

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.



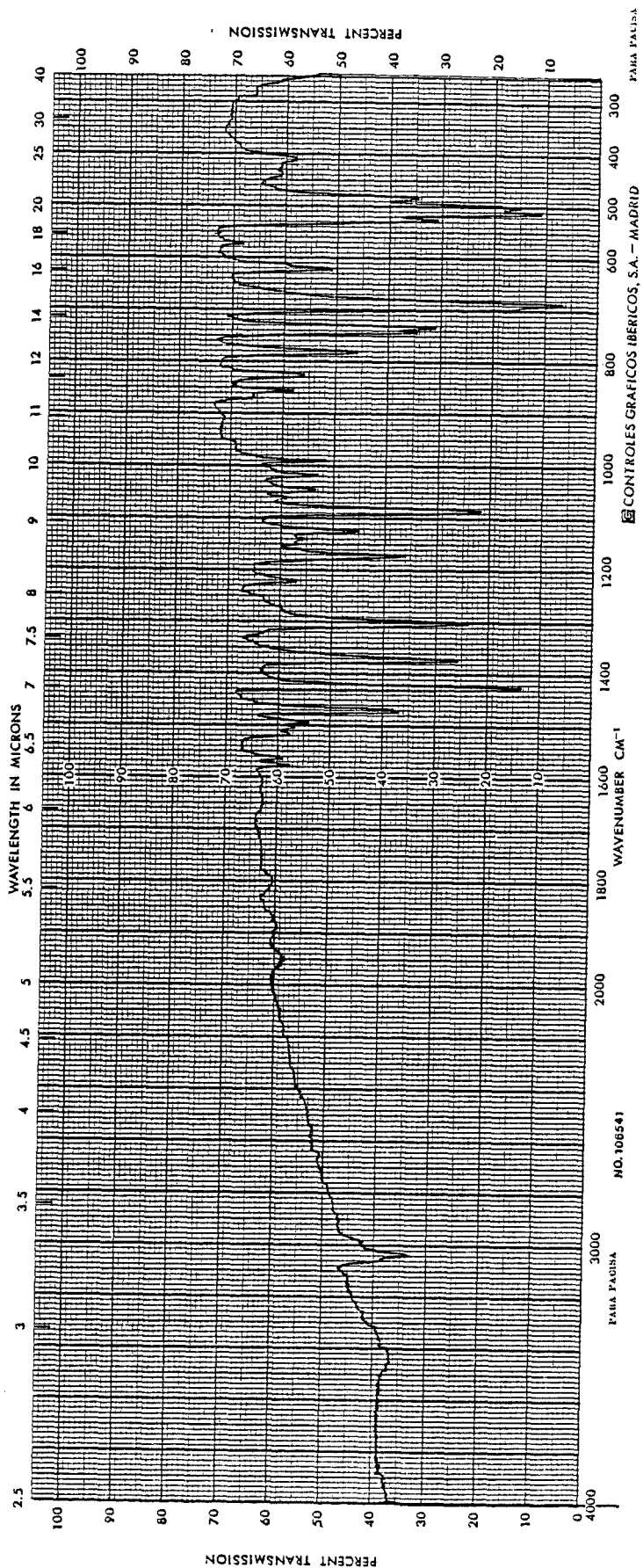


Fig. 45 I.R. de $[(\text{PPh})_3)_2(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt-Hg}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)]$

