

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.



son el pentaclorofenilo y la triciclohexilfosfina puede provocar una disminución en la estabilidad de estos compuestos.

La influencia de la electronegatividad del grupo R se aprecia, especialmente, al considerar los compuestos del tipo $[\text{NiXR}(\text{dpe})_2]$. Así, mientras con los grupos tetraclorofenilo, 2,3,4,6- y 2,3,5,6- C_6HCl_4 , de elevada electronegatividad, los compuestos resisten la acción del HCl, cuando R es un grupo tri o diclorofenilo, de menor electronegatividad, se rompe el enlace Ni-C, a pesar de tener también en estos casos átomos de cloro en orto (13).

También son observables estos dos efectos en los compuestos del tipo $[\text{PdXR}(\text{PPh}_3)_2]$. Mientras que aquellos que poseen grupos R con dos cloros en orto resisten la acción del HCl, los que sólo tienen grupos con un cloro en dicha posición reaccionan con distinta facilidad en función del número total de cloros que posea el anillo, es decir, de la electronegatividad que presente el grupo R. En este último caso, mientras que los compuestos con grupos tetraclorofenilo resisten la acción del HCl, los que contienen grupos tri o diclorofenilo sufren rotura del enlace $\sigma(\text{Pd}-\text{C})$ (15).

Por otra parte, en los compuestos de platino del tipo cis o trans- $[\text{PtX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$, la acción del HCl conduce a la recuperación del organometálico inalterado, observándose únicamente en algunos casos la sustitución del anión X por Cl (18).

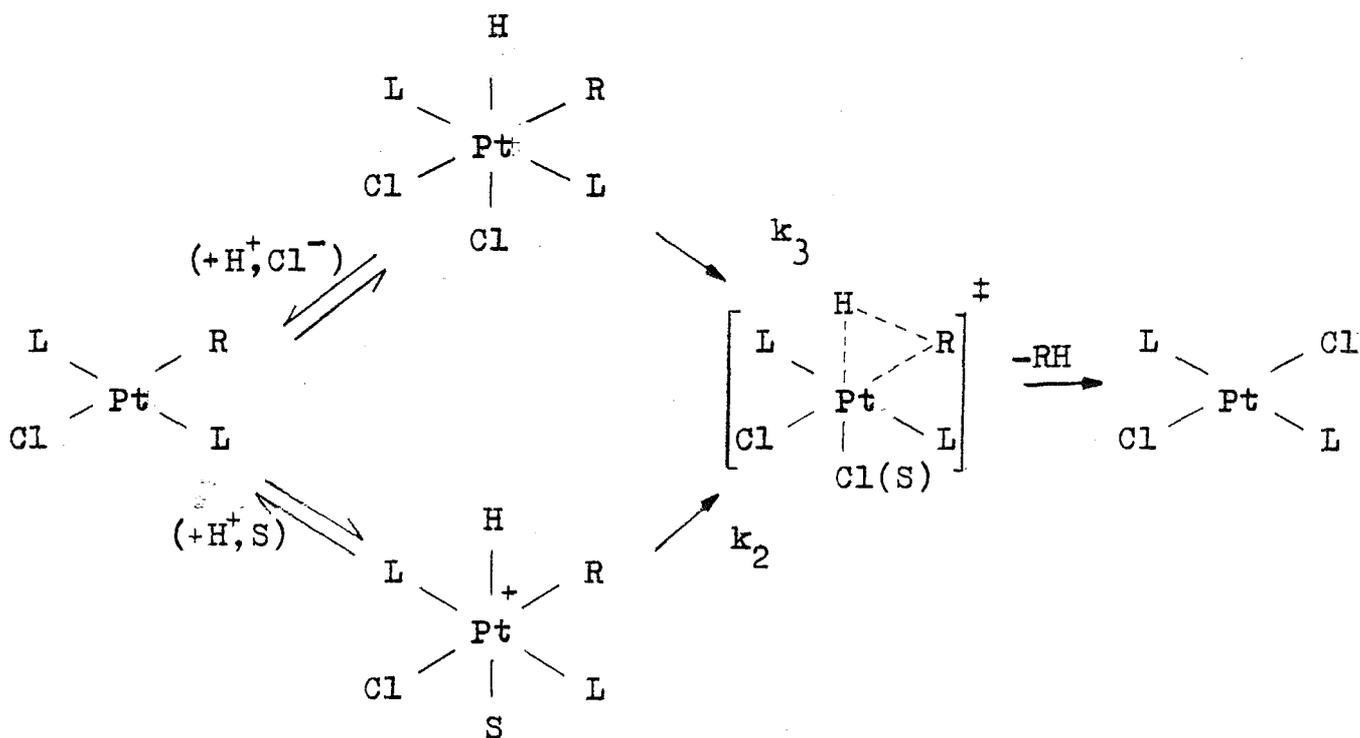
En la bibliografía se encuentran descritos algunos estudios cinéticos de la reacción del cloruro de hidrógeno con compuestos organometálicos de platino del tipo cis y trans- $[\text{PtXR}(\text{PR}'_3)_2]$ (X= haluro, hidruro o grupo orgánico) (30)(9).

Para interpretar los distintos resultados experimentales obtenidos se han propuesto al menos tres posibles mecanismos: a) ataque sobre el anillo aromático en algunos compuestos con enlaces Pt-arilo; b) ataque directo al enlace $\sigma(\text{Pt-C})$; y c) adición oxidante del HCl, con formación de especies hexacoordinadas de Pt(IV) y posterior eliminación reductora del hidrocarburo RH.

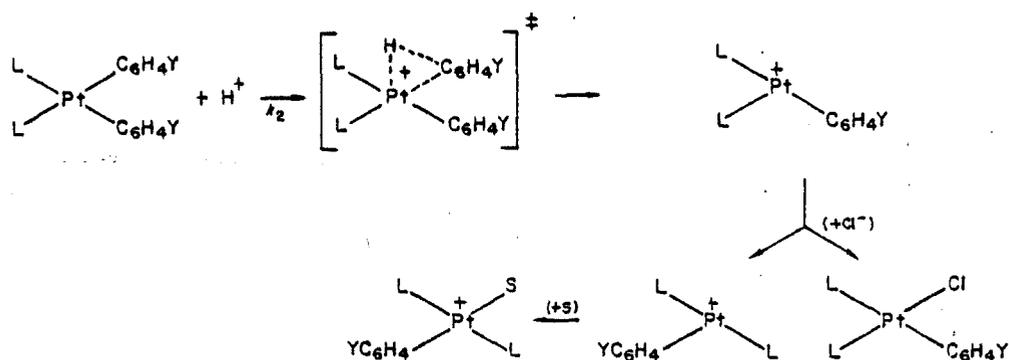
El tipo de mecanismo propuesto depende de la naturaleza del grupo R enlazado al platino y del efecto trans del ligando colocado en posición trans al enlace $\sigma(\text{M-C})$.

Con ligandos de "débil efecto trans" como Cl, por ejemplo en el $\text{trans-}[\text{PtClMe}(\text{PET}_3)_2]$ (30), está favorecido el mecanismo via adición oxidante (Esquema I). En este mecanismo se supone que en una primera etapa existe una interacción electrófila entre el protón y un orbital lleno (d_{z^2}) del platino. Como consecuencia de ello, el ataque posterior de una especie nucleófila (Cl^- o disolvente) estará favorecida, por lo que se formará un intermediato en el cual se puede asignar un estado de oxidación IV al platino. La eliminación del grupo orgánico, conduciendo a un compuesto de configuración trans plano-cuadrado, sería la etapa siguiente.

Esquema I



En cambio, en los compuestos $\text{cis-}[\text{PtClMe}(\text{PEt}_3)_2]$, $\text{trans-}[\text{PtPh}_2(\text{PEt}_3)_2]$ o $\text{trans-}[\text{PtIme}(\text{PEt}_3)_2]$, en los que el ligando colocado en trans al enlace $\sigma(\text{Pt-C})$ que se rompe, posee un mayor efecto trans (fosfina, arilo, yoduro, etc.), predomina un mecanismo consistente en el ataque directo del protón al metal (Esquema II) (30).



