Pt(II). Así, la reacción de  $\text{HgR}_2$  sobre  $[\text{PtCl}_2(\text{PR}'_3)_2]$  en solución, conduce a la formación, aunque con bajos rendimientos, de compuestos del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PR}'_3)_2]$  donde  $\text{PR}'_3$  es una fosfina de pequeño volumen ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ).

También Sokolov y colaboradores (7) han hecho uso de este tipo de reactivos para la obtención de compuestos organometálicos de Pt(II); de esta forma, haciendo reaccionar  $\text{RHgX}$  ( $\text{X} =$

halógeno), con  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  llegan a obtener compuestos del tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  en donde R es un grupo orgánico, generalmente poco voluminoso.

Igualmente se han utilizado organoderivados de Sn y Pb para la obtención de organometálicos de Pt(II). Eaborn, por ejemplo, ha estudiado la acción de arilderivados de Sn sobre  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  (8a); esta reacción conduce a la obtención de los compuestos  $\text{cis-}[\text{PtR}_2(\text{DMSO})_2]$  y  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{DMSO})_2]$  en los que el DMSO está enlazado al metal por el átomo de azufre, siendo fácilmente desplazable por ligandos neutros conteniendo otros átomos dadores ( P, N, As, etc.).

Muy similar a la reacción anterior es la que describen estos mismos autores entre el  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  y diferentes compuestos del tipo  $\text{SnMe}_3\text{R}$ , los cuales conducen también a la obtención de  $[\text{PtClR}(\text{COD})]$  y  $[\text{PtR}_2(\text{COD})]$ . Al añadir  $\text{PPh}_3$  o dpe a las soluciones de éstos, se obtienen los  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$  y  $[\text{PtClRL}_2]$  correspondientes (8b), observándose que predomina la forma *trans* para los monoarilos mientras que es la *cis* la mayoritaria en el caso de los diarilos.

Cabe señalar que la mayor parte del trabajo sobre síntesis y reaccionabilidad de compuestos organometálicos de Pt(II) se ha centrado en aquellos que contienen alquilfosfinas, como lo demuestra el gran número de ellos que se encuentran descritos en la bibliografía (9). No obstante, el estudio de los que contienen trifenilfosfina junto con ligandos orgánicos voluminosos unidos al metal, ha sido mucho menos amplio, lo que ha hecho interesarnos sobre ellos.

Hecho este breve resumen de los principales métodos de obtención de organoderivados de Pt(II), nos ceñiremos a continuación en la descripción de los cloroarilderivados, principalmente de platino, descritos hasta el momento en la bibliografía.

Ante todo destaca el pequeño número existente de tales compuestos, cuando es bien sabido que los grupos orgánicos halogenados estabilizan mejor el enlace metal-carbono que los correspondientes grupos hidrogenados. Este hecho puede entenderse si se considera la relativamente elevada inercia de los derivados de platino en general, inercia que se acentúa notablemente si el grupo orgánico a introducir en la molécula es volu-

minosos y muy especialmente si presenta impedimentos estéreos como podría ser la presencia de grupos grandes en las posiciones orto de un anillo arílico.

En este Departamento se han llevado a cabo varios estudios sobre compuestos del tipo  $[MXRL_2]$  en donde M= Ni, Pd, Pt y R grupos fenilo per o policlorados, observándose entre otras particularidades, una serie de gradaciones tanto en cuanto a reactividad como a estabilidad, que dependen principalmente de los factores estéreos derivados de la presencia de cloros en posición orto (10-15).

Entre los compuestos de platino con grupos orgánicos clorados, se encuentran en la bibliografía los correspondientes al  $[Pt(C_6H_4Cl)_2(PEt_3)_2]$  (meta, para y orto) obtenidos por Chatt y Shaw (2) y Basolo y Col. (16) al tratar el  $trans-[PtCl_2(PEt_3)_2]$  con soluciones del bromuro de clorofenilmagnesio correspondiente.

Posteriormente, Numata y colaboradores (17) preparan el  $[Pt(2,3,5,6-C_6HCl_4)(\pi-C_3H_5)(PPh_3)]$  al tratar el  $[PtCl(\pi-C_3H_5)(PPh_3)]$  con  $(2,3,5,6-C_6HCl_4)_3Tl$  en benceno.

C. Peruyero obtiene los compuestos del tipo  $\text{cis-}[\text{PtX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ) (18), mediante la acción de soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio sobre el dihalocomplejo de platino  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ . A su vez, por calentamiento a vacío del isómero  $\text{cis}$  obtiene  $\text{trans-}[\text{PtX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ . Cabe destacar que aún la acción de un gran exceso de magnesiano sobre el sustrato, no condujo en ningún caso a la obtención del compuesto correspondiente con dos ligandos perclorados.

