

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.



Es sabido que en los espectros Raman de las sustancias que contienen enlace Metal-Metal aparece una banda de absorción muy intensa en la zona de bajas frecuencias ($250-100 \text{ cm}^{-1}$) (64). En la bibliografía se hallan descritos múltiples casos, de entre los cuales podemos destacar compuestos con enlaces Pt-Pt, Pt-Pd ó Pd-Pd (69)(70). Estas bandas son características de enlaces muy polarizables y son asignadas generalmente a las vibraciones de elongación de los enlaces metal-metal.

Recientemente se ha demostrado que, en algunos casos, estas bandas pueden ser debidas a los productos de descomposición que resultan de la fuerte irradiación laser a que es sometida la muestra (71). Cabe pues subrayar que la aparición de intensas bandas en la zona de bajas frecuencias del Raman no necesariamente implica la existencia de enlace intermetálico.

A pesar de todas estas limitaciones, se registraron los espectros Raman, en la zona de bajas frecuencias ($300-100 \text{ cm}^{-1}$), de los compuestos con enlace Pt-Hg, apareciendo en todos ellos una banda muy intensa a $200 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 51 - 56). Debido a su gran intensidad y a que los compuestos del tipo $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ y HgR_2 no poseen ninguna banda similar

en dicha zona (Fig.57-60), tentativamente podría asignarse dicha banda a la vibración de stretching metal-metal.

A partir de la frecuencia de vibración observada, y mediante la aproximación de Johnson (72), es posible calcular el valor aproximado de la constante de fuerza del enlace Pt-Hg.

Partiendo del modelo del oscilador armónico que relaciona la constante de fuerza con la frecuencia de la vibración para una molécula diatómica, según la ecuación:

$$f = \bar{\nu}^2 / 4\pi^2 c^2 g$$

siendo f la constante de fuerza, $\bar{\nu}$ el número de onda y g el inverso de la masa reducida, Johnson introduce la aproximación considerando la masa reducida de los dos extremos del oscilador como la suma de las proyecciones, sobre el eje intermetálico, de las masas de todos los átomos de la molécula.

El valor obtenido, del orden de 2,4 mdyn/Å, indica que el enlace es relativamente fuerte, si se compara con los datos existentes en la bibliografía (69).

Conocido el valor de la constante de fuerza, y suponiendo una longitud de enlace Pt-Hg de 2,56 Å, obtenida por Sokolov para el compuesto $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2(\text{CF}_3)\text{Pt-Hg}(\text{CF}_3)]$, se puede aplicar el modelo de Lippincott (73) para calcular la energía de disociación del enlace intermetálico.

Lippincott establece una relación entre la energía de disociación del enlace M-M' y la constante de fuerza del mismo tal que:

$$D = K_f \cdot R / n$$

siendo K_f la constante de fuerza, D la energía de disociación de enlace, R la distancia internuclear y n un parámetro que se obtiene a partir de la ecuación:

$$n = n_o \cdot (I / I_o)_M^{1/2} \cdot (I / I_o)_{M'}^{1/2}$$

en donde $(I / I_o)_M$ es la relación entre el potencial de ionización del átomo M y el del correspondiente al átomo alcalino de la misma fila de la tabla periódica.

($n_o = 6,03 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ para átomos polielectrónicos)

Aplicando en la ecuación los valores correspondientes, se halla una energía de disociación del enlace Pt-Hg del orden de 58 Kcal/mol, muy semejante a los obtenidos por otros autores para compuestos bimetálicos con enlace Cu-Au (54,5 Kcal/mol) o Au-Sn (57,5 Kcal/mol)(74)(75).

Los espectros electrónicos de este tipo de compuestos en CH_2Cl_2 muestran en todos los casos una sola banda de absorción a 235 nm. ($\epsilon \approx 10^4$) debida a la transición primaria ${}^1A_{1g} - {}^1B_{1u}$ de los anillos bencénicos pertenecientes al políclorofenilo y a la PPh_3 . Por otra parte, las bandas de transferencia de carga existentes en este tipo de compuestos se insinúan en algún caso, aunque por lo general quedan solapadas por la intensa absorción debida al anillo aromático. En la Tabla 9 se indican los valores de longitud de onda y el coeficiente de extinción correspondientes a los máximos observados.

Tabla 9

Características de los espectros electrónicos de los compuestos del tipo $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$

<u>R</u>	<u>λ nm</u>	
C_6Cl_5	310 sh 255 sh 230	$\epsilon = 77155$
$2,3,4,6-C_6HCl_4$	305 sh 257 sh 236	$\epsilon = 82125$
$2,3,4,5-C_6HCl_4$	290 sh 252 sh 230	$\epsilon = 69491$
$2,3,5,6-C_6HCl_4$	300 sh 252 sh 232	$\epsilon = 74250$
$2,4,6-C_6H_2Cl_3$	305 sh 237	$\epsilon = 63135$
$2,3,4-C_6H_2Cl_3$	307 sh 237	$\epsilon = 51240$
$2,5-C_6H_3Cl_2$	305 sh 233	$\epsilon = 51293$

Se ha registrado el espectro de R.M.N. de protón del compuesto $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$, observándose que la señal debida a los protones metílicos se encuentra desdoblada debido al acoplamiento que existe con el ^{195}Pt y también con los dos fósforos presentes en la molécula.

En el caso de una geometría cis para este tipo de sustancias, cabía esperar una señal principal desdoblada en cuatro picos de igual intensidad a causa del acoplamiento existente con los dos fósforos no equivalentes, presentando además dos cuatripletos dispuestos simétricamente a ambos lados de la señal principal, debidos al acoplamiento con el ^{195}Pt .

Sin embargo, si la geometría del compuesto es trans, es de esperar una señal básica en forma de triplete 1:4:1 debido al acoplamiento de los protones con el ^{195}Pt , y a su vez cada una de estas señales se presentaría en forma de triplete 1:2:1 a causa del acoplamiento con los dos fósforos equivalentes



El espectro obtenido para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$ (fig. 65), muestra la existencia de un doblete centrado a $\delta = -0,40$ ppm. ($^3J_{\text{H-P}} = 3$ Hz.), acompañado de dos dobletes simétricamente situados a un lado y otro de las dos señales principales, centrados a $\delta = -0,35$ y $-0,45$ ppm. respectivamente ($^2J_{\text{H-Pt}} = 19,8$ Hz.). Este tipo de espectro concuerda con el esperado para una geometría del tipo cis, en la que una de las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-P}}$ sea muy pequeña y no se logre resolver. Este tipo de geometría, cis, está de acuerdo con la observada para los compuestos análogos del tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ descritos en esta Memoria, que ha sido asignada a partir de sus espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

En este espectro también aparecen las señales debidas a los protones aromáticos de la PPh_3 . Se observa una señal centrada en el intervalo $\delta = 7,50-7,75$ ppm. asignable a los hidrógenos en posición orto, y otra de mayor intensidad a $\delta = 7,25-7,40$ ppm. correspondiente a los protones en posición meta y para.

6.4 Compuestos del tipo $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PtMeR}(\text{PPh}_3)_2]$

Las nuevas sustancias obtenidas del tipo $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ así como el $[\text{PtMe}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ han sido caracterizadas mediante los métodos habituales, presentando características análogas a las de los compuestos $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.

Sus análisis elementales así como sus puntos de fusión o descomposición se encuentran recogidos en la tabla 10.

Las conductividades en acetona anhidra dan valores que demuestran el carácter no electrolito de estas sustancias, y las medidas magnéticas, obtenidas por el método de Gouy, indican una geometría plano cuadrada.

Los espectros de infrarrojo de estos compuestos, fig.61-64, muestran en todos los casos las bandas debidas a la PPh_3 y a los policlorofenilos coordinados, siendo la intensidad de estas últimas mayor que las de los trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ correspondientes, lo cual está de acuerdo con la presencia de dos grupos policlorofenilo enlazados al platino.

Tabla 10

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

$[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ R	Calc. (Observ.) %			Punto de fusión °C
	C	H	Cl	
2,3,4,5- C_6HCl_4	50,15(47,8)	2,80(2,6)	24,67(23,6)	255-7 (desc.)
2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	53,35(53,3)	3,17(3,1)	19,68(19,2)	248-50(desc.)
2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	56,98(56,7)	3,58(3,6)	14,01(13,9)	227-8 (desc.)
$[\text{PtMe}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$	54,38(54,2)	3,61(3,5)	14,93(15,0)	260-5 desc.)

En estos espectros, la banda alrededor de 550 cm^{-1} , aparece con una intensidad débil o mediana, lo que no permite una asignación clara de la configuración cis o trans de estos compuestos.

El espectro de R.M.N. de ^{31}P del $[\text{Pt}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$ que se discute en el apartado 6.5, indica la existencia, en solución, de los dos isómeros, con un predominio del cis ($\sim 85\%$).

Como ya se ha indicado, Sokolov y colaboradores (7b) obtienen $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ por el mismo procedimiento, si bien no logran aislar el intermedio con enlace Pt-Hg. Aunque no concretan el isómero de que se trata, el punto de fusión encontrado ($140\text{-}160^\circ\text{C}$), concuerda con el descrito por Chatt (2) para el isómero cis- $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$, cuya configuración se determinó en base a su momento dipolar. ($\mu = 7,0\text{ D}$)

En nuestro caso, la formación de una mezcla de los dos isómeros, con predominio de la forma cis, puede deberse a que en las condiciones en que se realiza la reacción (16 horas a reflujo en xileno), se produzca una cierta isomerización a la forma trans, tal como se ha observado en compuestos organometálicos de platino análogos (4).