En este caso, si la reacción se realiza en presencia de un exceso de cloruro, el producto final es el $\text{cis-}[\text{PtClR}(\text{PR}'_3)_2]$ con retención de la configuración. En ausencia de iones Cl^- , la rotura del primer enlace $\sigma(\text{Pt-C})$ va acompañada de la isomerización, obteniéndose $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PR}'_3)_2]$. Debe destacarse también que en este proceso se observa por un lado una notable disminución de la velocidad de reacción al aumentar los impedimentos estéreos alrededor del enlace $\sigma(\text{Pt-C})$, de forma que k_2 pasa de $36 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{PEt}_3)_2]$.

a $0,79 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2(\text{PEt}_3)_2]$. Por otro lado se observa una importante disminución de la velocidad de reacción en el sentido $\text{Me} \gg \text{arilo} > \text{C}_6\text{F}_5$, de acuerdo con el aumento de la electronegatividad del grupo R. Ello se debe a la disminución de densidad electrónica que se produce sobre el centro de reacción (el átomo de Pt) y paralelamente a un aumento de la fuerza del enlace $\sigma(\text{Pt-C})$.

Los ensayos sobre los compuestos descritos en este trabajo se efectuaron haciendo burbujear cloruro de hidrógeno a través de las soluciones clorofórmicas de los compuestos, durante un tiempo de seis horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se concentraron las soluciones hasta sequedad, se re-cristalizaron los productos en diclorometano y se identificaron por sus espectros de infrarrojo.

Se observó que solamente se produce la rotura del enlace Pt-C en el compuesto $\text{trans-}[\text{PtClPh}(\text{PPh}_3)_2]$. En todos los demás casos los compuestos resisten la acción del cloruro de hidrógeno y se recuperan inalterados. La reacción entre el HCl y el $\text{trans-}[\text{PtClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ en cloroformo, conduce a la formación de un compuesto amarillento cristalino, que se identificó como

trans-[PtCl₂(PPh₃)₂]. La reacción se puede expresar mediante la ecuación:

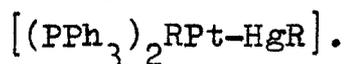


Los resultados obtenidos en el estudio de esta reacción con los compuestos del tipo trans-[PtClR(PPh₃)₂], deben interpretarse, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, mediante el mecanismo que supone un intermedio hexacoordinado, ya que contienen un cloro en posición trans al enlace σ(Pt-C). Si tenemos en cuenta que todos los compuestos preparados poseen grupos con átomos de cloro en posición orto, a excepción del derivado con fenilo, la posible formación del intermedio hexacoordinado se verá muy dificultada debido al impedimento estérico, por lo que la primera etapa de la reacción ya no progresará, y así se explica que se obtengan finalmente los reactivos inalterados.

En los compuestos de tipo [PtR₂(PPh₃)₂] preparados, (de hecho se trata de una mezcla de los isómeros cis y trans como veremos más adelante) debería esperarse que la reacción transcurriera vía el mecanismo del esquema II, ya que en los dos isó-

meros existe en posición trans al enlace $\sigma(\text{Pt-C})$ un ligando de fuerte efecto trans, una fosfina en los *cis*- $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y un grupo arilo en los *trans*- $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$. No obstante, la acción de una corriente de cloruro de hidrógeno no produce en ninguno de los casos la rotura del enlace $\sigma(\text{Pt-C})$, recuperándose inalterados los compuestos de partida. Esta falta de reaccionabilidad puede interpretarse en este caso en base a la elevada tensión estérica alrededor del platino debida a la presencia de los grupos R con átomos de cloro en posición orto y al propio volumen de la PPh_3 , así como a la notable fuerza del enlace $\sigma(\text{Pt-C})$ consecuencia de la relativa gran electronegatividad de los grupos R estudiados. Estos resultados están de acuerdo también con los encontrados por Stone (4) para el *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$, el cual permanece inalterado por la acción del HCl mientras que por el contrario el $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ es atacado por el reactivo en condiciones análogas (9).

5.1.2 Acción del HCl sobre los compuestos del tipo



Según se desprende de los pocos datos existentes en la bibliografía sobre la reactividad de los compuestos que contienen enlaces M-M', la estabilidad de estas sustancias es mayor

frente al cloruro de hidrógeno que frente a otros reactivos como son por ejemplo los halógenos.

Así, puede observarse que aunque algunas sustancias que poseen este tipo de enlace reaccionan con el HCl, como son, por ejemplo aquellas que contienen uniones Au-Mn, Pt-Sn, Mn-Pb o Ir-Hg, otras permanecen inalteradas frente a la acción de este reactivo, como es el caso de las que contienen enlaces Fe-Sn o Mn-Sn (31)(32)(33)(34).

En aquellos casos en que se produce la adición de HCl, se obtienen los correspondientes hidruros, pudiéndose obtener información adicional sobre la polaridad del enlace intermetálico; este es el caso del compuesto preparado por Nyholm y col.(33), el cual reacciona según la ecuación:



Por nuestra parte hemos podido observar que la acción del HCl sobre los compuestos $[(PPh_3)_2R_{Pt}-HgR]$ no conduce en ningún caso a la rotura del enlace Pt-Hg, pudiéndose recuperar los compuestos inalterados. Estos resultados indican que estas sustancias poseen una relativa mayor estabilidad si las comparamos con otras, más o menos análogas, existentes en la bibliografía.

5.2 Acción de los halógenos

Los compuestos organometálicos plano cuadrados de Pt(II), en ocasiones experimentan reacciones de adición oxidante con reactivos tales como halógenos, yoduro de metilo, etc., para dar lugar a compuestos hexacoordinados de Pt(IV). Por ejemplo destacamos la formación de $[\text{PtX}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ a partir de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ y X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (35). En general se observa que cuanto más pequeños son los ligandos, más fácilmente se produce la reacción. En este sentido, el $[\text{PtMe}_2(\text{bipy})]$ es uno de los compuestos que más fácilmente experimenta adición oxidante (36).

En los compuestos de paladio, la dificultad es mayor, de tal modo que los primeros compuestos organometálicos hexacoordinados de Pd(IV) no fueron descritos hasta 1975 por R. Navarro (37), que obtuvo $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Chel})]$ ($\text{Chel} = \text{en}, \text{bipy}, \text{phen}, \text{etc.}$) al tratar los correspondientes $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Chel})]$ mediante una corriente de cloro.

5.2.1 Acción de Cl_2 , Br_2 y I_2 sobre los compuestos del tipo $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Con el fin de estudiar la posibilidad de formación de compuestos hexacoordinados de platino, así como para comparar la estabilidad de estos compuestos con los correspondientes de Ni y Pd, se ensayó la acción de los halógenos sobre los compuestos $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.

La acción de una corriente de cloro, a temperatura ambiente, sobre las soluciones en tetracloruro de carbono de estos compuestos, provocó su total descomposición, obteniéndose en to dos los casos el policlorobenceno correspondiente.

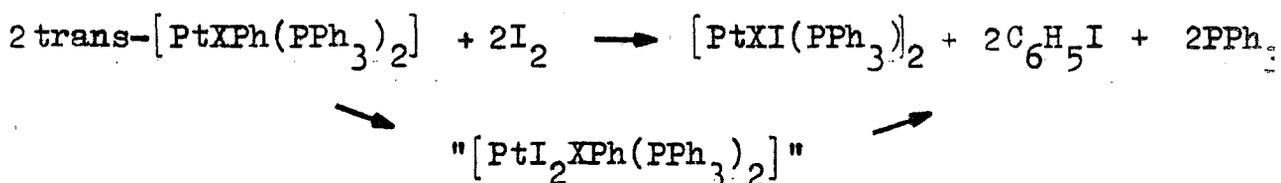
Estos resultados son análogos a los obtenidos por C. Peruyero (18) al tratar con cloro los compuestos del tipo $[\text{PtX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$. Cabe señalar también que en este sentido no hay niguna diferencia respecto al comportamiento de los derivados análogos de Ni y Pd, los cuales también descomponen con rapidez al ser sometidos a la acción del cloro.

En cambio, los compuestos $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ permanecen inal



terados frente a la acción del Br_2 o I_2 en exceso, a excepción de los $\text{trans-}[\text{PtXPh}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), que conducen a la formación de los compuestos dinucleares $[\text{PtXY}(\text{PPh}_3)]_2$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) y halobenceno, éste último detectado por cromatografía de gases: provocando pues la rotura del enlace Pt-C.

La obtención del compuesto dinuclear sugiere un mecanismo en el cual la primera etapa sería la adición oxidante del yodo para formar una especie hexacoordinada poco estable, que en una segunda etapa sufriría, tras la pérdida de fosfina, una eliminación reductora de yodobenceno:



Estos resultados son análogos a los obtenidos al estudiar la acción del yodo sobre los compuestos análogos de Pd. En este caso tanto el $[\text{PdI}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ como el $[\text{PdIPh}(\text{PPh}_3)_2]$ son atacados por el reactivo conduciendo al derivado dinuclear, con la consiguiente eliminación del yododerivado correspondiente (15). El compuesto $[\text{PdI}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ no sufre el ataque del yodo bajo las mismas condiciones de reacción, pudiéndose recuperar inalterado.