Como puede observarse, los compuestos organometálicos de platino con enlace  $\sigma$  metal-carbono, están generalmente estabilizados por la presencia de ligandos neutros con átomos dadores ( $\text{P}, \text{As}, \text{etc.}$ ) que poseen capacidad aceptora  $\pi$ ; no obstante en algunas ocasiones es posible aislar especies estables que no contengan este tipo de ligandos. Así, Usón y colaboradores, al tratar  $\text{PtCl}_2$  con  $\text{LiC}_6\text{Cl}_5$  en diferentes proporciones, obtienen  $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^{2-}$  y  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^{2-}$  de los que estudian los procesos de sustitución de cloro por ligandos neutros tales como fosfinas.

Por otra parte estos mismos autores, mediante la adición de fosfina al compuesto binuclear  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$  logran aislar finalmente el  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{L}_2]$  en su forma  $\text{cis}$  (19).

### III .- PREPARACION DE COMPUESTOS

DEL TIPO  $\text{trans} - [\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Se ha comentado en el capítulo anterior que los métodos habituales para obtener organometálicos de platino consisten en la adición de soluciones de magnesianos o líticos sobre los dihalocomplejos de Pt del tipo  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  donde L es generalmente una fosfina terciaria. En general, estas reacciones conducen a los derivados con un solo grupo orgánico:



si bien, cuando L y R son ligandos poco voluminosos, y muy a menudo en el caso de usar derivados líticos es posible aislar los diorganoderivados:



Estos dos métodos pueden ser inapropiados si el grupo a introducir o las fosfinas son voluminosas. En estas condiciones es muy probable que el dihaloderivado inicial de platino no reaccione, o bien lo haga de un modo extraordinariamente lento. Esto es lo que ocurre en la preparación del  $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ , en la que es necesario un gran exceso de magnesiano para que se logre la síntesis del organoderivado de platino.

No obstante, todos los intentos de obtención del compuesto

$[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  que se efectuaron mediante este método fueron infructuosos. La adición de un exceso de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{MgCl}$  o  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$  sobre una suspensión de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en THF, no condujo a la formación de ningún compuesto organometálico, pudiendo recuperar inalterado el producto inicial de platino.

Otro método para la obtención de los compuestos del tipo de los estudiados en esta Memoria consiste en la adición oxidante de haluros orgánicos a compuestos metálicos con grado de oxidación bajo. Este método suele dar mejores resultados en cuanto a rapidez y limpieza de la reacción, hecho por el que, sin duda los compuestos así obtenidos, son abundantes en la bibliografía.

Para que dicha reacción pueda llevarse a cabo, es necesaria una disociación previa de los complejos iniciales  $\text{ML}_n$ , de forma que puedan dar lugar a especies coordinativamente insaturadas, muy reactivas.

En la adición oxidante sobre los compuestos del tipo  $\text{ML}_n$ , en donde M tiene una configuración electrónica  $d^{10}$ , se observa que la naturaleza de los ligandos es de suma importancia para el buen desarrollo de la reacción. Los ligandos que son

buenos dadores  $\sigma$ , como las fosfinas, facilitan la adición ya que al incrementar la densidad electrónica del metal, hace que éste sea un buen nucleófilo y al mismo tiempo aumenta la tendencia de las fosfinas a disociarse.

Sin embargo no todas las fosfinas se disocian en la misma extensión. La disociación depende de factores estéreos y electrónicos (20) siendo el efecto producido por los primeros el más importante en la mayoría de los casos.

La naturaleza del haluro orgánico que se intenta adicionar es también importante. Por ejemplo, Fitton (21) establece la secuencia  $\text{PhI} > \text{PhBr} > \text{PhCl}$  en la reactividad de los haluros orgánicos con  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . El yodobenceno reacciona a temperatura ambiente, mientras que el bromobenceno requiere una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . El clorobenceno no reacciona ni aún a  $135^\circ\text{C}$ . Esta misma gradación, pero más acusada, se encuentra en la adición oxidante de los mismos haluros orgánicos sobre el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ . En este caso, únicamente a la temperatura de  $60^\circ\text{C}$  presenta reactividad el PhI, mientras que el derivado clorado o bromado no reacciona ni aún utilizando mayores temperaturas (5).

Aunque mediante este método es posible obtener compuestos del tipo  $[\text{PtXRL}_2]$  con buenos rendimientos, requiere la preparación previa de los yodopoliclorobencenos, ya que la mayor parte de ellos no son productos comerciales o son de precio muy elevado. Por otro lado la adición oxidante de haluros orgánicos no podrá conducir en ningún caso a los compuestos disustituidos,  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ .

Estos hechos muestran la necesidad de disponer de otros reactivos que permitan obtener compuestos organometálicos de platino con grupos voluminosos. Con esta idea, Eaborn y colaboradores han estudiado la acción de los arilderivados de estaño y plomo como agentes arilantes sobre compuestos de Pt(II). Así, la acción de  $\text{SnMe}_3\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p$  y  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) sobre  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  conduce a la formación de los correspondientes  $[\text{PtClR}(\text{COD})]$  (8b). De igual forma, mediante la acción de estos derivados de estaño sobre  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en DMSO, se obtienen los trans-  $[\text{PtClR}(\text{DMSO})]$  (8a); en cambio cuando el compuesto de partida que se utiliza contiene trifenilfosfina la transferencia del grupo arilo del Sn al Pt es claramente mucho menos efectiva. Incluso utilizando el  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  que es mucho más reactivo, se obtiene mayoritariamente el or

ganoderivado de platino que contiene el grupo metilo. No obstante, bajo las mismas condiciones, la acción del  $\text{SnPhMe}_3$  sobre el complejo  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  conduce únicamente a la formación de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{Ph}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . En contraste con estos resultados, el  $\text{SnMe}_4$  reacciona rápidamente con el complejo que contiene trifenilfosfina para dar  $\text{cis-}[\text{PtMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Estos resultados hacen suponer que la baja reaccionabilidad de los compuestos que contienen trifenilfosfina como grupo estabilizador, y su preferencia en la aceptación de grupos metilo frente a grupos arilo, puede ser atribuida a factores estéreos.

Los organoderivados de mercurio también han sido utilizados como reactivos arilantes para la obtención de compuestos organometálicos de metales de transición, en especial de Pt. Así, Cross y colaboradores (6.22), estudian la acción de los  $\text{HgR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) sobre los compuestos  $[\text{MCl}_2(\text{PR}'_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ). De este modo, a partir del difenilmercurio y  $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en etanol, a reflujo durante varias horas, preparan el compuesto  $\text{trans-}[\text{PtClPh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Análogamente obtienen el  $[\text{PdClPh}(\text{PEt}_3)_2]$  mediante la reacción del  $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  con

$\text{HgPh}_2$  y el  $[\text{NiCl}(\text{o-tolil})(\text{PPh}_3)_2]$  a partir de  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{Hg}(\text{o-tolil})_2$ .

Este método resultó poco satisfactorio debido a que los rendimientos que se obtenían eran bajos, incluso en el caso de trabajar con grupos poco voluminosos como son el fenilo y la dimetilfenilfosfina.

Al iniciar este trabajo se estudió la acción de los  $\text{HgR}_2$  (R= per o policlorofenilo) sobre el  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . La reacción se efectuó en xileno a ebullición, dada la escasa solubilidad de los reactivos, se observó que el compuesto de platino sufría un cambio en su geometría al ser sometido a la acción del calor, isomerizándose a la forma trans, aunque al enfriar la disolución revertía casi en su totalidad a la forma cis original. Mediante estas reacciones se llegaron a sintetizar compuestos del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  y, a menudo, también compuestos organometálicos dinucleares de platino del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)]_2$ , en los cuales el halógeno actúa como puente. Sin embargo, en ambos casos los rendimientos fueron muy bajos, por lo que este procedimiento no se consideró adecuado para la obtención de los compuestos organometálicos de platino.

Dada la elevada estabilidad térmica de los  $\text{HgR}_2$  (R= policloro fenilo) y del  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , se pensó en introducir una significativa modificación al método de Cross, llevando a cabo la reacción en estado fundido. De esta forma sería posible aumentar la temperatura de la reacción lo cual podría ser un factor importante en la síntesis de este tipo de compuestos, ya que tanto los complejos de platino como los compuestos de mercurio se caracterizan por su elevada inercia. Por otro lado, aunque poco probable, se podía pensar en la posibilidad de obtener compuestos de platino con dos grupos orgánicos,  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

El método consiste en calentar una mezcla de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{HgR}_2$  a la temperatura de fusión de uno de los dos componentes (Tabla 1), generalmente el organomercurio. La masa fundida se mantiene a esta temperatura durante unos 5 minutos y después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se extrae con diclorometano. Al añadir metanol a la solución, se obtiene un precipitado del cual se separa el compuesto de platino por sublimación del organomercurio al vacío.