6.5 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P

La resonancia magnética nuclear de ^{31}P es una técnica cuya utilización se ha venido incrementando durante los últimos años en la caracterización estructural de compuestos organometálicos, en especial, con aquellos metales como Pt, Rh, Sn, etc. que poseen isótopos magnéticamente activos.

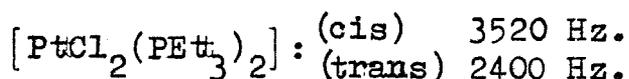
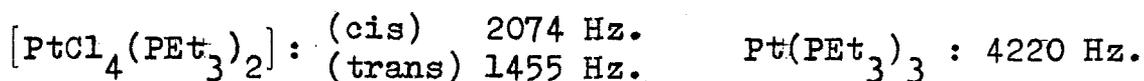
Con relación a los compuestos de Pt (^{195}Pt : 33,7%, $I = 1/2$), existen un buen número de trabajos efectuados a fin de relacionar el entorno químico del metal con el valor obtenido para la constante de acoplamiento $^1J_{(\text{Pt-P})}$.

Se ha observado que en general la $^1J_{(\text{Pt-P})}$ depende de:

- i) El estado de oxidación del metal.
- ii) La influencia trans que presentan los ligandos existentes en el complejo.
- iii) La naturaleza del ligando fosforado.
- iv) El tamaño de la cadena quelante en caso de ligandos fosforados polidentados.

Por lo que respecta al primer punto, se puede decir que generalmente los valores de $^1J_{(Pt-P)}$ para compuestos de platino con grado de oxidación cuatro son mucho menores que los que se obtienen para grados de oxidación dos o cero, siendo el rango de valores de 1000 a 4500 Hz. Por ejemplo $^1J_{(Pt-P)}$ para $fac-[PtMe_3I(dpe)]$ es 1100 Hz. mientras que para el compuesto dinuclear $[Pt_2Cl_4(PMe_2Ph)_2]$ es de 3900 Hz.(76).

En los compuestos de platino con una misma fosfina y diferentes grados de oxidación se encuentran los siguientes valores:

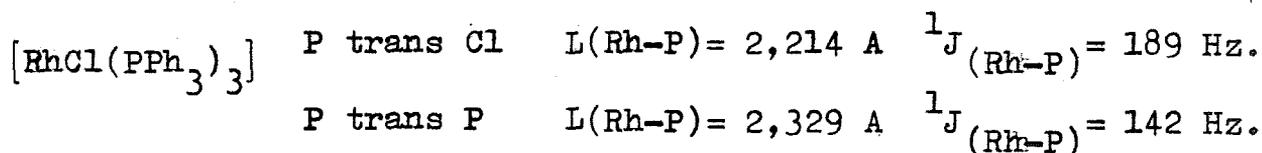
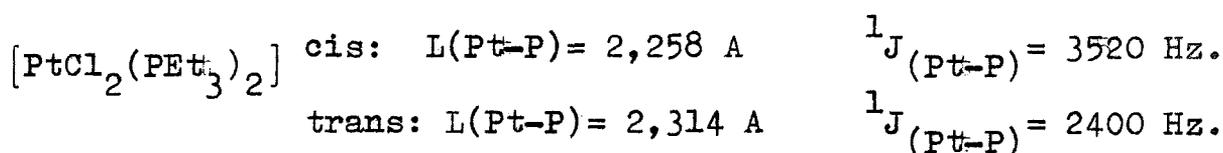


Esta diferencia de valores en la $^1J_{(Pt-P)}$ para compuestos con diferentes grados de oxidación, no tiene actualmente una clara justificación; no obstante, se tiende a relacionar la principalmente con el 'caracter s' del enlace. En el caso de los compuestos $trans-[PtCl_2(PEt_3)_2]$ ($l_{Pt-P} = 2,298 \text{ \AA}$) y $trans-[PtCl_4(PEt_3)_2]$ ($l_{Pt-P} = 2,393 \text{ \AA}$), se justifica la varia

ción de los valores de ${}^1J_{(\text{Pt-P})}$ considerando solamente el "carácter s" del orbital del metal (d^2sp^2 ~25%, d^2sp^3 ~16,6%); lo que puede indicar un descenso en el valor de la constante de acoplamiento de alrededor del 50%, que es aproximadamente lo que se observa (77). Aunque cualitativamente puede utilizarse, este tipo de argumento no está siempre de acuerdo con los resultados obtenidos, ya que por ejemplo, el compuesto tetraédrico $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ tiene ${}^1J_{(\text{Pt-P})} = 3740$ Hz. y el plano cuadrado $[\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{2+}$ posee ${}^1J_{(\text{Pt-P})} = 2342$ Hz., si bien en ambos casos el metal posee un 25% de carácter s. (78).

La naturaleza de los otros ligandos presentes en el complejo, produce notables variaciones en los valores de ${}^1J_{(\text{Pt-P})}$, en especial cuando ocupan las posiciones trans al ligando fosforado. Así se observa que ${}^1J_{(\text{Pt-P})} = 3500$ Hz. para el cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3^n)_2]$, mientras que para el isómero de configuración trans ${}^1J_{(\text{Pt-P})} = 2392$ Hz. (79). En general se cumple que la relación ${}^1J_{(\text{Pt-P trans al Cl})} : {}^1J_{(\text{Pt-P trans al P})}$ a menudo varía entre 1,3 y 1,5 (77). Análogamente, en el compuesto cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, la ${}^1J_{(\text{Pt-P})}$ es igual a 3520 Hz., mientras que la misma constante de acoplamiento para cis- $[\text{Pt}(\text{Ph}_2)(\text{PEt}_3)_2]$ es de 1705 Hz. Cuanto mayor es el efecto trans del ligando trans al átomo de fósforo, mayor es la longitud de este enlace, y menor la constante de acoplamiento Pt-P.

En general, para los complejos de Pt, W, Mo, Rh e Ir, el enlace M-P que se encuentra en trans al cloro es más corto que el que se halla en posición trans a otro fósforo, y estas distintas longitudes de enlace se reflejan en los valores de $^1J_{(M-P)}$. Un ejemplo típico es el caso de cis y trans $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ y $[RhCl(PPh_3)_3]$ (80)(81):

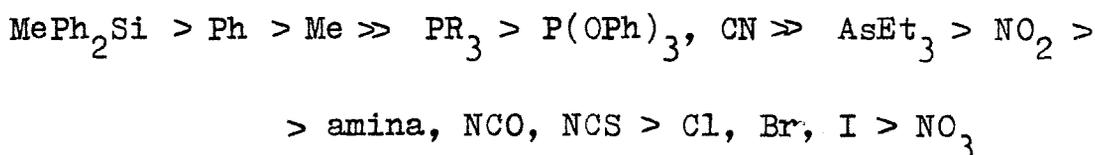


Como se observa, en ambos casos la $^1J_{(M-P)}$ de mayor valor corresponde al enlace más corto, lo que se puede correlacionar con un mayor carácter s del orbital metálico involucrado.

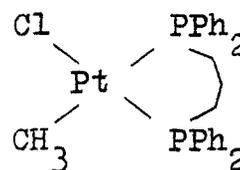
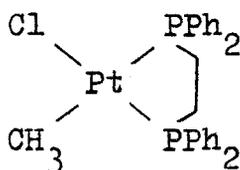
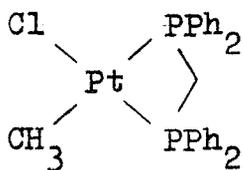
Análogamente, al estudiar el compuesto cis- $[PtClMe(PMe_3)_2]$ se observó que el fósforo que se encuentra trans al átomo de cloro posee un valor de $^1J_{(Pt-P)} = 4179 \text{ Hz.}$, mientras que el que se encuentra en trans al Me tiene $^1J_{(Pt-P)} = 1719 \text{ Hz.}$ (82). Estos resultados muestran que ambos ligandos, Me y Cl poseen una muy diferente influencia trans, siendo en este caso el metilo quien la posee mayor.

El estudio de los valores de $^1J_{(Pt-P)}$ para diferentes series de compuestos de platino ha permitido establecer una ordenación de los ligandos según su influencia trans. Este orden presenta algunas variaciones si lo comparamos con los obtenidos mediante otros métodos (Rayos X, I.R., N.M.R. 1H) aunque en general concuerda con todos ellos (83).