En estos ensayos se pone de manifiesto la mayor estabilidad del enlace Pt-C frente al Pd-C, así como la gran dificultad de obtener compuestos hexacoordinados de platino con ligandos tan voluminosos como la trifenilfosfina y los policlorofenilos. Debemos destacar que prácticamente no son conocidos los compuestos hexacoordinados de platino conteniendo tales fosfinas (38).

Por lo que respecta a los compuestos del tipo $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ se describen en la bibliografía algunas reacciones con halógenos que conducen a compuestos de Pt(IV). Así, Chatt y Shaw observan que el $[\text{PtMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$ reacciona con cloro conduciendo al compuesto hexacoordinado $[\text{PtCl}_2\text{Me}_2(\text{PEt}_3)_2]$, en tanto que la acción del yodo sobre el mismo compuesto produce una mezcla de $[\text{PtIME}(\text{PEt}_3)_2]$ y $[\text{PtI}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (2). Según los mismos autores, la acción de los halógenos sobre el cis o trans- $[\text{PtPh}_2(\text{PEt}_3)_2]$ conduce a la formación de compuestos de Pt(IV) de fórmula $[\text{PtX}_2\text{Ph}_2(\text{PEt}_3)_2]$, siendo X= Cl, I (1).

En cuanto a los organometálicos de Pt(II) con el ligando C_6F_5 , se ha observado que el compuesto $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ queda inalterado por la acción del yodo. Los halógenos Cl_2 y Br_2

atacan en cambio a los compuestos $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ o $[\text{PtX}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ con formación de compuestos de Pt(IV), $[\text{PtX}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ o $[\text{PtX}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ respectivamente (35).

Como era de esperar, dado el gran impedimento estérico ejercido por los ligandos PPh_3 y policlorofenilos, tampoco ha sido posible obtener compuestos hexacoordinados de Pt(IV) al tratar las soluciones clorofórmicas de los $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ con ligero exceso de cloro. En todos los casos se ha producido, en cambio, la descomposición del organometálico correspondiente, dando lugar a la formación de policlorobenceno, al igual que ocurría con los compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ descritos anteriormente.

La acción de bromo y yodo en exceso sobre estos compuestos $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$, tampoco ha conducido a la obtención de compuestos hexacoordinados; ahora bien, a diferencia del cloro, se pueden recuperar los compuestos de partida inalterados.

Comparando los resultados obtenidos con los descritos en la bibliografía, se puede observar que el impedimento estérico que producen, tanto los grupos policlorofenilo como la trifenil-

fosfina frente a un ataque sobre el metal, es un factor primordial en la dificultad de formación de los compuestos de platino (IV).

5.2.2 Acción de Cl₂, Br₂ y I₂ sobre los compuestos del tipo [(PPh₃)₂RPt-HgR]

El campo de los compuestos bimetálicos con enlace metal-metal sin ligandos puente ha sido poco estudiado, de tal modo que la reactividad de estas especies casi se concreta en la acción de los halógenos, cloruro de hidrógeno y ácido trifluoroacético, éste último especialmente para los compuestos con enlace platino-mercurio.

Por este motivo y con objeto de aportar nuevos datos, se ha examinado con cierto detalle este tipo de reacciones.

En general, los enlaces metal-metal se rompen por acción de los halógenos, dando lugar a los haloderivados correspondientes, por ejemplo:



Reacciones similares se han descrito para compuestos con enlaces Ir-Hg (33), Pt-Au (28), Rh-Hg (39) y otros. Un caso excepcional lo constituye el $[\text{Ph}_3\text{Sn-Mn}(\text{CO})_5]$, cuyo enlace Sn-Mn queda inalterado después de la acción de una corriente de cloro, aunque el enlace fenilo-Sn sí sufre rotura, conduciendo finalmente a la obtención de $[\text{Cl}_3\text{Sn-Mn}(\text{CO})_5]$ (32).

Todos los compuestos con enlace platino-mercurio descritos en esta Memoria, se han descompuesto igualmente por la acción del bromo y yodo según la reacción:



La reacción se efectúa en diclorometano, a temperatura ambiente, y con un ligero exceso de halógeno.

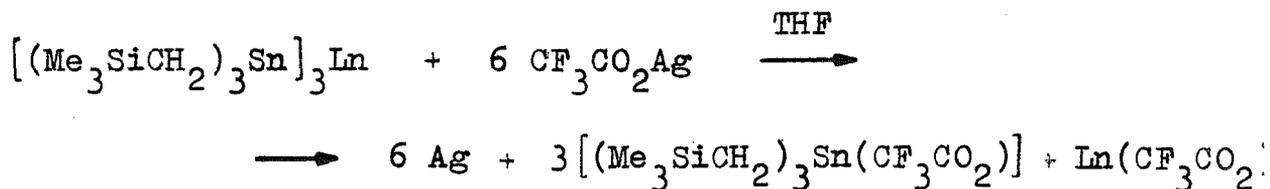
Sin embargo, si la reacción se realiza con cloro, ya no se recuperan los organometálicos, puesto que como se comentó anteriormente, éstos sufren asimismo el ataque de este reactivo y se obtiene finalmente policlorobenceno libre, fosfina y sales de platino.

5.3 Acción del $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sobre los compuestos con enlace
Pt-Hg. Obtención de los compuestos organometálicos
del tipo $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

Un reactivo que se ha mostrado muy útil para determinar la existencia de enlaces directos platino-mercurio, es el ácido trifluoroacético. Sokolov (7b), ha descrito que la adición de unas gotas del ácido sobre las soluciones bencénicas de estos compuestos, produce la inmediata precipitación de mercurio metálico, en una reacción que podemos representar mediante el esquema siguiente:



Recientemente también se ha hecho uso del trifluoroacetato de plata para romper enlaces metal-metal, como es el ejemplo de compuestos con enlace lantánido-estaño (40):



Nuestros resultados indican que todos los compuestos preparados del tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ experimentan la reacción de

acidólisis con $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, con la consiguiente precipitación de mercurio metálico, lo cual confirma la existencia del enlace directo Pt-Hg.

Mediante esta reacción de acidólisis se ha podido sintetizar una serie nueva de compuestos organometálicos de Pt(II) del tipo $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$, en donde R = C_6Cl_5 ; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- y 2,3,5,6- C_6HCl_4 ; 2,3,4- y 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$; 2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$.

Como veremos más adelante, estos compuestos presentan una mayor labilidad que los correspondientes $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ frente a las reacciones de metátesis. Así por ejemplo, experimentan reacciones de sustitución del trifluoroacetato por otros ligandos tales como Cl, CN, SCN o NO_2 , lo que les confiere un interés especial como intermedios de síntesis.

5.4 Sustitución de la PPh_3 por otros ligandos neutros.

Durante la última década, ha sido investigada ampliamente la reacción de sustitución de los ligandos estabilizadores de los compuestos organometálicos, con objeto de estudiar su reaccionabilidad así como el de sintetizar nuevas sustancias.

De esta forma se ha podido observar que en el caso de los compuestos del tipo $[MXRL_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$), ligandos como bipy, DMSO, COD, etc., pueden ser sustituidos fácilmente por fosfinas terciarias, obteniendo rendimientos prácticamente cuantitativos (8).

Posteriormente se ha investigado también la sustitución de fosfinas terciarias entre sí, en compuestos de níquel.

En un extenso estudio realizado en 1976 por Tolman (20) sobre compuestos tetraédricos del tipo ML_n , al intentar relacionar la capacidad de sustitución de las fosfinas con sus propiedades estéricas y electrónicas, llega a establecer, en términos generales, que es posible conseguir la sustitución cuando la fosfina entrante tiene un ángulo cónico menor que la saliente. Por otra parte, los resultados obtenidos en la sustitución de fosfinas en los compuestos plano-cuadrados $[NiXR(PPh_3)_2]$, concuerdan con los de Tolman, observándose que principalmente son función de las propiedades estéricas que presentan las fosfinas; así, por ejemplo, se puede observar que para el compuesto $[Ni(o-tol)Br(PPh_3)_2]$, se puede sustituir la PPh_3 por $PMePh_2$ y ésta a su vez por PMe_2Ph , en cambio no existe reacción

alguna cuando se intenta reemplazar la PPh_3 por P(o-tol)_3 o $\text{P(o-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$.