El proceso puede representarse por medio de la ecuación:



TABLA 1

Temperaturas de reacción y rendimientos obtenidos  
en la síntesis de los compuestos  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$

R	Temperatura reacción °C	Rendimiento %
$\text{C}_6\text{Cl}_5$	285	50
$2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$	270	60
$2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	290	60
$2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	320	50
$2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	275	65
$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	290	70
$2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	240	80
$\text{C}_6\text{H}_5$	135	80

Si bien no se han logrado obtener compuestos del tipo  $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ , este método ha resultado ser apropiado para la preparación de  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ , incluso con ligandos muy voluminosos como el pentaclorofenilo y la trifenilfosfina.

Cabe señalar que mediante este método no es posible obtener los correspondientes compuestos de paladio, hecho que puede atribuirse a la menor estabilidad térmica de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , que empieza a descomponerse a  $250^\circ\text{C}$  frente a los  $310^\circ\text{C}$  a que lo hace el  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (15).

Al iniciar el trabajo con los organoderivados de mercurio, se procedió a realizar un estudio bibliográfico del método preparativo de los compuestos de fórmula  $\text{HgR}_2$  siendo R= policlorofenilo. Si bien en la literatura se encuentran descritos diferentes bis(policlorofenil)mercúricos obtenidos por reacciones complejas (descarboxilación, desulfínación, diazoación, etc.) el presente estudio se limitó a usar los organo mercúricos preparados por Bertino y col. (23) mediante la reacción de los apropiados policlorobencenos y trifluoroacetato de mercurio(II) a elevadas temperaturas, según la ecuación:



De esta forma se prepararon los  $\text{HgR}_2$  donde  $\text{R} = 2,3,4,5-$ ;  $2,3,4,6-$  y  $2,3,5,6-\text{C}_6\text{HCl}_4$ ;  $2,3,4-$  y  $2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Paralelamente se procedió a la síntesis del difenilmercurio y del bis(pentaclorofenil)mercurio. El  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , se obtuvo por simetrización del  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$  con EDTA (24), mientras que el  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$  se preparó a partir de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{MgCl}$ , efectuando ligeras modificaciones en el método descrito por Paulik en 1965 (25).

Con la ayuda de estos organomercúricos y la reacción en estado fundido comentada anteriormente, se han podido preparar los compuestos organometálicos de fórmula general  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  en donde  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $2,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4-$  y  $2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,3,4,5-$ ,  $2,3,4,6-$  y  $2,3,5,6-\text{C}_6\text{HCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .

Los rendimientos obtenidos mediante este método oscilan entre un 60 y un 85% (Tabla 1), y se observa que existe una gradación en el sentido de disminución de rendimiento a medida que aumenta el número de cloros que contiene el anillo aromático que se transfiere.

La asignación del tipo de configuración, cis o trans, se ha realizado a partir de los espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ , que permiten afirmar, como veremos más adelante, que la configuración que presentan estas sustancias es la trans.

Cabe señalar que en esta reacción, se parte del isómero cis y se obtiene el producto de geometría trans. Esta isomerización es frecuente en los compuestos de platino, como lo indica los numerosos trabajos existentes en la bibliografía en los que se aprecia dicha transformación. Cross y col., partiendo del isómero cis- $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  obtiene, por acción de los organomercurícos, los trans- $[\text{PtXRL}_2]$  como ya se ha comentado. Por otra parte, Rosevear y Stone observan la isomerización de cis a trans al calentar el cis- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  y a su vez C. Peruyero observa el mismo fenómeno al someter el cis- $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  a la acción de la temperatura en vacío. También existen en la bibliografía estudios sobre el mecanismo de la reacción de isomerización cis-trans de los compuestos de tipo  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  así como de  $[\text{PtXRL}_2]$ . Esta tendencia a la isomerización se supone generalmente debida a la mayor estabilidad termodi-

námica de la forma trans frente a la cis en este tipo de com  
puestos.

El método de reacción en estado fundido también puede ser uti  
lizado en la síntesis de compuestos análogos con  $\text{PEt}_3$ . Así,  
la acción de  $\text{Hg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2$  sobre  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  a  $210^\circ\text{C}$ ,  
conduce a la formación de  $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$ ,  
al igual que el compuesto correspondiente de  $\text{PPh}_3$ , pudiendo-  
se confirmar la geometría trans mediante el espectro de RMN  
de protón, el cual será discutido en el Capítulo VI.

IV .- PREPARACION DE COMPUESTOS DEL TIPO



Con anterioridad se ha comentado que la obtención de organo-derivados de platino con fosfinas voluminosas, tal como la trifenilfosfina, es muy dificultosa si se utilizan los métodos habituales, y acostumbra a conducir solamente a la obtención de  $[\text{PtXRL}_2]$ .