El orden es el que sigue:

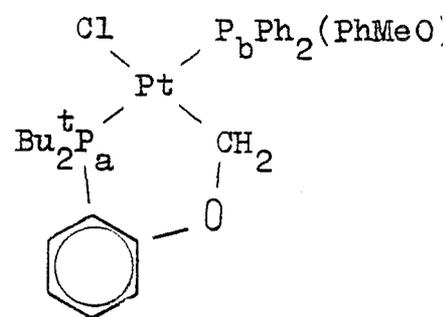
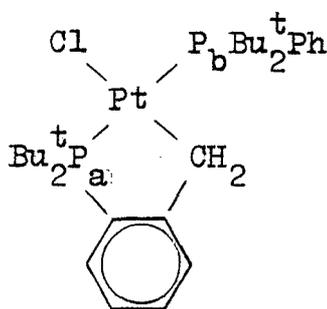
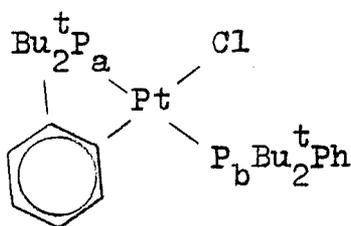


Al estudiar los espectros de R.M.N. de ^{31}P de complejos que contienen ligandos fosforados polidentados, se observan ciertas variaciones en los valores de $^1J_{(Pt-P)}$ según sea la longitud de la cadena del ligando. Los compuestos que a continuación se indican, muestran un claro ejemplo de la influencia que ejerce el tipo de ligando quelato sobre el valor de la constante de acoplamiento $^1J_{(Pt-P)}$:



$^1J_{(Pt-P)}$ Hz.

trans Cl:	3078	3618	3420
trans Me:	1434	1794	1790



$${}^1J_{(\text{Pt}-\text{P}_a)} = 2222$$

$$3262$$

$$3178$$

$${}^1J_{(\text{Pt}-\text{P}_b)} = 2912$$

$$2755$$

$$3177$$

Como se puede observar, en ambas series la cadena que posee cuatro átomos es la que provoca una constante de acoplamiento mayor, quizá debido a la conocida estabilidad del ciclo de cinco átomos; además, se observa también la distinta influencia trans que poseen los ligandos Cl y CH₃, lo cual se refleja en los valores obtenidos para las ${}^1J_{(\text{Pt}-\text{P})}$.

Cabe señalar también que la naturaleza de los restantes ligandos coordinados influye en los valores de las constantes, como se puede comprobar en la segunda serie de compuestos. En ella a pesar de que los dos fósforos se encuentran siempre en trans uno respecto al otro, al cambiar el ligando que está en trans al cloro, las variaciones en los valores de ${}^1J_{(\text{Pt}-\text{P})}$ son muy grandes, del orden de 1000 Hz.

A diferencia de otros núcleos como el ^1H , el desplazamiento químico que se observa normalmente en el caso del ^{31}P es muy grande, generalmente mayor que 200 ppm.

Este desplazamiento depende en general de las contribuciones paramagnética y diamagnética del núcleo de fósforo así como a las debidas a los efectos del campo eléctrico, anisotropía del enlace, disolventes, temperatura, etc.

Hasta ahora no se dispone de un modelo que explique claramente la importancia relativa de cada contribución para el caso de compuestos con fosfinas. Este hecho, en conjunción con los precarios cálculos que se han descrito dentro de este área, ha obligado a la formación de una "teoría" basada exclusivamente en hechos empíricos. No obstante, hasta ahora, esta aproximación empírica ha sido apoyada por estudios de estructuras mediante Rayos X. Van Wazer y colaboradores (84), tras el estudio de un buen número de compuestos llega a la conclusión de que el ángulo C-P-C de las fosfinas es el mayor parámetro que afecta al desplazamiento del ^{31}P . Aunque esta teoría fue descrita en 1966, un estudio posterior de Rayos X sobre fosfato derivados, confirmó la existencia de una relación

directa entre el ángulo O-P-O y el desplazamiento químico (85).

En general se observa que al aumentar el volumen de los grupos enlazados a la fosfina, el ángulo C-P-C se abre y el desplazamiento químico se mueve hacia campos más bajos:

<u>Compuesto</u>	<u>ángulo cónico</u>	<u>^{31}P (δ) ppm.</u>
PH_3	87	240
PMe_3	118	62
PEt_3	132	20,1
PPh_3	145	6,0
PPr_3^i	160	-20,0
PBu_3^t	182	-63,3

(H_3PO_4 $\delta = 0$; $\delta > 0$ campos altos)

En un intento de relacionar estos valores y usando la aproximación de que el carácter s decrece cuando el ángulo se abre, se asocia un desplazamiento a campos más altos a medida que aumenta el carácter s del par solitario, como lo demuestra el que la PBu_3^t sea el compuesto cuyo desplazamiento sea mayor a campos bajos.

El cambio en el desplazamiento químico que se produce en los ligandos libres por efecto de la complejación se puede asociar al cambio de la abertura del ángulo C-P-C y a su vez al cambio en el carácter s que experimenta el par solitario al coordinarse. Cabe señalar que existe una cierta linealidad entre el corrimiento del desplazamiento químico debido a la coordinación del ligando: $\Delta\delta$ (δ complejo - δ fosfina libre) y la posición de resonancia de la fosfina libre, como lo demuestran las correlaciones observadas por B.L. Shaw para compuestos de Pd y Pt entre otros (86).

Sin embargo estas consideraciones no son absolutas, ya que el resto de ligandos que rodean al metal, así como el mismo metal pueden causar contribuciones que en algunos casos sobrepasen a la debida al carácter s del enlace. Por ejemplo, si consideramos los compuestos plano cuadrado cis y trans $[MCl_2(PR_3)_2]$, se observa que $\delta^{31}P_{cis}$ aparece a campos más bajos que $\delta^{31}P_{trans}$, del orden de 9 a 11 ppm. para M= Pd, mientras que para M= Pt ocurre lo contrario, $\delta^{31}P_{trans} > \delta^{31}P_{cis}$.

Realmente, las distancias de enlace para estos dos tipos de complejos son similares, por lo que la hipótesis de efectos estéreos no se puede considerar como el punto clave para justificar estas diferencias en los desplazamientos químicos.

Todo ello hace pensar que tanto los factores estéreos y electrónicos de las fosfinas, como la naturaleza de los ligandos presentes en el complejo, así como también la naturaleza y posición del metal en la tabla periódica, afectan a la frecuencia de resonancia de los átomos de fósforo, por lo que se hace muy difícil establecer unas normas que expliquen con éxito todas las observaciones realizadas.

Compuestos con PPh_3 .

El estudio de los espectros de R.M.N. de ^{31}P de compuestos de Pt(II) que contienen grupos trifenilfosfina ha sido desarrollado principalmente por Eaborn y Pidcock, los cuales han hecho uso de esta técnica en el seguimiento de reacciones de sustitución, en compuestos de Pt(II), tanto en su forma cuantitativa (% de compuesto sustituido) como cualitativa (tipo de sustancias sintetizadas, reconocimiento de isómeros, etc.).

Era de esperar, pues, que los espectros de R.M.N. de ^{31}P de los nuevos compuestos que se describen en este trabajo, aportasen información sobre su configuración.

El tipo de espectros esperado para los compuestos $\text{cis-}[\text{PtXX}'(\text{PPh}_3)_2]$ consiste en dos grupos de señales debidas a la existencia de dos fósforos no equivalentes. Cada uno de estos fósforos, se acopla con el ^{195}Pt (33,7 %, $I = 1/2$), por lo que la señal de cada fósforo viene acompañada de dos satélites, apareciendo entonces en el espectro dos triplete, con intensidades relativas 1:4:1. En realidad, el espectro esperado presentaría todas las señales en forma de dobletes ya que se debería considerar el acoplamiento fósforo-fósforo, pero en este tipo de compuestos la $^2J_{(\text{P-Pt-P})}$ posee un valor muy pequeño y generalmente no se puede resolver.

Los compuestos $\text{trans-}[\text{PtXX}'(\text{PPh}_3)_2]$, en cambio, tienen los dos átomos de fósforo equivalentes, por lo que es de esperar un triplete de intensidades relativas 1:4:1 debido a la señal del fósforo acoplada con el ^{195}Pt .

Eaborn y colaboradores obtienen para este tipo de compuestos, unos valores de $^1J_{(\text{Pt-P})}$ que oscilan entre los 4500 y 1500 Hz., dependiendo de la configuración del complejo. Así, para $\text{cis-}[\text{PtClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ observan una $^1J_{(\text{Pt-P})} = 4500$ Hz. para el fósforo

que se encuentra trans al cloro, mientras que para el fósforo en trans al fenilo es sólo de 1560 Hz. Esta dependencia del valor de $^1J_{(Pt-P)}$ con respecto al ligando en trans está de acuerdo con los valores encontrados para $^1J_{(Pt-P)}$ para cis- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$, que es de 3679 Hz, mientras que para cis- $[PtPh_2(PPh_3)_2]$ es de 1763 Hz. Este tipo de correlaciones se observa también para otros complejos, como por ejemplo:

	<u>P trans Cl</u>	<u>P trans arilo (Hz)</u>
cis- $[PtClPh(PEt_3)_2]$	4138	1577
cis- $[PtClMe(PEt_3)_2]$	4180	1720
cis- $[PtCl(p-C_6H_4MeO)(PPh_3)_2]$	4166	1670
cis- $[PtCl(p-C_6H_4Me)(PPh_3)_2]$	4521	1548

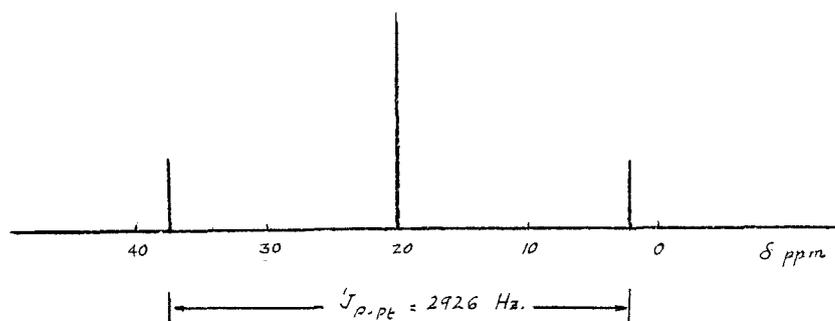
Para el caso de compuestos que posean una geometría trans, la $^1J_{(Pt-P)}$ tiene un valor de unos 3000 Hz. variando en ± 200 Hz. Ello depende casi exclusivamente de la naturaleza de los ligandos que restan en el complejo, ya que en este caso, los dos átomos de fósforo se encuentran en posición trans uno respecto al otro, por lo que la capacidad de " efecto trans " que pueden poseer el resto de ligandos no afecta en este tipo de geometría.