Sin embargo, en los estudios realizados por otros autores sobre sustitución de fosfinas en complejos de Pd y Pt, frecuentemente se observa que no siguen un comportamiento tan generalizado. Así, la acción de PMe_2Ph o PMePh_2 sobre el $[\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ conduce a la obtención del compuesto sustituido correspondiente; no obstante, la reacción también tiene lugar en sentido contrario, es decir que las fosfinas más pequeñas PMe_2Ph , PMePh_2 , pueden ser sustituidas por la PPh_3 de mayor volumen (41).

En la misma línea se encuentran los resultados observados por J. Domenech (15), al intentar sustituir la PPh_3 por PEt_3 en los compuestos $[\text{PdIR}(\text{PPh}_3)_2]$ (R= policlorofenilo). La sustitución es parcial o total dependiendo de la electronegatividad que presente el grupo R, llegándose a obtener en algunos casos los compuestos del tipo $[\text{PdIR}(\text{PPh}_3)(\text{PEt}_3)]$.

Todos estos resultados indican que no sólo los factores estéreos de las fosfinas, sino también los electrónicos, o tal

vez una combinación de ambos, tienen su importancia en la reacción de sustitución que aquí estudiamos.

Todos los intentos de sustitución de la PPh_3 que se hicieron sobre los complejos de platino que aquí se estudian resultaron infructuosos. La acción de las diferentes fosfinas (PMe_2Ph , PEtPh_2 , PEt_2Ph , PEt_3 , dpe) sobre las soluciones clorofórmicas o bencénicas de los compuestos $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ durante varias horas a diferentes temperaturas, condujeron a la recuperación del producto de partida inalterado, incluso para $\text{R} = \text{Ph}$.

Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por O. Rossell (42) en la sustitución de la PPh_3 en el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt}(\mu\text{-}2,3,4,5\text{-C}_6\text{Cl}_4)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$, en donde se observa que el tratamiento de éste con PEt_3 , PEt_2Ph o PEtPh_2 , provoca únicamente la sustitución de la molécula de trifenilfosfina coordinada al átomo de oro, en tanto que las fosfinas unidas al platino no sufren desplazamiento.

Cabe pensar que el comportamiento que se observa en los compuestos de platino frente a estos reactivos está de acuerdo

con la conocida mayor inercia en reacciones de sustitución de los complejos de este metal en comparación con los análogos de níquel y paladio.

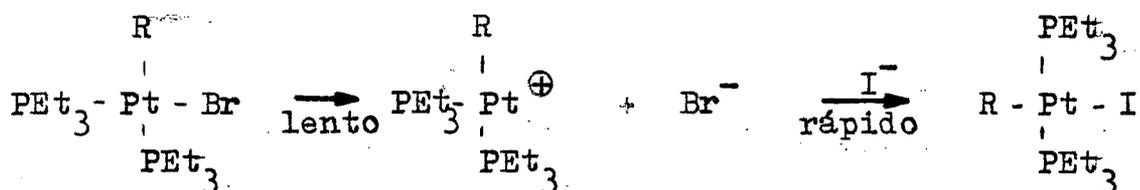
5.5 Reacciones de metátesis de los trans-[PtClR(PPh₃)₂]

Una de las reacciones más estudiadas en los complejos plano-cuadrados del tipo [MXRL₂], es la sustitución del grupo X, generalmente un haluro, por otros ligandos monodentados, generalmente pseudohaluros. Estos procesos se realizan en general, haciendo uso de sales alcalinas o también de plata.

Si bien estas reacciones de metátesis tradicionalmente se han explicado que transcurren por un mecanismo asociativo, en el que la entrada del nuevo ligando y/o del disolvente para formar una especie pentacoordinada, era la etapa lenta del proceso, últimamente en la bibliografía se ha establecido una cierta controversia con respecto a la veracidad de esta propuesta, cuando el grupo R contiene sustituyentes voluminosos en posición orto, como el mesitilo.

Así, Romeo y colaboradores (43) estudian la reacción de sus-

titución del ligando Br^- por el I^- en el compuesto $[\text{PtBr}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{PEt}_3)_2]$. Una vez analizados los datos cinéticos obtenidos, y haciendo hincapié en los impedimentos estéreos que provocan los dos grupos metilo en posición orto, proponen un mecanismo tipo disociativo, en el cual el paso determinante de la velocidad es el de la rotura del enlace Pt-Br para dar una especie catiónica tricoordinada, la cual se recombina posteriormente con el anión entrante según el esquema:

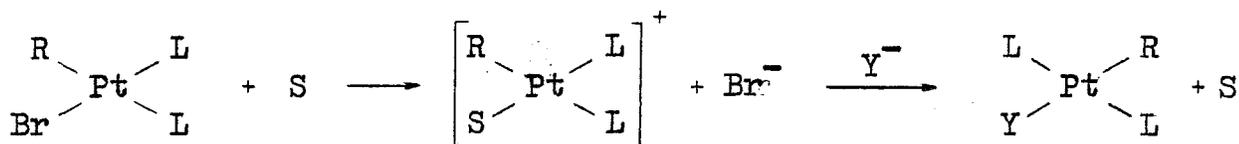


Esta conclusión es en cierto modo sorprendente dadas las pocas evidencias sobre la existencia de intermedios tricoordinados de platino, aunque su presencia se ha propuesto en los mecanismos de reacciones tales como la inserción de olefinas en el enlace Pt-H (44) o la descomposición térmica del $[\text{Pt}(n\text{-Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (45).

Por otra parte cabe señalar que la existencia de estos intermedios tricoordinados contradicen la regla de Tolman de los

16-18 electrones (46). Los autores justifican este hecho adu-
ciendo que el uso de esta regla es cuestionable cuando los
ligandos contienen grupos arilo, los cuales pueden aportar
electrones al átomo metálico.

En contraposición con estas conclusiones, Kelm y colaborado-
res (47), a partir del estudio cinético de la misma reacción,
proponen un mecanismo tipo asociativo, basándose principal-
mente en los valores negativos que obtienen para los volúme-
nes de activación de ambos pasos, independiente (k_1) y depen-
diente (k_2) del ligando entrante. El esquema sería



Dado que disponíamos de compuestos de platino con grupos R
bastante distintos desde un punto de vista de posibles impe-
dimentos estéreos, estudiamos la reacción de sustitución del
Cl de los $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ por NCS, mediante la acción
de un exceso de KSCN, con el objeto de observar alguna dife-
rencia en la reactividad. Los resultados obtenidos son los
que a continuación se detallan.

Cuando la reacción se realiza en acetona a reflujo, se produce la total sustitución de cloro en los compuestos en donde $R = C_6H_5$; $2,5-C_6H_3Cl_2$; $2,3,4-C_6H_2Cl_3$ y $2,3,4,5-C_6HCl_4$; no se observa, en cambio, ningún indicio de sustitución cuando $R = 2,4,6-C_6H_2Cl_3$; $2,3,4,6-$ y $2,3,5,6-C_6HCl_4$ y C_6Cl_5 .

Realizando esta reacción en DMSO, disolvente con una acusada tendencia a coordinarse al platino, se consigue la sustitución del cloro por NCS cuando $R = 2,4,6-C_6H_2Cl_3$ y sólo una sustitución parcial cuando $R = 2,3,4,6-$ y $2,3,5,6-C_6HCl_4$, mientras que no se aprecia entrada del grupo NCS cuando $R = C_6Cl_5$.

Estos resultados, basados exclusivamente en la naturaleza de los productos obtenidos, son consistentes con un mecanismo asociativo. Los dos caminos son posibles, uno vía solvolisis y el otro por la acción directa del SCN^- , y pueden actuar cuando no existen sustituyentes en orto o bien sólo exista uno en esa posición. Sin embargo, cuando existen dos átomos de cloro en posición orto, la reacción ha de efectuarse vía solvolisis, como lo demuestra el que sólo ocurra en DMSO, disolvente éste con mayor capacidad nucleofílica que la acetona y por tanto favorecedor de la vía solvolítica.

La creciente dificultad de sustitución observada al aumentar la electronegatividad de los grupos R con dos átomos de cloro en orto, muestra la influencia que ejerce dicho grupo en la etapa de rotura del enlace Pt-Cl.

En varios compuestos del tipo $[MClR(PPh_3)_2]$, preparados en este Departamento, se ha observado que la sustitución del cloro por los ligandos nitrito o cianuro no tiene lugar. Así, los compuestos $[NiClR(PPh_3)_2]$ permanecen inalterados o se descomponen por la acción de las sales alcalinas de dichos aniones. En cambio, en sustancias del mismo tipo conteniendo otras fosfinas como PEt_3 , dpe, etc., sí es posible obtener los derivados nitro o cianuro correspondientes. Sólo mediante la adición de PPh_3 sobre las soluciones del complejo $[Ni(NO_2)(C_6Cl_5)(py)_2]$ se ha podido aislar el compuesto con NO_2 como ligando $[Ni(NO_2)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ (48).