Por otra parte se ha visto que la acción de  $\text{HgR}_2$  sobre  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , en estado fundido, también únicamente da compuestos con un sólo grupo orgánico unido al platino,  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

Puesto que era de interés la preparación de compuestos del tipo  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , se consultaron los diferentes métodos preparativos que existían en la bibliografía con objeto de encontrar alguno que fuese aplicable al tipo de compuestos que deseábamos sintetizar. En este sentido, Eaborn y colaboradores, a través de compuestos organometálicos de Sn y Pb, desarrollaron recientemente un método por el cual se podían preparar diorganoderivados de platino. Sin embargo en el caso de usar  $\text{PPh}_3$  como ligando, este proceso también conduce a la obtención de compuestos organometálicos monosustituídos, y finalmente resulta una mezcla de sustancias difíciles de separar. Así pues, la acción de los orga-

noplúmbicos y organoestánnicos no parecía un método adecuado para la preparación de  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

#### 4.1 Preparación de los compuestos del tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$

Sokolov y colaboradores desarrollaron un método en 1974, por el cual llegaron a preparar el  $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$  al tratar  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  y  $\text{HgPh}_2$  en benceno (7a,b). Esta reacción se interpretó según un proceso de adición oxidante del organomercurio sobre el complejo de platino(0), con formación de un intermedio con enlace Pt-Hg, poco estable, que inmediatamente libera mercurio metálico para dar el  $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

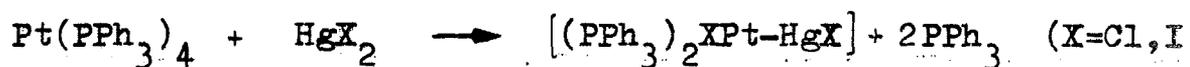
Estos mismos autores prepararon por el mismo método algunos compuestos más del tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (7c), y observaron el interesante hecho de que si la electronegatividad del grupo R era elevada o bien existían grupos más o menos voluminosos en posición orto respecto al enlace Pt-Hg, se podía llegar a aislar el complejo con enlace metal-metal.

De este modo se consiguieron aislar los primeros compuestos organometálicos con enlace Pt-Hg,  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CF}_3)\text{Pt-Hg}(\text{CF}_3)]$  y  $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ . Así mismo determinaron la

estructura cristalina del compuesto  $[(PPh_3)_2(CF_3)Pt-Hg(CF_3)]$  (26), se observa que el complejo presenta una estructura cis y que el enlace Pt-Hg posee una longitud de 2,569 Å.

Recientemente, estos mismos autores (27) han estudiado la estructura de compuestos con enlace Pt-Hg derivados del l-mentilfenilacetato, observando una configuración cis para las fosfinas, y una longitud de enlace Pt-Hg de 2,499 Å.

En realidad, estas reacciones que comentamos son una aplicación, en el campo de los compuestos organometálicos, de la reacción descrita por Nyholm en 1967 (28):

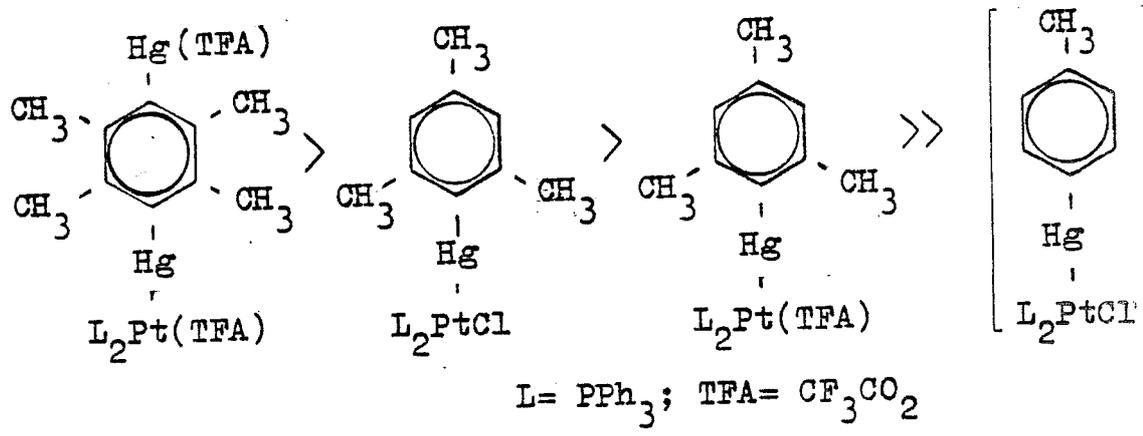


que condujo a la formación de los primeros compuestos con enlace Pt-Hg.