Cabe destacar que, en general, se observa un decrecimiento en la influencia trans del grupo arílico al aumentar el carácter inductivo de los sustituyentes, ya que la magnitud de la componente s del enlace Pt-P aumenta al decrecer la densidad electrónica sobre el carbono enlazado al átomo en trans al ligando fosforado. Como ejemplo en el que se observa claramente este hecho podemos citar el complejo cis- $[\text{Pt}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$. El efecto que producen los dos grupos CF_3 incluso es aditivo ya que $^1J_{(\text{Pt-P})}$ para cis- $[\text{PtPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ es 1763 Hz.; $^1J_{(\text{Pt-P})}$ de cis- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ es 1826 y para cis- $[\text{Pt}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ vale 1887 Hz. Como se puede apreciar, el valor de $^1J_{(\text{Pt-P})}$ aumenta 63 Hz. al sustituir un H por un grupo trifluorometilo, y una segunda sustitución incrementa el valor de la constante en una magnitud del mismo orden, 61 Hz. (8b).

Los espectros de R.M.N. de ^{31}P que se comentan a continuación se han realizado en deuterocloroformo, a un campo de 80 MHz. y usando H_3PO_4 como referencia interna. Los valores positivos de los desplazamientos químicos corresponden a frecuencias situadas a campos más bajos que el de la referencia.

Espectro R.M.N. ^{31}P de trans-[PtCl(2,3,5,6-C₆HCl₄)(PPh₃)₂]

El espectro de resonancia de ^{31}P que se muestra en la figura perteneciente al compuesto trans-[PtCl(2,3,5,6-C₆HCl₄)(PPh₃)₂], presenta una señal intensa centrada a $\delta = 20,3$ ppm. acompañada por dos satélites a $\delta = 38,5$ y $2,1$ ppm. con intensidad 1:4:1.



Esta señal es debida a los fósforos que se hallan presentes en la molécula, siendo el acoplamiento que se produce con el ^{195}Pt , el causante de la existencia de las dos señales satélites.

El hecho de que exclusivamente aparezca este grupo de señales, así como el valor hallado para $^1J_{(\text{Pt}-\text{P})}$ igual a 2926 Hz., demuestra que los dos fósforos son equivalentes, por lo que la configuración de la molécula ha de ser de tipo trans.

Los valores hallados tanto para la $^1J_{(\text{Pt}-\text{P})}$ como para el desplazamiento químico están de acuerdo con los obtenidos por

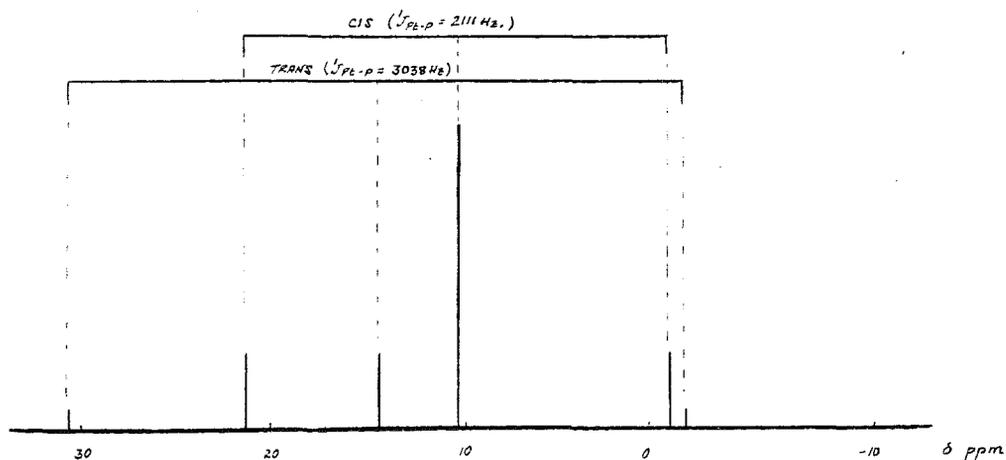
Eaborn y colaboradores para compuestos semejantes:

	$^1J_{(Pt-P)}$ Hz.	ppm.
trans-[PtCl(3-C ₆ H ₄ Cl)(PPh ₃) ₂]	3084	24,4
trans-[PtCl(4-C ₆ H ₄ Cl)(PPh ₃) ₂]	3093	23,6
trans-[PtCl(C ₆ H ₅)(PPh ₃) ₂]	3157	24,4

Cabe señalar que esta asignación de la configuración de estos compuestos concuerda con la que se había propuesto anteriormente, obtenida mediante los estudios efectuados sobre sus espectros infrarrojos.

Espectro R.M.N. ^{31}P de [Pt(2,3,4,5-C₆HCl₄)₂(PPh₃)₂]

La figura adjunta muestra el espectro R.M.N. ^{31}P del compuesto [Pt(2,3,4,5-C₆HCl₄)₂(PPh₃)₂].



En él se observan un conjunto de señales que se pueden asociar a dos tripletes de intensidades relativas 1:4:1, centrados a 11,2 y 14,9 ppm. respectivamente.

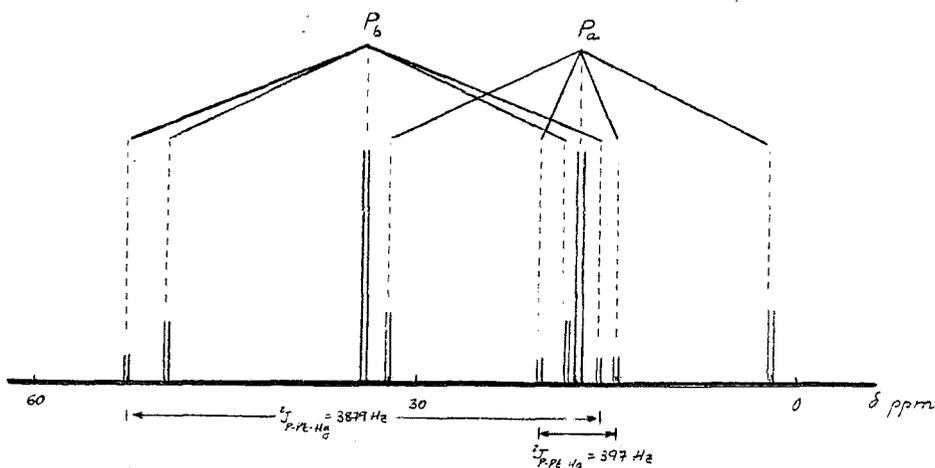
Ya que en ambos casos los dos fósforos son equivalentes, tanto si el compuesto es cis o trans cabe esperar un sólo grupo de señales consistente en un triplete, a causa del acoplamiento de los dos fósforos con el núcleo activo ^{195}Pt , si bien con diferente valor de desplazamiento químico. La aparición de dos tripletes en el espectro, muestra la existencia de los dos isómeros, los cuales han de presentar valores diferentes del desplazamiento químico y también de $^1J_{(\text{Pt-P})}$, como así se puede comprobar. En el triplete centrado a 11,2 ppm. se observa una $^1J_{(\text{Pt-P})}$ de 2111 Hz., mientras que el valor de esta constante de acoplamiento es de 3038 Hz. para el triplete centrado a 14,9 ppm.

Teniendo en cuenta que en la configuración cis los dos átomos de fósforo poseen en trans a un grupo arilo policlorado de mayor influencia trans que la PPh_3 , se puede asignar el menor valor obtenido de $^1J_{(\text{Pt-P})}$ al isómero de configuración cis, mientras que para la geometría trans $^1J_{(\text{Pt-P})}$ será 3038 Hz.

Por otra parte, comparando entre sí las intensidades debidas a los dos tripletes, se puede averiguar el tanto por ciento de cada isómero que se halla presente en la mezcla, siendo en este caso la forma mayoritaria la cis en un 85%.

Espectro R.M.N. ^{31}P de $[(\text{PPh}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt-Hg}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)]$

El espectro de R.M.N. de ^{31}P obtenido para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt-Hg}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)]$ se muestra en la figura siguiente:



A la vista del tipo de espectro que aparece, se puede descartar la posibilidad de que la configuración del compuesto sea del tipo trans, ya que esto implicaría dos fósforos

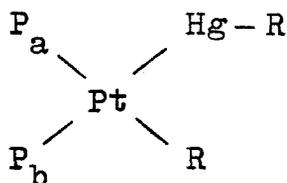
equivalentes, y por consiguiente quedaría reflejado en el espectro en forma de una sola señal, acompañada de los satélites correspondientes a causa de los posibles acoplamientos entre los fósforos y los demás núcleos activos presentes en el complejo.