Resultados muy semejantes se obtienen con los complejos análogos de paladio. Mediante la acción de KNO_2 sobre las soluciones de $[Pd(ClO_4)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ se llega a sintetizar el compuesto con el grupo NO_2 coordinado, pero este procedimiento no conduce a resultados positivos en el caso del cianuro (49).

Por todo ello pareció conveniente realizar también estas reacciones sobre los compuestos $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$. Se observó que en ningún caso es posible obtener los derivados con tales ligandos, ya que siempre se recuperó el producto inicial inalterado.

Sin embargo, los compuestos que contienen el grupo trifluoroacetato se observó que experimentan reacciones de sustitución cuando son tratados, en acetona a temperatura ambiente, con las sales alcalinas de aniones como Cl^- , CN^- , SCN^- o NO_2^- según la ecuación:



Los rendimientos obtenidos en estos procesos son prácticamente cuantitativos.

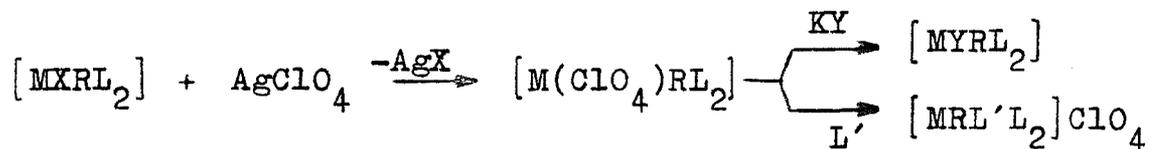
De este modo se han podido obtener los derivados del tipo $[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$; 2,3,4,6- y 2,3,5,6- C_6HCl_4), cuya preparación no se había logrado tomando como productos de partida los $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ correspondientes y haciendo reaccionar éstos con KSCN en acetona o dimetilsulfóxido.

También, mediante la reacción de metátesis a partir del $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, ha sido posible preparar los compuestos con grupo nitro o cianuro, en ambos casos con rendimientos elevados.

La notable labilidad que presentan estos complejos debe relacionarse con la gran facilidad de salida que presentan este tipo de ligandos en donde el átomo coordinador es el oxígeno, al igual que ocurre en los compuestos de Ni o Pd con grupos ClO_4^- o NO_3^- .

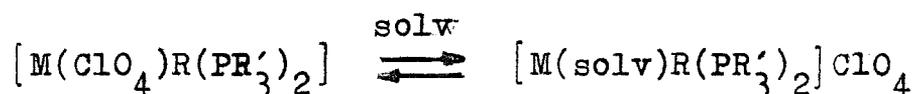
5.6 Preparación de compuestos iónicos.

La débil capacidad coordinadora del ligando perclorato se ha aprovechado para preparar nuevos compuestos organometálicos iónicos o neutros, mediante su sustitución por otros grupos neutros o aniónicos respectivamente (50)(14). El proceso se puede representar mediante la ecuación:

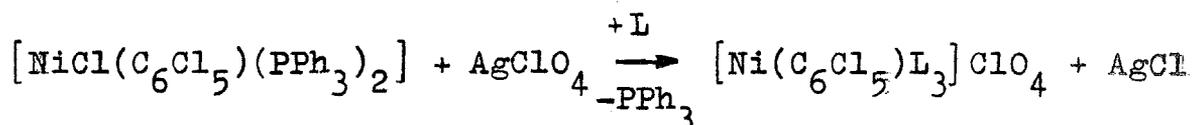


La facilidad con que se produce esta reacción depende notablemente de la naturaleza del metal y de la fosfina presente, y

sólo se han podido aislar los compuestos neutros con ligando perclorato, $[M(ClO_4)R(PR'_3)_2]$ con paladio y platino, que presentan en solución una elevada conductividad, de acuerdo con el equilibrio:



En el caso del níquel, no se ha podido aislar el compuesto neutro correspondiente, y además un exceso de $AgClO_4$ provoca la descomposición del compuesto organometálico con formación de complejos de plata y fosfina del tipo $[Ag(PR'_3)_n]^+$ (48). Por otro lado, la mayor labilidad del enlace Ni-P, en relación a Pd-P y Pt-P, está de acuerdo con que la adición de bases orgánicas neutras (L), puede producir también la sustitución de las fosfinas (48):



Con el objeto de comprobar la aplicación de este proceso en la preparación de compuestos organometálicos iónicos de Pt con ligandos policlorofenilos y trifenilfosfina, se ha ensayado la acción del $AgClO_4$ y posterior adición de bases nitrogenadas sobre los compuestos estudiados en esta Memoria.

Se ha observado que la reacción de los $[PtClR(PPh_3)_2]$ con

AgClO_4 no produce la precipitación cuantitativa de AgCl , por lo que deben utilizarse los compuestos organometálicos con ligando iodo obtenidos por metátesis a partir de $[\text{PtClIR}(\text{PPh}_3)_2]$. Así, la adición de la cantidad estequiométrica de $[\text{AgClO}_4]$ a una solución bencénica de $[\text{PtIR}(\text{PPh}_3)_2]$, produce la precipitación rápida y total de AgI . Una vez separado por filtración el AgI formado, la solución resultante se trata con un ligero exceso de la base nitrogenada L, y por posterior adición de hexano se separa $[\text{PtPh}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(2,4,6\text{-col})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ con un rendimiento de alrededor del 80%.

VI .- CARACTERIZACION

6.1 Compuestos de fórmula general $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$.

6.1.1 Compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.

Los nuevos compuestos preparados del tipo $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ en donde $\text{R} = \text{Ph}$; 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- C_6HCl_4 y C_6Cl_5 , son sólidos blancos, estables al aire tanto en estado sólido como en disolución. Son relativamente solubles en benceno, cloroformo, diclorometano, acetona y tetracloruro de carbono; poco solubles en alcoholes metílico y etílico e insolubles en éter, hexano y agua.

Los resultados de sus análisis elementales se indican en la Tabla 2 y están de acuerdo con las fórmulas asignadas. En la misma tabla se indican las temperaturas de fusión de dichos compuestos, apreciándose descomposición en alguno de ellos.

Los bajos valores de conductividad molar en solución acetónica 10^{-4} M, a 20°C , que se indican también en la Tabla 2, confirman su carácter de no electrolitos.

Las susceptibilidades magnéticas determinadas por el método de Gouy, indican un comportamiento no paramagnético, que

Tabla 2

Análisis elementales, punto de fusión y conductividades molares de los compuestos del tipo $\text{trans-[PtClR(PPh}_3)_2]$.

R	C	Calc(observ) H	Cl	Pto. Fusión °C	Conductividad Molar $\text{ohm}^{-1} \text{cm mol}^{-2}$
C_6Cl_5	50,17(50,1)	2,98(3,0)	21,17(21,0)	300-5(desc.)	2,4
2,3,4,5- C_6HCl_4	51,95(51,6)	3,19(3,1)	18,27(17,9)	263-5	2,4
2,3,4,6- C_6HCl_4	51,95(50,5)	3,19(3,1)	18,27(18,2)	310-5	2,6
2,3,5,6- C_6HCl_4	51,95(51,7)	3,19(3,1)	18,27(18,2)	334-6(desc.)	1,8
2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	53,87(53,7)	3,42(3,4)	15,15(15,0)	259-61	1,9
2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	53,87(52,8)	3,42(3,3)	15,15(14,8)	323-5	1,7
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	55,92(55,0)	3,66(3,6)	11,18(11,4)	296-8	2,2
C_6H_5	60,56(61,1)	4,20(4,3)	4,26(4,3)	300-2	3,1
$[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	45,83(45,5)	7,42(7,3)	7,51(7,6)	195-7	3,1

permite asignarles una geometría plano cuadrada, ya que el átomo central, Pt(II), tiene una configuración d^8 .

Debido a que la solubilidad de estas sustancias no es lo suficientemente alta como para poder determinar sus momentos dipolares, la asignación de la configuración cis o trans, se ha realizado a través de sus espectros de infrarrojo y de Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .

Un estudio efectuado por Mastin (51) en 1974, muestra que la intensidad de la banda debida a la PPh_3 , y centrada a $550 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ sólo parece depender de la geometría que poseen los complejos. Aunque el origen de esta vibración es incierto, parece ser asignable al primer sobretono del modo de deformación asimétrico del grupo PC_3 , el cual sufre un desplazamiento hacia frecuencias más altas por efecto de la complejación. Esta banda aparece como una señal muy fuerte y bien definida en los complejos que poseen configuración cis, mientras que para aquellos que tienen configuración trans, la señal no aparece o lo hace muy débilmente. En el caso de los compuestos aquí estudiados, los espectros I.R. de todos ellos muestran la ausencia de dicha banda por lo que se les asigna configuración trans.