En general, la estabilidad de estos compuestos bimetálicos aumenta a causa de la existencia de impedimentos estéreos debidos a sustituyentes voluminosos próximos al enlace M-M'. Así, si se compara la acción de los diversos organomercurícos que contienen polimetilderivados del fenilo, se observa una clara gradación en la estabilidad del producto resultante.

Mientras que el cloruro de p-tolilmercurio reacciona completamente con  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  precipitando mercurio metálico en pocos minutos, tanto el cloruro de mesitilmercurio como el de 1,4-bis(trifluoroacetoximercurio)dureno dan lugar a compuestos muy estables conteniendo enlace Pt-Hg (7c).

También se ha observado que la naturaleza del ligando X incide sobre la estabilidad del enlace bimetálico. El trifluoroacetato de mesitilmercurio precipita parte del mercurio mientras que el cloroderivado es totalmente estable. Se obtiene entonces el siguiente orden en la estabilidad del enlace Pt-Hg:



Por otra parte, la capacidad electroatrayente de los grupos orgánicos unidos al mercurio, también ejercen una influencia importante con respecto a la estabilidad del enlace intermetálico. Así, la acción del  $\text{HgPh}_2$  sobre el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  conduce instantáneamente a la precipitación de mercurio y formación

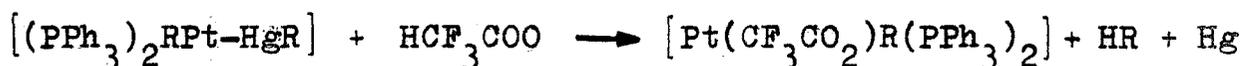
del  $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , mientras que el  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  o el  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  son capaces de estabilizar el enlace Pt-Hg.

De lo expuesto hasta aquí se comprenderá que la reacción de Nyholm desarrollada por Sokolov, podría, en nuestro caso, conducir a los compuestos del tipo por nosotros estudiados, en los que R son grupos fenilo total o parcialmente clorados.

Nuestros resultados confirman que la acción de los  $\text{HgR}_2$  ( R=  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- y 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ ; 2,3,4- y 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  ) sobre el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , conduce, en todos los casos, a los compuestos que contienen enlaces Pt-Hg. La reacción se efectúa en benceno, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, observándose una decoloración gradual de la solución durante el tiempo de reacción. En ningún caso se observó precipitación de mercurio metálico durante el transcurso de la misma. Una vez filtrada, la solución se evapora a sequedad y se extrae la  $\text{PPh}_3$  libre existente con hexano. El residuo se recristaliza en diclorometano/metanol con lo que se obtienen compuestos blancos que son sensibles a la luz solar. El proceso puede representarse mediante la ecuación:



La existencia del enlace directo Pt-Hg viene apoyada por la típica reacción de acidólisis con ácido trifluoroacético que presentan estos compuestos, descrita anteriormente por Sokolov, que conduce a la rotura del enlace intermetálico con precipitación de mercurio metálico y posterior formación del monocarilderivado de platino, según la ecuación:



Cabe señalar que mediante esta reacción, es posible obtener los derivados organometálicos de Pt(II) que contienen el ligando  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ , muy lábil, que dará lugar a una serie de reacciones de sustitución que se comentarán en el capítulo siguiente.

La estabilidad del enlace Pt-Hg observada en los compuestos que se describen en la presente memoria, puede atribuirse a la convergencia de los dos factores comentados anteriormente: electrónico y estereo. Tanto el impedimento estereo que ofrecen los átomos de cloro en posición orto con respecto al enlace entre los dos metales, como la elevada electronegati

dad de los grupos orgánicos policlorados, que disminuyen la excesiva densidad electrónica existente en el enlace M-M', hacen que aumente considerablemente la estabilidad de dicho enlace. Dentro de la serie de compuestos preparados se ha comprobado el efecto que producen estos factores, con respecto a la estabilidad, principalmente el estereo. Los compuestos que contienen dos átomos de cloro en posición orto respecto al enlace intermetálico poseen mayor estabilidad que aquellos que sólo tienen un cloro en dicha posición. Estos últimos llegan a desmercuriarse por efecto de la temperatura, conduciendo siempre a la formación de  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , mientras que los que tienen dos cloros en posición orto permanecen inalterados, como veremos más adelante.

4.2 Obtención de los compuestos del tipo  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$   
siendo R = 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>; 2,3,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> y 2,3,4,5-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>

La acción de los organoderivados de mercurio,  $\text{HgR}_2$ , sobre el  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , como ya se ha expuesto, no conduce en ningún caso a la formación de los diorganoderivados de platino. Siempre se aísla el compuesto con enlace Pt-Hg correspondiente.