El hecho de que aparezcan dos grupos de señales, indudablemente es debido a la existencia de dos fósforos no equivalentes lo que implica una estructura de tipo cis. Si analizamos más a fondo el espectro, observamos que la señal centrada a $\delta = 18,2$ ppm. viene acompañada de dos satélites a $\delta = 33,9$ y $2,6$ ppm. respectivamente. Además esta señal posee otros dos satélites de intensidades mucho más pequeñas que las anteriores, situados a $\delta = 20,0$ y $16,5$ ppm.

Por otra parte, la señal que aparece en el espectro a $\delta = 34,4$ presenta también cuatro satélites; dos de ellos a $\delta = 50,1$ y $18,6$ ppm y los otros dos a $\delta = 51,9$ y $17,0$ ppm.

La posición de estas señales conduce a unos valores de $^1J_{(Pt-P)}$ de 2555 y 2535 Hz. respectivamente, correspondientes a los satélites de mayor intensidad; la existencia de los otros dos

satélites, con intensidades más pequeñas, se puede atribuir al acoplamiento existente entre los fósforos y el núcleo ^{199}Hg (abundancia natural 16,1% $I = 1/2$). Podemos asignar entonces una configuración cis del tipo:



Queda entonces por resolver cual de las dos señales pertenece a cada átomo de fósforo: P_a , P_b . Los valores obtenidos para $^1\text{J}_{(\text{Pt-P})}$ son muy semejantes y por lo tanto no dan la suficiente información como para asignar a cual de los átomos de fósforo se debe cada uno. No obstante, los valores que se encuentran para $^2\text{J}_{(\text{P-Pt-Hg})}$ son muy diferentes: 285 y 2833 Hz.

Dado que para el compuesto $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO-DMT})\text{ClIr-HgCl}]$ (87) se han encontrado valores de $^2\text{J}_{(\text{P-Ir-Hg})}$ de 397 y 3879 Hz. y se ha asignado el mayor valor al fósforo que se encuentra en trans al átomo de mercurio, cabe pensar que el menor valor de la $^2\text{J}_{(\text{P-Pt-Hg})}$ en nuestro compuesto corresponderá al fósforo que se encuentra en cis al enlace Pt-Hg, es decir al P_a , mientras que $^2\text{J}_{(\text{P}_b\text{-Pt-Hg})}$ será 2833 Hz.

* DMT = $\text{CH}_3\text{N}_3\text{CH}_3$

En los compuestos $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnPh}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnPh}_3)_2(\text{PETt}_3)_2]$ se han encontrado unos valores de ${}^2J_{(\text{P-Pt-Sn})} = 190$ y 171 Hz. respectivamente, y en el compuesto $[\text{Pt}(\text{SnMe}_3)_2(\text{dpe})]$, ${}^2J_{(\text{P}_{\text{cis}}-\text{Pt-Sn})}$ es igual a 143 Hz. y ${}^2J_{(\text{P}_{\text{trans}}-\text{Pt-Sn})}$ vale 1554 Hz., de acuerdo con la tendencia general de que las constantes de acoplamiento ${}^2J_{(\text{P}_{\text{trans}}-\text{Pt-M})}$ son mayores a las ${}^2J_{(\text{P}_{\text{cis}}-\text{Pt-M})}$.

Cabe señalar que todas las señales que se observan en el espectro de la figura se presentan en forma de doblete, debido al acoplamiento que existe entre los dos fósforos no equivalentes, siendo ${}^2J_{(\text{P-Pt-P})}$ igual a 16 Hz., valor que es característico para los compuestos del tipo cis-bisfosfina (88).

Indice de Figuras

Figura nº

- (1) Espectro R.M.N. de ^1H de $[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$.
- (2-9) Espectros I.R. de los compuestos tipo trans-
 $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.
- (10-12) Espectros I.R. (en Nujol; zona $700\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) de los
 compuestos tipo trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.
- (13-20) Espectros U.V. de los compuestos tipo trans-
 $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.
- (21-39) Espectros I.R. de los compuestos tipo $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$
 y $[\text{PtRL}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$.
- (40-41) Espectros R.M.N. de ^1H de los compuestos tipo
 $[\text{PtRL}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$.
- (42-50) Espectros I.R. de los compuestos tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-}$
 $\text{-HgR}]$ y $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-HgR}]$.
- (51-56) Espectros Raman (zona $250\text{-}150\text{ cm}^{-1}$) de los compues-
 tos tipo $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$.
- (57-60) Espectros Raman de los compuestos tipo trans-
 $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$.
- (61-64) Espectros I.R. de los compuestos tipo $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

- (65) Espectro R.M.N. de ^1H de $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$.
- (66) Espectro R.M.N. de ^{31}P de $\text{cis-}[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$
 $\text{R} = 2,3,4,6 - \text{C}_6\text{HCl}_4$.
- (67) Espectro R.M.N. de ^{31}P de $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,3,5,6 - \text{C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.
- (68) Espectro R.M.N. de ^{31}P de $[\text{Pt}(2,3,4,5 - \text{C}_6\text{HCl}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

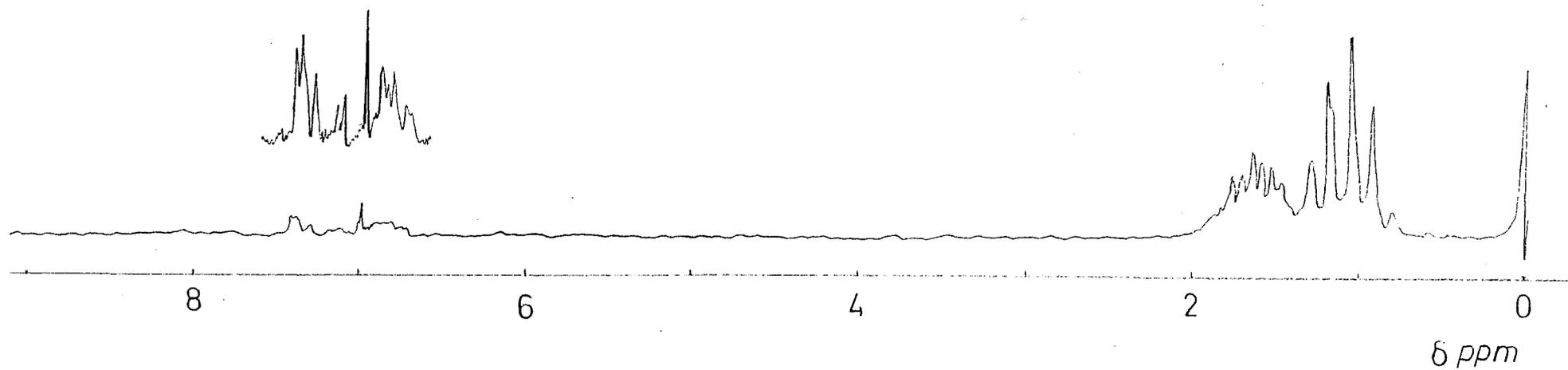


Fig. 1 R.M.N ¹H de $[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$

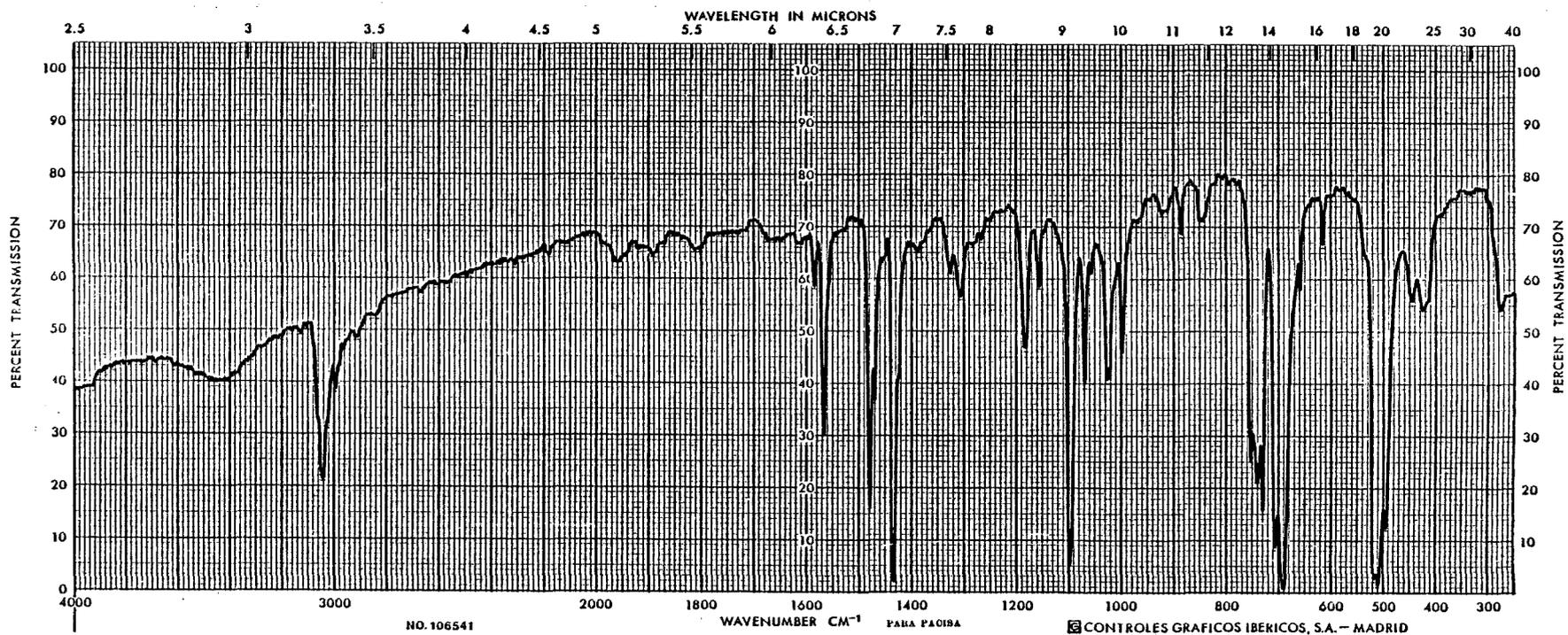


Fig. 2 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtClPh}(\text{PPh}_3)_2]$