Esta asignación se confirma mediante los resultados obtenidos a partir de los espectros de R.M.N. de ^{31}P de estas sustancias, que se discuten en la sección 6.5.

Si bien los espectros de R.M.N. de protón de estos compuestos, no nos dan información suficiente como para definir la configuración geométrica que poseen (cis o trans), el estudio del espectro del complejo análogo $[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$, obtenido también mediante la reacción en estado fundido, permite dilucidar inequívocamente su geometría.

Este compuesto presenta un espectro de R.M.N. de protón (fig. 1) en el cual se observa la existencia de un pseudoquintuplete centrado a $\delta = 1,07$ ppm, debido a los protones metílicos, y otro multiplete centrado a $\delta = 1,65$ ppm asignable a los grupos metileno de la fosfina. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Randall y Shaw (52) al estudiar la multiplicidad que se observa en la señal de los protones del grupo metilo de la PEt_3 . La aparición de un pseudoquintuplete debido al acoplamiento de los hidrógenos del metilo con los del grupo metileno y con los dos átomos de fósforo (acoplamiento virtual), permite asignar configuración trans a este compuesto.

Los espectros de infrarrojo de las sustancias preparadas han permitido confirmar en cada caso la existencia de los ligandos coordinados al átomo central.

Los espectros I.R. y Raman de la PPh_3 libre y coordinada en compuestos del tipo $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ han sido estudiados por varios autores (53)(54)(55). Todos ellos describen tres zonas principales de absorción: $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ y $1600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$.

Whiffen (56), al estudiar los derivados monohalogenados del benceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$), asigna seis modos de vibración en los que el sustituyente X se mueve con amplitud apreciable, y cuyas frecuencias son por tanto sensibles a la masa del sustituyente X, denominándolas vibraciones "X-sensibles". Las frecuencias de los restantes modos no varían esencialmente al pasar de fluor a iodo. Por poseer la PPh_3 una agrupación fundamental del tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ en que $\text{X}=\text{P}$, en su espectro I.R., y en el intervalo estudiado en esta Memoria, se aprecian algunas de estas vibraciones "X-sensibles", que involucran vibraciones de tensión o deformación del enlace C-P. Deacon y Green (53)(54), han señalado que el corrimiento y las variaciones de intensidad

de las bandas debidas a las vibraciones "X-sensibles", constituyen una prueba de la coordinación de la fosfina.

Merece destacarse el aumento de la intensidad que experimenta la banda de 1100 cm^{-1} en comparación con las bandas vecinas, y la aparición de una nueva banda en la zona $700-715\text{ cm}^{-1}$ que no se aprecia en la PPh_3 libre por quedar solapada con la intensa absorción existente a 692 cm^{-1} .

En los espectros I.R. de todos los compuestos organometálicos estudiados se observan las bandas debidas a la PPh_3 coordinada con intensidades y posiciones muy próximas a las indicadas en la bibliografía para los compuestos de partida del tipo $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ o para los compuestos organometálicos análogos del tipo $[\text{MXR}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$).

En la Tabla 3 se resume la posición e intensidad de las principales bandas de la fosfina coordinada según se deduce de los espectros que se reproducen en las figuras 2-9 y los datos de la bibliografía (54).

En los compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$, una vez excluidas las bandas de la fosfina, pueden atribuirse las restantes al

Asignación y frecuencias (cm^{-1}) de las principales bandas de la PPh_3 coordinada observadas en los compuestos preparados en esta Memoria del tipo $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

$\nu(\text{C-H})$	3080-3040	d
$\nu(\text{C-C})$	1580	d
$\nu(\text{C-C})$	1570	d
$\nu(\text{C-C})$	1480	mf
$\nu(\text{C-C})$	1430	mf
	1400	d
$\beta(\text{C-H})$	1180	d
$\beta(\text{C-H})$	1170	d
	1090 (X sensible)	mf
$\beta(\text{C-H})$	1070	d
$\beta(\text{C-H})$	1025	m
anillo	995	m
$\gamma(\text{C-H})$	965	d
$\gamma(\text{C-H})$	920	d
$\gamma(\text{C-H})$	850	md
$\gamma(\text{C-H})$	750-740	mf
	700-690 (X sensible "r")	mf
$\gamma(\text{C-C})$	615	d
	520-510 (X sensible "y")	mf
	490 (X sensible "y")	mf
	450 (X sensible "t")	m
	425	m

ligando policlorofenilo existente, con excepción de la que aparece en la zona inferior a 400 cm^{-1} atribuible a la vibración Pt-Cl.

Las bandas observadas en esta Memoria, asignables a los policlorofenilos, en general coinciden en su posición con las correspondientes a los compuestos del tipo $[\text{MClR}(\text{PPh}_3)_2]$ (M= Ni, Pd) descritos en la bibliografía (13)(15), y se resumen en la Tabla 4.

En la zona del espectro comprendida entre 400 y 250 cm^{-1} aparece la banda debida a la vibración de "stretching" M-Cl fig.10-12 . Se observa un desplazamiento de la banda M-Cl a frecuencias más bajas al al aumentar el peso del átomo central. Así, en la serie $[\text{MCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, aparece la banda M-Cl a $360\text{-}340 \text{ cm}^{-1}$ cuando M es Ni; si M es Pd la banda está centrada en 305 cm^{-1} (10) y en el caso del Pt en 295 cm^{-1} . Existe una relación entre la posición de la banda Pt-Cl y la disminución de la electronegatividad del grupo orgánico, ya que se observa un desplazamiento acusado de esta banda al pasar de $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (295 cm^{-1}) a $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (275 cm^{-1}). Este corrimiento estaría de acuerdo con un decrecimiento de la influencia trans al aumentar la electronegatividad del grupo arilo.

Tabla 4

Bandas debidas a los grupos policlorofenilos observadas en los espectros de I.R. de los compuestos del tipo $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ (cm^{-1})

<u>R = C₆Cl₅</u>		<u>R = 2,3,5,6-C₆HCl₄</u>	
1385	md	1540	h
1335	f	1530	m
1325	f	1380	d
1295	m	1360	m
1225	md	1312	m
1160	d	1240	d
845	m	1152	m
678	f	1142	d
638	m	1050	m
535	h	840	m
		652	f
<u>R = 2,3,4,6-C₆HCl₄</u>		<u>R = 2,3,4,5-C₆HCl₄</u>	
1540	d	1530	d
1515	d	1508	d
1380	m	1385	f
1305	m	1312	f
1225	d	1230	d
1175	d	1190	h
1060	d	1060	d
850	d	865	d
795	m	840	d
632	m	792	m
		640	m

Tabla 4 (continuación)

<u>R= 2,4,6-C₆H₂Cl₃</u>		<u>R= 2,3,4-C₆H₂Cl₃</u>	
1560	d	1420	f ^r
1520	m	1340	d
1382	m	1315	md
1352	m	1240	md
1240	d	1190	h
1160	m	1160	d
1130	d	1050	md
1025	m	800	d
850	m	750	m
820	h	535	h
805	m		
778	m		
<u>R= 2,5-C₆H₃Cl₂</u>		<u>R= C₆H₅</u>	
1555	d	1565	m
1540	d	1470	m
1350	d	1420	h
1225	d	1325	d
1155	md	1305	d
1120	md	1055	md
1080	h	1020	d
1015	m	885	d
865	md	845	d
545	d	730	f ^r
		660	d

mf: muy fuerte; m: media; d: débil; md: muy débil

En general es escasa la información estructural que proporcionan los espectros electrónicos de los compuestos organometálicos plano cuadrado del tipo aquí estudiados. No obstante, y con el fin de completar su caracterización, se han realizado los espectros visible y ultravioleta de los nuevos compuestos obtenidos. Para ello se han utilizado disoluciones en diclorometano dada la relativa buena solubilidad de los compuestos en este disolvente.

En la tabla 5 se indican los valores de longitud de onda y coeficiente de extinción correspondientes a los máximos observados.

El ligando PPh_3 , cuando se encuentra libre, presenta una banda intensa en la zona de 250-260 nm. que se asigna a la transición secundaria del anillo bencénico ($A_{1g}-B_{2u}$) y otra a 230-200 nm. asignable a la transición primaria ($A_{1g}-B_{1u}$) de dicho anillo (58).