Dado que la acción de la luz solar o radiación ultravioleta, e incluso la temperatura, sobre la mayoría de los compuestos existentes en la bibliografía provoca la rotura del enlace Pt-Hg, se pensó que tal vez si se sometían las soluciones xilénicas de tales compuestos a la acción del calor se podría conseguir la rotura del enlace Pt-Hg y la consiguiente formación de  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

En el presente trabajo se ha comprobado que la acción del calor sobre las soluciones de estos compuestos en xileno, conduce a la precipitación de mercurio y obtención de los  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , únicamente en los casos en que  $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  y  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ . Cuando  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ ;  $2,3,4,6\text{-}$  y  $2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  ó  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  se recupera el producto bimetálico inalterado.

La reacción que describe el proceso de desmercuriación puede representarse mediante el esquema:



Este proceso muestra el interés que presentan los compuestos

que contienen enlace Pt-Hg como intermedios de síntesis en la obtención de organoderivados de platino(II) con grupos arilo.

De todo lo observado se desprende que sólo se produce desmercuriación cuando el grupo R contiene un solo átomo de cloro en posición orto con respecto al enlace intermetálico. Este hecho pone de manifiesto la importancia predominante de factores estéreos frente a los factores electrónicos con respecto a la estabilidad de dicho enlace ya que la diferencia de electronegatividades entre los policlorofenilos que poseen el mismo número de átomos de cloro no es lo suficientemente grande como para justificar el diferente comportamiento que presentan estos compuestos frente al calor.

#### 4.3 Preparación de los compuestos del tipo $[\text{PtRR}'(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de los $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}']$ .

Con objeto de ampliar el estudio de los compuestos organometálicos con enlace Pt-Hg, dado el interés que desde el punto de vista de la síntesis poseen estas sustancias, nos propusimos la obtención de compuestos del tipo  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}']$ , es

decir, de organometálicos bimetálicos con dos grupos orgánicos distintos, de tal modo que, en función de la naturaleza de R y R' sería factible obtener compuestos de platino con dos grupos, R y R' diferentes.

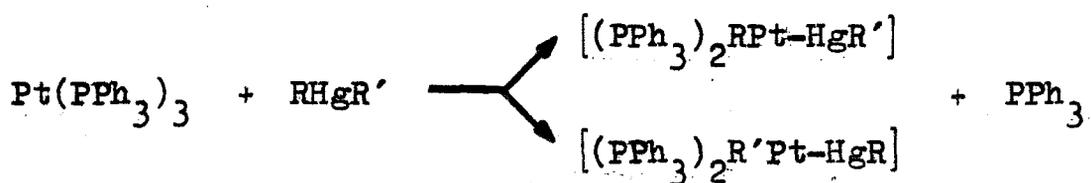
El estudio de estos compuestos se ha limitado inicialmente a la preparación de las sustancias  $[(PPh_3)_2MePt-Hg(C_6Cl_5)]$  y  $[(PPh_3)_2MePt-Hg(2,3,4,5-C_6HCl_4)]$ ; es decir, de un compuesto que en principio no podrá ser demercuriado por la acción del calor, ya que posee un grupo fenilo con dos átomos de cloro en posición orto, y de otro que sí pueda mostrar este efecto (basándonos en los resultados obtenidos anteriormente para los  $[(PPh_3)_2R'Pt-HgR]$ ).

Para ello, y mediante la acción del  $CH_3MgI$  sobre los  $RHgCl$  correspondientes, se sintetizaron los compuestos  $MeHg(C_6Cl_5)$  y  $MeHg(2,3,4,5-C_6HCl_4)$ . Estas dos sustancias, actúan frente al  $Pt(PPh_3)_3$  de la misma forma que lo hacen los  $HgR_2$ . Así, siguiendo el método que se ha descrito anteriormente, se han aislado los compuestos del tipo  $[(PPh_3)_2R'Pt-HgR']$ , en donde  $R = Me$  y  $R' = C_6Cl_5$  y  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ .

Dado que existen dos posibles caminos de reacción, según sea el grupo orgánico del compuesto organomercurio que sufra el desplazamiento hacia el platino, es necesario dilucidar de alguna forma la estructura real del compuesto.

Aprovechando el hecho de que el ácido trifluoroacético rompe el enlace intermetálico dando lugar al compuesto de Pt(II) correspondiente, conteniendo el ligando trifluoroacetato coordinado, se pensó en el uso de esta reacción para conocer cuál era el grupo orgánico transferido del mercurio al platino.