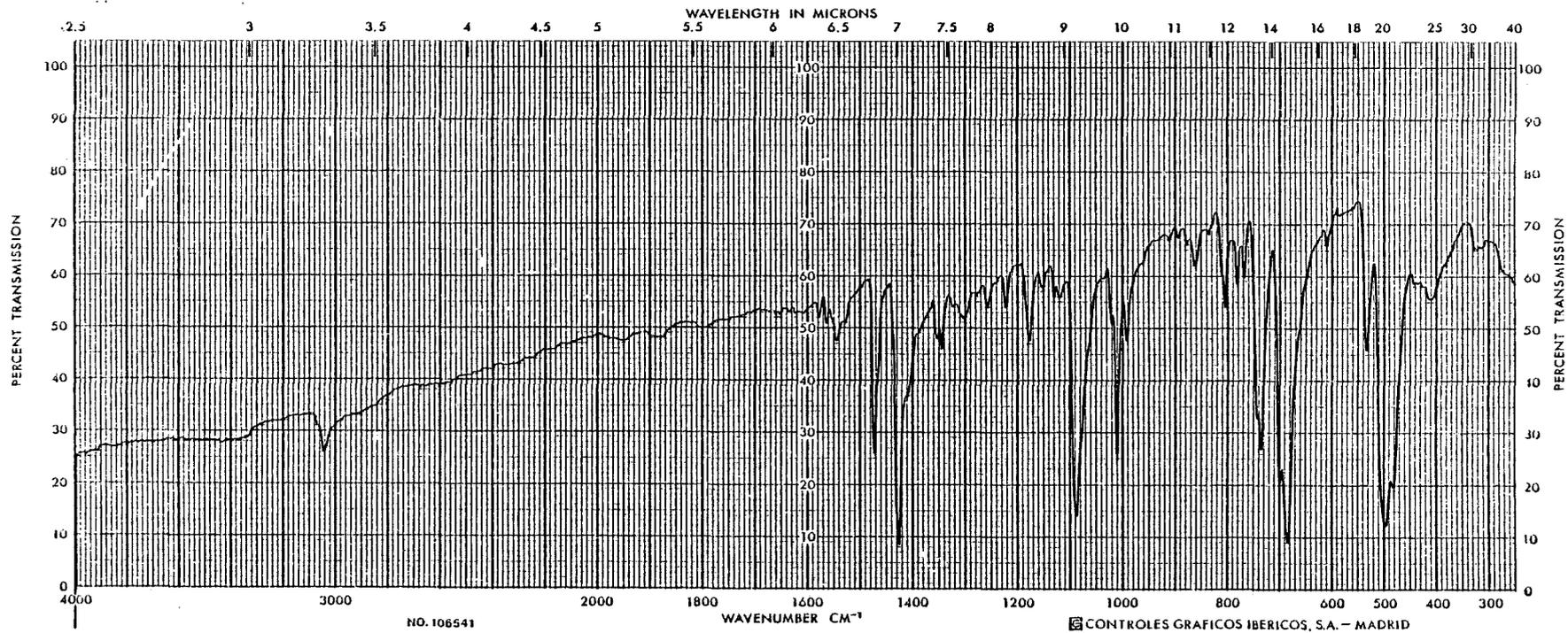


Fig 3. Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{2,5-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$