Los policlorobencenos presentan en general una banda intensa en la zona de los 230 nm. ($\log \epsilon \sim 4$) correspondiente a la transición primaria del anillo bencénico y varias bandas de

Características de los espectros electrónicos
de los compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$

<u>R</u>	<u>λ nm.</u>	
C_6Cl_5	303	sh
	276	sh
	258	$\epsilon = 14833$
	234	$\epsilon = 21416$
2,3,4,6- C_6HCl_4	300	sh
	277	sh
	257	$\epsilon = 30833$
	233	$\epsilon = 41666$
2,3,4,5- C_6HCl_4	300	sh
	277	$\epsilon = 35757$
	237	$\epsilon = 43333$
2,3,5,6- C_6HCl_4	300	sh
	277	sh
	258	$\epsilon = 28787$
	235	$\epsilon = 37424$
2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	298	sh
	277	sh
	257	$\epsilon = 26444$
	237	$\epsilon = 30555$
2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	298	sh
	277	sh
	257	$\epsilon = 34722$
	237	$\epsilon = 40000$
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	292	sh
	277	sh
	253	$\epsilon = 28333$
	229	$\epsilon = 48333$
C_6H_5	298	sh
	275	sh
	254	$\epsilon = 24285$
	236	$\epsilon = 32337$

menor intensidad en la región de 250-300 nm. ($\log \epsilon \sim 2$) correspondientes a la transición secundaria (59).

En los espectros electrónicos de todos los compuestos $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$, fig.13-20, se observa una banda muy intensa entre 230 y 240 nm. que se puede asignar a las transiciones del anillo bencénico de los policlorofenilos y de la PPh_3 . Las bandas que aparecen a 257-258 nm. podrían asignarse a las transiciones de los anillos bencénicos de las fosfinas, aunque dado que los compuestos con PEt_3 también absorben en esta zona, dicha banda puede ser en parte debida a procesos de transferencia de carga propios del complejo.

6.1.2 Compuestos del tipo $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CN}, \text{NO}_2$)

Todos los compuestos del tipo $[\text{PtX}(\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$ preparados tanto vía cloroderivado como trifluoroacetatoderivado han sido caracterizados por medio de las técnicas habituales, análisis químico, espectrometría, etc.

En la tabla 6 se reúnen los datos relativos a los análisis elementales y puntos de fusión de los productos obtenidos.

Tabla 6

Análisis elementales y puntos de fusión de los compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

R	C	Calc.(Observ.)% H	Cl	Punto de fusión °C
C_6Cl_5	48,83(51,6)	2,79(3,1)	16,38(16,5)	249-50 (desc.)
2,3,4,5- C_6HCl_4	50,44(50,5)	2,98(3,2)	13,53(13,7)	248-51 (desc.)
2,3,4,6- C_6HCl_4	50,44(50,3)	2,98(3,3)	13,53(13,8)	254-5 (desc.)
2,3,5,6- C_6HCl_4	50,44(50,7)	2,98(2,9)	13,53(13,4)	251-4 (desc.)
2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	52,15(51,9)	3,18(3,2)	10,49(10,3)	220-1 (desc.)
2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	52,15(52,6)	3,18(3,1)	10,49(10,4)	255-6 (desc.)
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	54,01(54,0)	3,37(3,2)	7,20(7,1)	250-2 (desc.)

Análisis elementales y puntos de fusión de los compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

R	C	H	N	Cl	°C
C_6Cl_5	50,29(48,9)	2,92(2,8)	1,36(0,9)	17,26(17,13)	267-9(D)
2,3,4,6- C_6HCl_4	52,02(51,7)	3,14(2,9)	1,41(1,2)	14,28(14,12)	265-7(D)
2,3,5,6- C_6HCl_4	52,02(51,9)	3,14(3,0)	1,41(1,3)	14,28(14,2)	270-3(D)
2,3,4,5- C_6HCl_4	52,02(51,9)	3,14(3,2)	1,41(1,4)	14,28(14,0)	252-3(D)
2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	53,89(53,5)	3,36(3,3)	1,46(1,4)	11,09(11,1)	262 (D)
2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	53,89(53,6)	3,36(3,2)	1,46(1,4)	11,09(11,0)	257-8(D)
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	55,93(54,9)	3,57(3,2)	1,52(1,6)	7,67(7,6)	266-7(D)
C_6H_5	60,41(59,8)	4,12(4,1)	1,63(1,6)	--	268-9(D)

(D) = Descomposición

Análisis elementales y puntos de fusión de los compuestos del tipo $[\text{PtX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

	C	H	N	Cl	p.f.
X= NO_2	49,69 (49,6)	2,97 (2,9)	1,38 (1,6)	17,46 (17,4)	240-3
X= CN	51,90 (51,7)	3,0 (3,1)	1,40 (1,4)	17,81 (17,5)	275-8

Los espectros de infrarrojo de estos compuestos, fig.21-39, muestran las bandas debidas al policlorofenilo y a la PPh_3 coordinada, y no difieren en su localización de la observada anteriormente para los compuestos con ligando Cl. Se observan además las bandas debidas al grupo aniónico coordinado, que a continuación pasaremos a comentar. La geometría de estos compuestos se puede asignar como trans, debido a la ausencia en los espectros de infrarrojo de todos ellos de la banda de la PPh_3 a 550 cm^{-1} , típica para los compuestos del tipo $\text{cis-}[\text{PtX}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

X= NCS .-

Como es sabido, la situación de las bandas correspondientes a los modos de vibración ν_{as} , ν_{s} y δ del grupo tiocianato pueden precisar si el átomo coordinador es el N o el S.

La vibración ν_{as} (NCS), que en el tiocianato de potasio absorbe a 2053 cm^{-1} , experimenta un corrimiento hacia frecuencias más altas cuando el grupo está coordinado. Ahora bien, según que el átomo sea el S o el N, la banda aparece a frecuencias mayores o menores de 2100 cm^{-1} respectivamente (60) (61). Por otra parte, la vibración ν_{s} (NCS), que en el KNCS

absorbe a 748 cm^{-1} , experimenta también un corrimiento hacia frecuencias mayores, siendo este desplazamiento mucho más acusado cuando el átomo coordinador es el nitrógeno.

De igual forma, la vibración $\delta(\text{NCS})$ aparece por encima de 420 cm^{-1} cuando se trata del grupo tiocianato, en tanto que si el ligando es el isotiocianato aparece a $460\text{-}490\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro I.R. de los compuestos $[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ se confirma que la coordinación se realiza a través del átomo de nitrógeno. Las bandas de absorción a $2080(\text{m.f.})$ y $850(\text{m.})\text{ cm}^{-1}$, corresponden a las vibraciones ν_{as} y ν_{s} del grupo isotiocianato, mientras que la banda correspondiente a la vibración δ no se observa por quedar enmascarada por las bandas de la fosfina en la zona de 500 cm^{-1} .

X = CF_3CO_2 .-

En los compuestos del tipo $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ se observan las bandas debidas al grupo trifluoroacetato, y en la Tabla 7 se recogen los valores hallados así como sus asignaciones.

Tabla 7

Bandas debidas al grupo CF_3CO_2 (cm^{-1})

<u>$(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (a)</u>	<u>$(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{bi py})\text{Tl}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (b)</u>	<u>$[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$</u>
1675 ancha $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$	1669 mf $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$	1715-1695 mf ancha
1420 f $\nu_{\text{s}} \text{CO}_2$	1443 f $\nu_{\text{s}} \text{CO}_2$	1415 f
1154 mf ν_{CF}	1206	1200
	1192 mf ν_{CF}	1130 f
	1182	1140
	1139	
860 f ν_{CC}	846 f ν_{CC}	845 m
740 f δ_{OCO}	728 mf δ_{OCO}	730 f

(a) R.J. Bertino, G.B. Deacon y F.B. Taylor

Aust. J. Chem. 25, (1972) 1645

(b) G.B. Deacon, J.H.S. Green y R.S. Nyholm

J. Chem. Soc. (1965) 3411

Tanto la comparación de los valores observados con las bandas descritas para los compuestos $(C_6Cl_5)Hg(CF_3CO_2)$ (62) y $(C_6F_5)_2(bipy)Tl(CF_3CO_2)$ (63), como la diferencia de 280 cm^{-1} que existe entre las dos vibraciones, simétrica y asimétrica, de la agrupación O-C-O, indica que el grupo CF_3CO_2 está coordinado al metal y actúa como ligando monodentado (64).

X = NO₂ .-

El espectro de infrarrojo del KNO_2 muestra bandas de absorción a 1335 cm^{-1} (ν_1 simétrica), 1250 cm^{-1} (ν_3 asimétrica) y 830 cm^{-1} (ν_2 deformación) (64).