En principio la reacción puede dar lugar a dos isómeros, según el esquema:



El tratamiento con el ácido trifluoroacético indica que el metilo es el grupo enlazado al platino, dado que en ambos casos ( $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$  y  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ), tras la precipitación de mercurio metálico se ha aislado el  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{Me}(\text{PPh}_3)_2]$

Los análisis elementales, los espectros de infrarrojo y

de RMN de  $^1\text{H}$  han confirmado este punto.

La acción del calor sobre las soluciones xilénicas del compuesto  $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$  no ha conducido a la desmercuriación del producto, por lo que no ha sido posible la obtención del diorganoderivado de Pt correspondiente. Ahora bien, si se llevan a ebullición las soluciones de  $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(2,3,4,5-\text{C}_6\text{HCl}_4)]$ , se logra la total precipitación de Hg y la formación de  $[\text{PtMe}(2,3,4,5-\text{C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Este diferente comportamiento está de acuerdo con los resultados descritos anteriormente con respecto a la desmercuriación de los  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  y apoya el hecho de que el factor primordial en la estabilidad del enlace Pt-Hg es el estérico y no el electrónico. En este sentido cabe señalar que sean cuales sean las características electrónicas del grupo enlazado al platino, el complejo sólo sufre desmercuriación cuando el enlace intermetálico está poco bloqueado estéricamente por el grupo orgánico unido al mercurio.

En la actualidad seguimos trabajando en esta dirección con objeto de ampliar el número de estos compuestos, lo que permitirá un mejor conocimiento de este proceso.

**V .- REACTIVIDAD**

Con objeto de comparar el comportamiento químico de estas nuevas sustancias con los resultados obtenidos en compuestos similares descritos en la bibliografía, se ha investigado la acción de distintos reactivos.

La distinta influencia del grupo policlorofenilo en función del número y posición de los átomos de cloro presentes en el anillo, provoca, en muchos casos, diferencias apreciables en el comportamiento de estos compuestos.

A continuación pasamos a exponer los resultados obtenidos en las reacciones químicas investigadas:

- Acción del cloruro de hidrógeno.
- Acción de los halógenos.
- Acción del ácido trifluoroacético sobre las sustancias que contienen enlace Pt-Hg.
- Sustitución de las fosfinas.
- Sustitución del ligando X en los compuestos del tipo  $[PtXR(PPh_3)_2]$ .
- Formación de compuestos iónicos.

### 5.1. Acción del cloruro de hidrógeno.

Con el fin de estudiar la estabilidad del enlace  $\sigma(\text{M}-\text{C})$  en los nuevos compuestos, y comparar los resultados con los obtenidos en compuestos análogos de Ni y Pd, se investigó la acción del HCl sobre los  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  y los  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . También se estudió la acción de este reactivo sobre los compuestos con enlace Pt-Hg.

#### 5.1.1 Acción del HCl sobre los compuestos del tipo $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

De todo lo descrito en la bibliografía en cuanto a la acción del cloruro de hidrógeno, a temperatura ambiente, sobre los compuestos del tipo  $[\text{MXRL}_2]$ , se desprende que la electronegatividad del grupo R, la naturaleza del metal y el volumen de los grupos unidos a él, son factores importantes que afectan al transcurso de esta reacción. La importancia de los factores estéreos se observa claramente, por ejemplo, en la reaccionabilidad que presentan los compuestos de níquel,  $[\text{NiXR}(\text{PPh}_3)_2]$ , siendo R un grupo policlorado.

En este tipo de compuestos se observa que cuando el grupo policlorofenilo R posee un sólo átomo de cloro en posición orto, el enlace  $\sigma(M-C)$  no resiste la acción del reactivo, sino que la reacción conduce a la rotura del enlace. Cuando el grupo orgánico posee dos átomos de cloro en orto, el compuesto resiste la acción del HCl (13).

En cambio, los compuestos análogos con  $PEt_3$ , menos voluminosa que la  $PPh_3$ , sólo resisten la acción del cloruro de hidrógeno cuando contienen el grupo pentaclorofenilo (14).

No obstante, también se ha comprobado que cuando todos los grupos unidos al metal poseen un gran volumen, como es el caso del  $[NiCl(C_6Cl_5)(PCy_3)_2]$ , el compuesto sufre rotura del enlace Ni-C. Este compuesto es el primer organometálico de níquel con grupos pentaclorofenilo que se descompone en solución al aire (29).

Estos resultados parecen indicar que si bien en general, la estabilidad de los compuestos organometálicos de níquel aumenta cuanto más voluminosos son los ligandos unidos al metal, la presencia simultánea de grupos muy voluminosos como