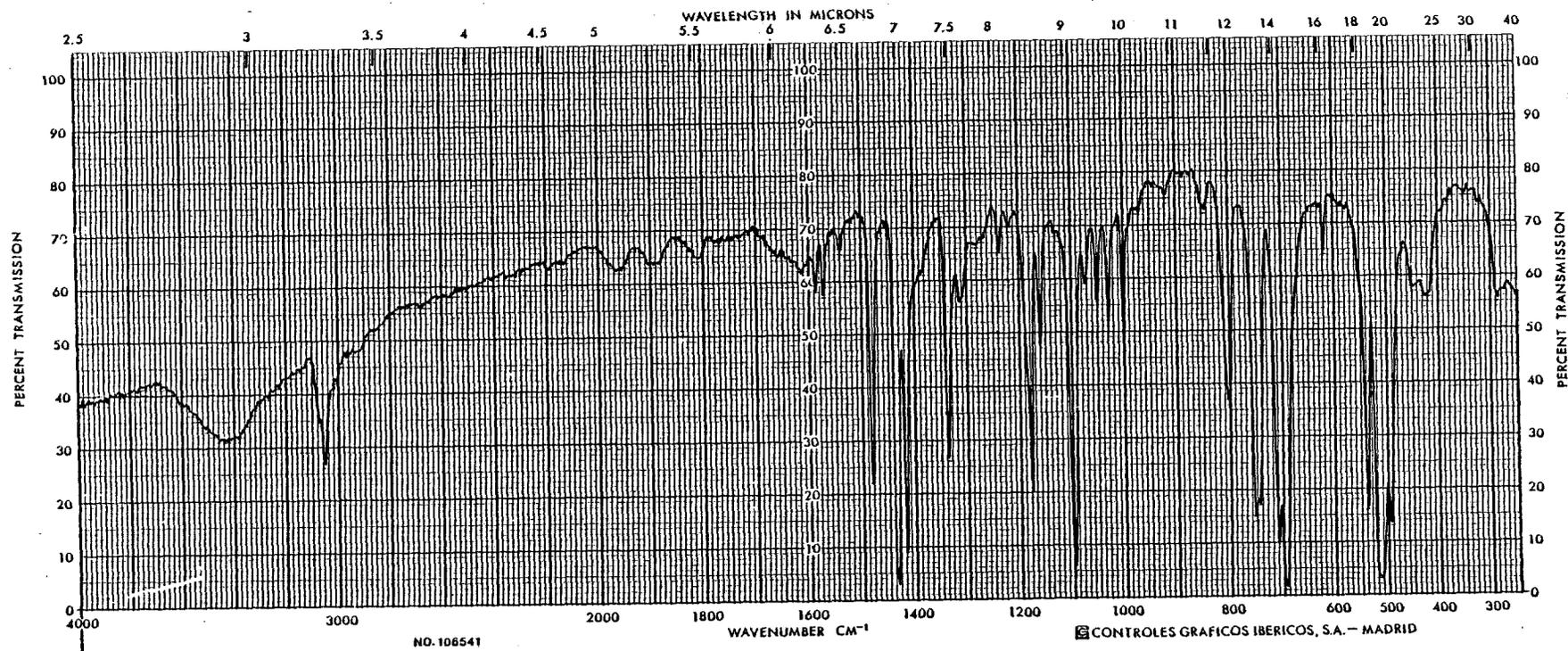


Fig. 4 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

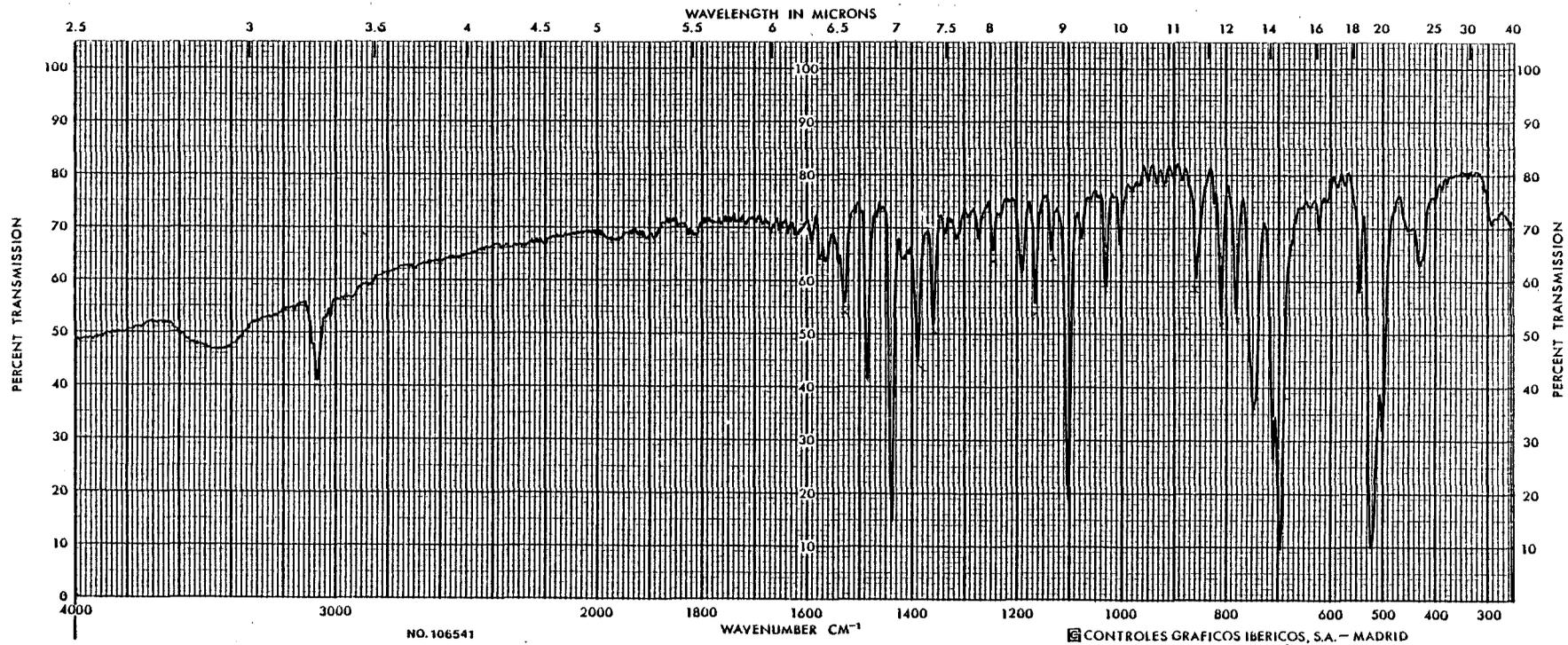


Fig. 5 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

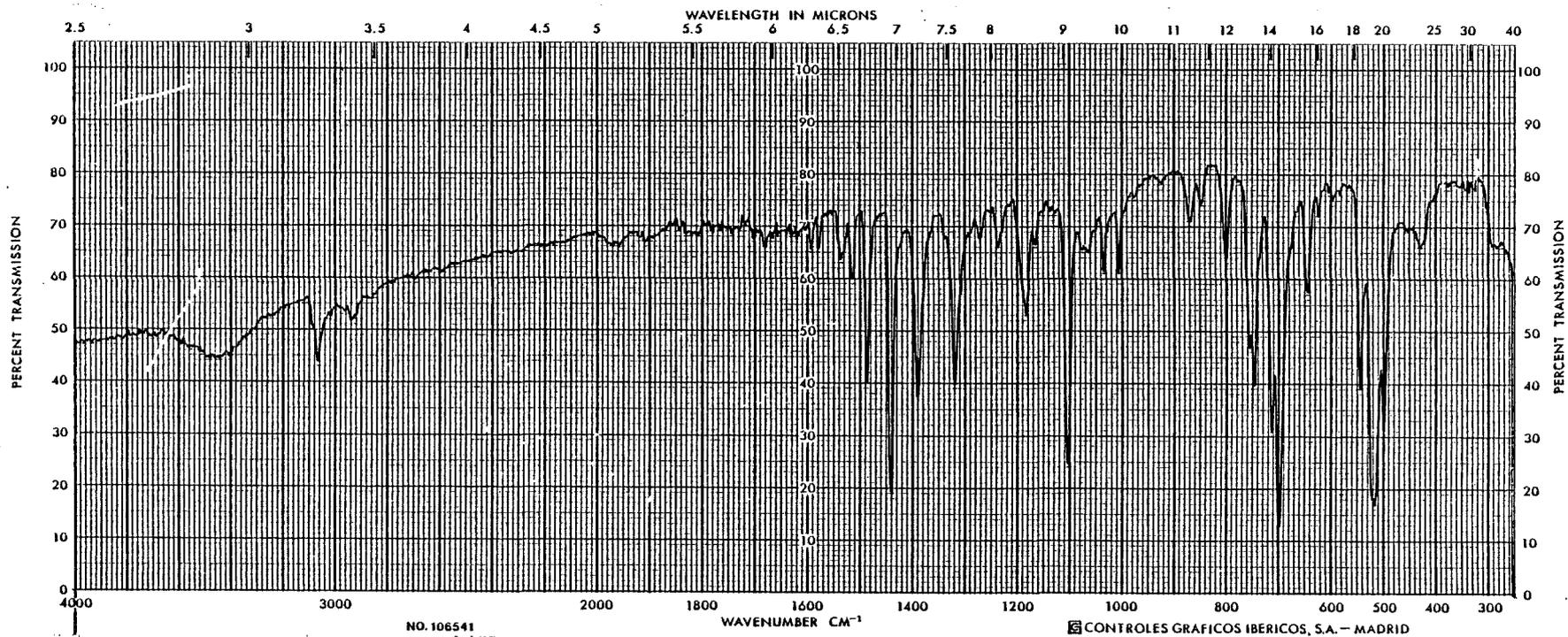


Fig. 6 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

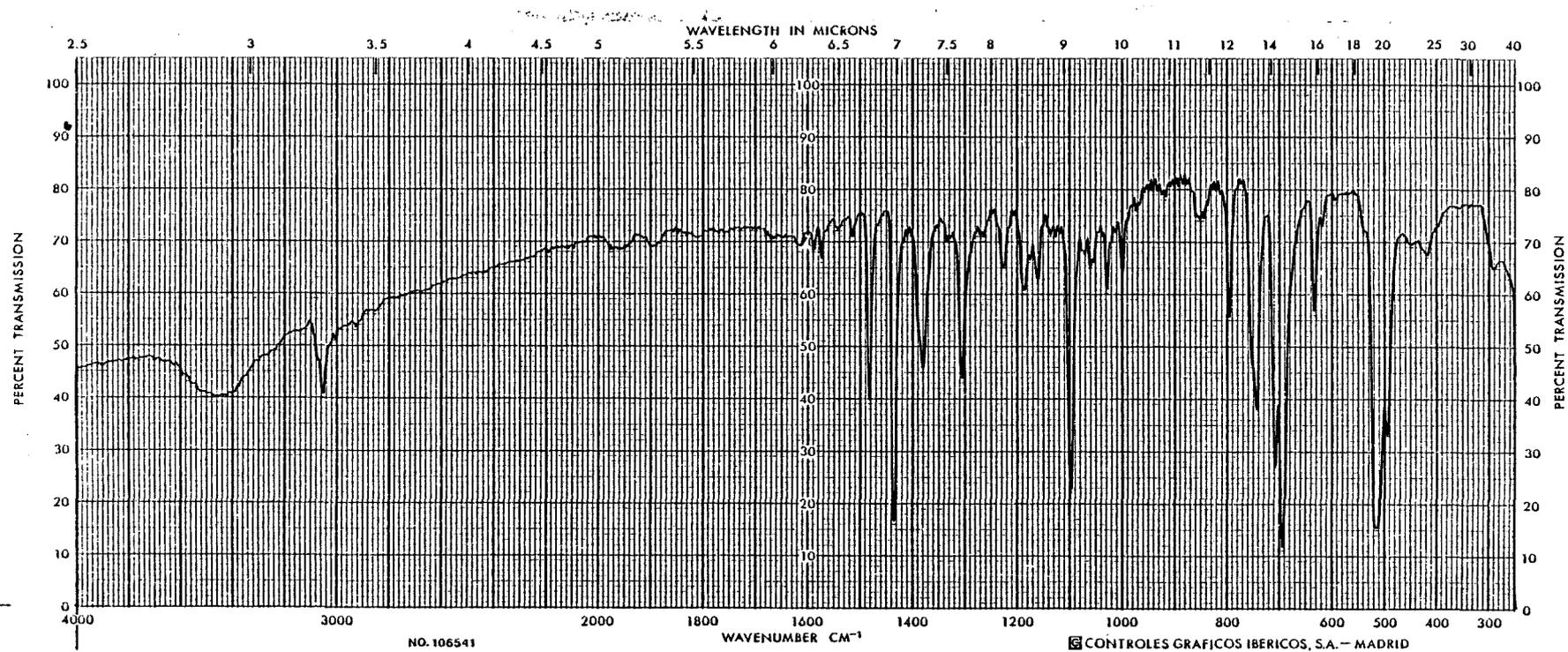


Fig. 7 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

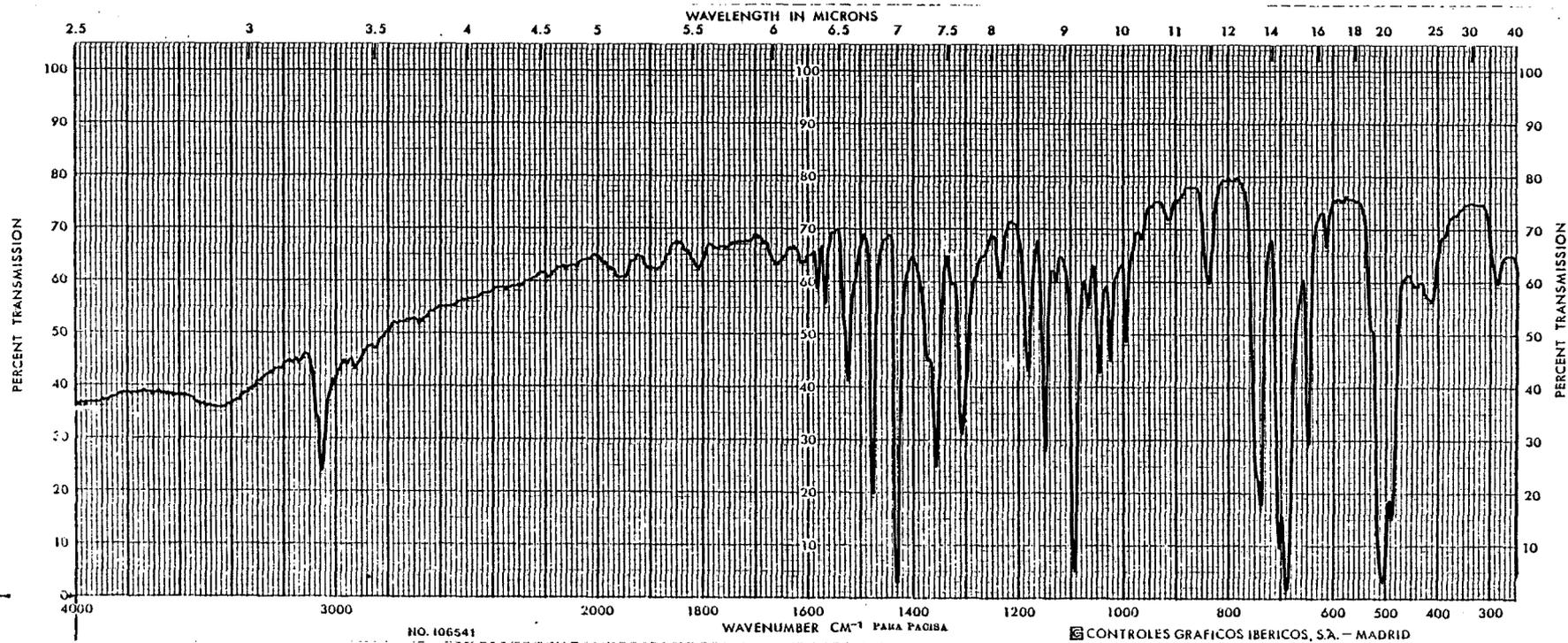