El grupo NO_2 puede coordinarse mediante el átomo de oxígeno (nitrito) o el de nitrógeno (nitro). La vibración ν_1 es sensible a esta distinta coordinación, desplazándose a frecuencias más altas si el átomo coordinador es el de nitrógeno, o a frecuencias más bajas si es el de oxígeno.

El compuesto $[Pt(NO_2)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ presenta un espectro I.R. en donde aparecen absorciones a 1400 (m.f.) , 1320 (m.f.) y $810\text{ cm}^{-1}\text{ (f.)}$, aunque a 1320 cm^{-1} aparece solapada con la ν_{13} .

del pentaclorofenilo. Podemos concluir pues afirmando que el átomo coordinador es el de nitrógeno debido al corrimiento sufrido por la vibración ν_1 hacia frecuencias mayores, lo que muestra un comportamiento similar al de los compuestos análogos de Ni y Pd.

X= CN .-

En el espectro I.R. del $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se observa la banda debida a la vibración de tensión del grupo cianuro a 2140 cm^{-1} . Esta banda se sitúa en el ión libre a 2080 cm^{-1} , pero sufre un desplazamiento a mayores frecuencias cuando el grupo se coordina como ocurre en este caso. También en el espectro pueden aparecer otras bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{M-C})$, $\delta(\text{M-CN})$ y $\delta(\text{C-M-C})$ (64) presentándose generalmente por debajo de 600 , 500 y 130 cm^{-1} respectivamente, sin embargo no se observan en el espectro del compuesto estudiado, en parte debido a la gran intensidad que presenta la absorción de la PPh_3 en la zona de $400-600 \text{ cm}^{-1}$.

6.2 Compuestos iónicos

Los compuestos $[\text{Pt}(\text{Ph})(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(2,4,6\text{-col})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ son sólidos blancos, estables al aire y en solución, solubles en acetona, diclorometano y cloroformo y poco solubles en benceno y alcanos. Sus puntos de fusión son 270-2 y 237-9°C respectivamente, observándose descomposición en el primero de ellos. Los análisis elementales están de acuerdo con las fórmulas asignadas como se desprende de los valores que se muestran en la tabla.

$[\text{PtRL}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	<u>%Cl</u>	<u>%H</u>	<u>%C</u>	<u>%N</u>
R= Ph L= py	3,63(3,6)	4,13(3,9)	57,87(56,8)	1,43(1,4)
R= 2,5-C ₆ H ₃ Cl ₂ L= 2,4,6-c ₆ Cl ₃	9,79(9,6)	4,08(4,0)	51,96(51,0)	1,28(1,3)

Los valores hallados para sus conductividades molares en acetona anhidra son 132 y 130 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ respectivamente, y están de acuerdo con los correspondientes a electrolitos de tipo AB (65).

Los espectros I.R. de estos compuestos confirman la presencia del ligando R, la trifenilfosfina y la base nitrogenada coordinados, así como la existencia en ambos casos del grupo perclorato en forma iónica.

En relación a las bandas debidas a la piridina (66), cabe señalar las que aparecen a 1620 cm^{-1} (ν_{8a}), 1645 cm^{-1} (ν_{19a}) y a 1020 cm^{-1} (ν_{12}); otras bandas quedan solapadas con bandas debidas a los otros ligandos presentes en el compuesto.

Las principales bandas asignables al grupo 2,4,6-colidina se observan a 1640 (m.), 1445 (f.) (solapada con la de la PPh_3), 890 (d.), 850 (d.) y 760 cm^{-1} (m.) (solapada con la de la PPh_3), las cuales coinciden en posición e intensidad con las descritas para el $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(2,4,6\text{-col})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (67).

El grupo ClO_4 pertenece al grupo de simetría T_d y determina por tanto la presencia de dos bandas en el I.R.; una de ellas, intensa y ancha, que está centrada a 1100 cm^{-1} (ν_3), y otra, de menor intensidad, a 626 cm^{-1} (ν_4) (68). Bandas de estas características se observan en el espectro de las sustancias estudiadas, a 1100 y 620 cm^{-1} análogamente a las descritas

para compuestos iónicos organometálicos con el anión ClO_4^- . Cabe señalar que en ambos casos la ausencia de la banda a 550 cm^{-1} debida a la PPh_3 sugiere una configuración del tipo trans para estos compuestos.

Los espectros de R.M.N. de protón de ambas sustancias, presentan las señales debidas a los protones de la PPh_3 en el intervalo $\delta = 7 - 7,5 \text{ ppm}$, sin que puedan diferenciarse claramente las debidas a los protones orto de los meta y para (Fig. 40, 41).

En el espectro del compuesto que contiene 2,4,6-colidina se observan, además, las señales debidas a los protones metílicos de este ligando en orto y para a $\delta = 2,36$ y $2,1 \text{ ppm}$, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos para el compuesto $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(2,4,6\text{-col})(\text{PPh}_3)_2] \text{ClO}_4$ ya que en este caso también se produce un desplazamiento de las señales hacia campos más altos con respecto a los ligandos libres, que aparecen a $2,40$ y $2,15 \text{ ppm}$ los metilos en orto y para respectivamente, contrariamente a lo observado en compuestos análogos con trietilfosfina (12) en los que se produce un ligero corrimiento en sentido contrario.

Este desplazamiento hacia campos ligeramente más altos puede atribuirse al apantallamiento experimentado por los protones metílicos de la 2,4,6-colidina debido a la proximidad de los anillos aromáticos de los grupos PPh_3 .

La escasa solubilidad del compuesto $[\text{Pt}(\text{Ph})(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ en CDCl_3 impide una asignación clara de las señales debidas a los protones del anillo piridínico.

6.3 Compuestos de fórmula general $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ y $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-HgR}]$

Los compuestos bimetálicos del tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ y $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-HgR}]$ donde $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$; 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- C_6HCl_4 ; C_6Cl_5 ; $\text{R}' = \text{C}_6\text{Cl}_5$ y 2,3,4,5- C_6HCl_4 , presentan unos resultados de sus análisis elementales de acuerdo con las fórmulas asignadas y se encuentran reunidos en la Tabla 8 ; también se encuentran en ella sus puntos de fusión o descomposición.

Estos compuestos son sólidos blanco-amarillentos, relativamente solubles en acetona, diclorometano, cloroformo y

Tabla 8

Analisis elementales y puntos de fusión de los compuestos del tipo $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$ y $[PPh_3)_2MePt-HgR]$.

$[(PPh_3)_2RPt-HgR]$ R	Calc.(obs.)%		Pto. Fusión °C
	C	H	
C_6Cl_5	40,62(40,5)	2,11(2,1)	285-9 (desc.)
2,3,5,6- C_6HCl_4	42,70(42,7)	2,39(2,4)	245-50 (desc.)
2,3,4,6- C_6HCl_4	42,70(42,5)	2,39(2,4)	272-5 (desc.)
2,3,4,5- C_6HCl_4	42,70(42,6)	2,39(2,4)	222-4 (desc.)
2,3,4- $C_6H_2Cl_3$	44,99(45,3)	2,67(2,7)	170-80 (desc.)
2,4,6- $C_6H_2Cl_3$	44,99(45,0)	2,67(2,7)	160-70 (desc.)
2,5- $C_6H_3Cl_2$	47,55(46,9)	2,99(3,0)	150-60 (desc.)
$[PPh_3)_2MePt-HgR]$			
R	C	H	°C
C_6Cl_5	43,59 43,6)	2,80 (2,8)	210-5 (desc.)
2,3,4,5- C_6HCl_4	44,90 44,8)	2,98 (2,9)	200-8 (desc.)

benceno; poco solubles en alcoholes metílico y etílico e insolubles en éter, hexano y agua. Son estables al aire indefinidamente pero son descompuestos rápidamente por la luz solar tanto en estado sólido como en disolución. Las conductividades en acetona y las medidas magnéticas de todos ellos, indican que se trata de compuestos no electrolitos y no paramagnéticos, por tanto con geometría plano cuadrada.

Los espectros infrarrojo de los $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$ se muestran en las figuras 42-50, y en todos ellos se observan las bandas debidas a la PPh_3 y al policlorofenilo coordinados. La situación de las bandas no difiere de la que se observaba en los I.R. de los compuestos del tipo $[PtClR(PPh_3)_2]$ correspondientes; no obstante, en todos ellos aparece un aumento de intensidad de las bandas debidas al grupo policlorofenilo con respecto a las de la PPh_3 , como cabía esperar, debido a la existencia de dos grupos policlorados en este tipo de sustancias, análogamente a lo observado en los compuestos $[PtR_2(PPh_3)_2]$. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P de estos compuestos permiten asignarles una configuración cis, como se discutirá más adelante.