Fig. 8 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{2,3,5,6-}\text{C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

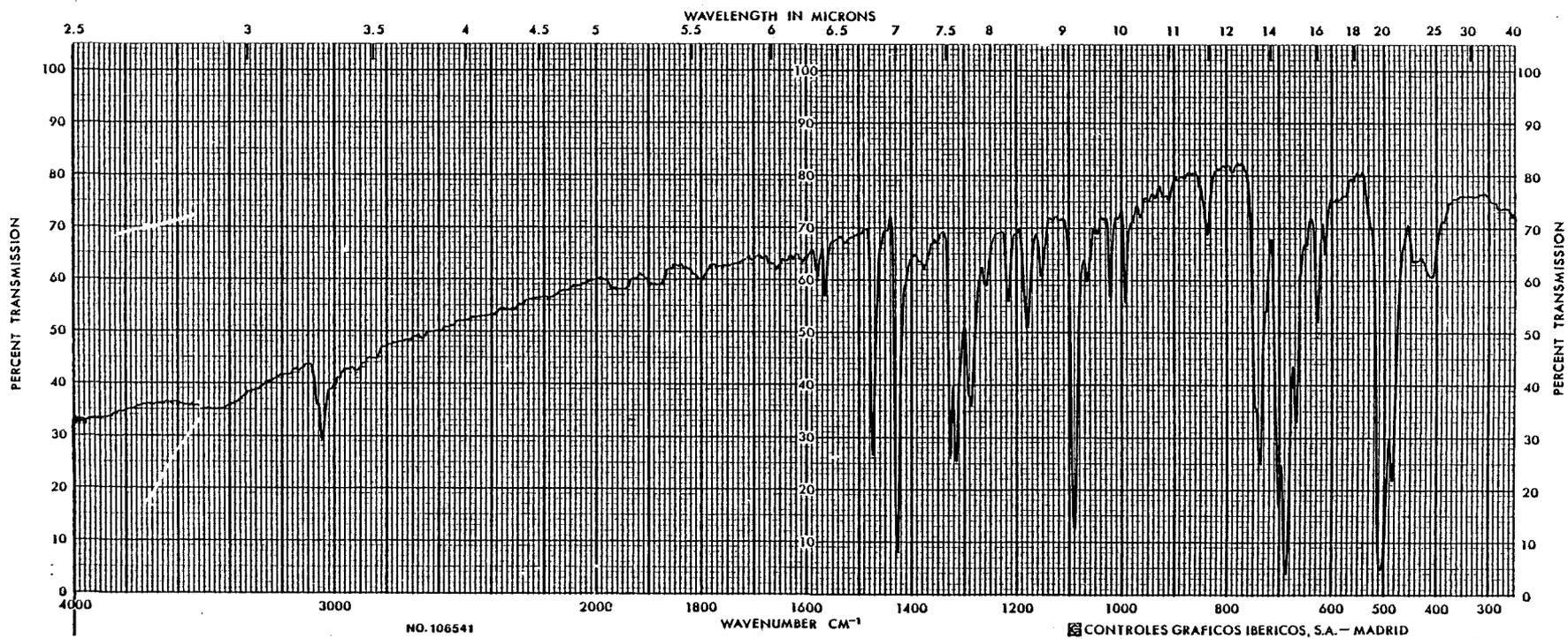
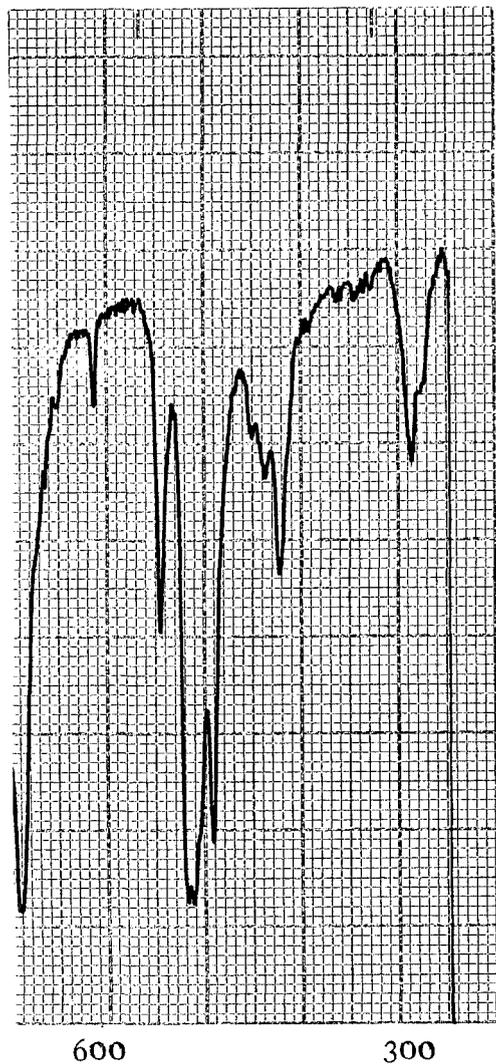
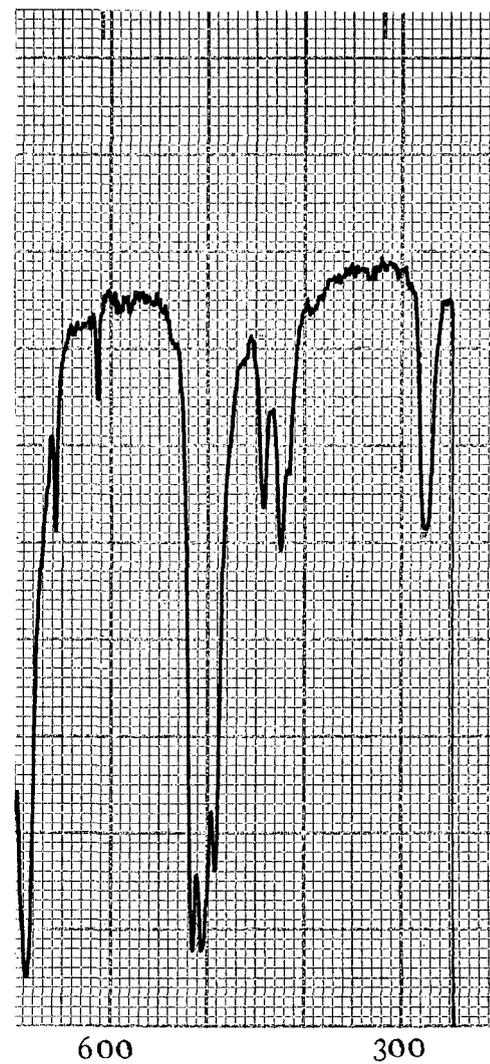


Fig. 9 Espectro I.R. de $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$



I.R. Nujol
 $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$



I.R. Nujol
 $\text{trans-}[\text{PtClPh}(\text{PPh}_3)_2]$

(cm^{-1})

Fig. 10