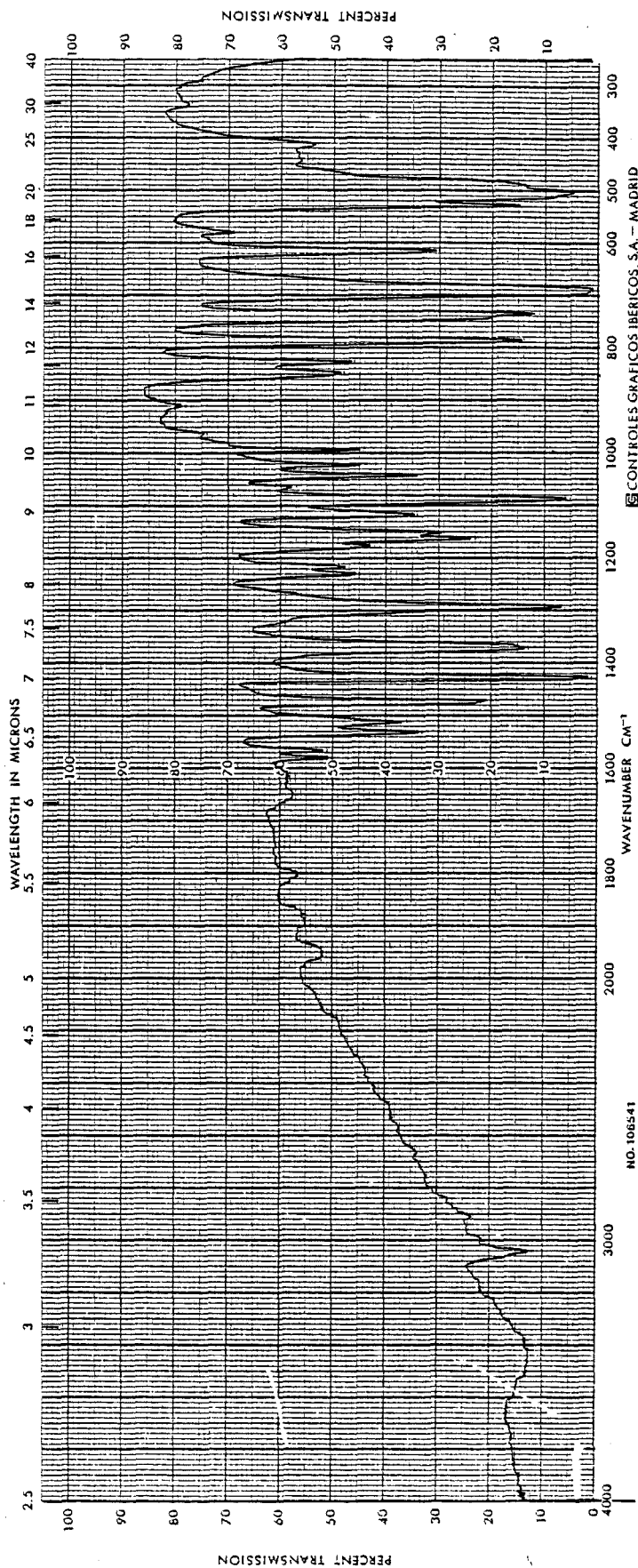


Fig. 46 I.R. de [(PPh₃)₂(2,3,4,6-C₆HCl₄)Pt-Hg(2,3,4,6-C₆HCl₄)]

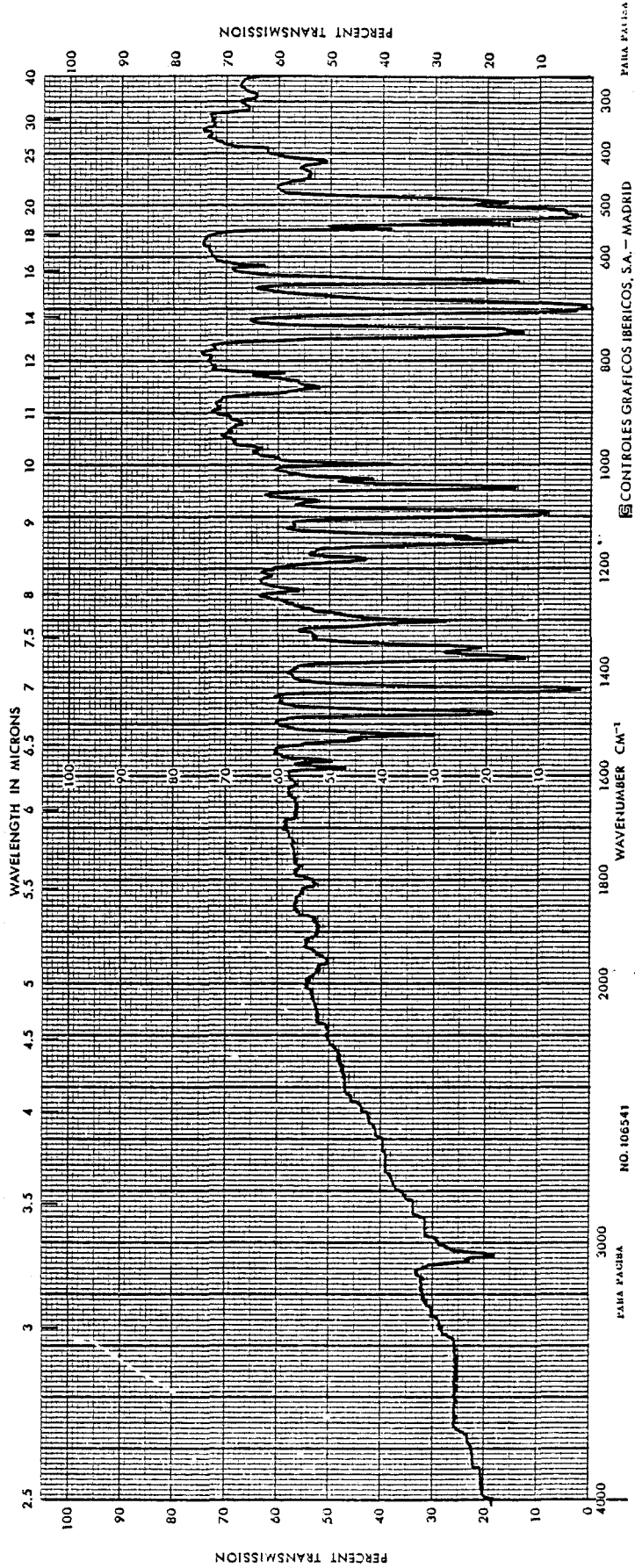


Fig. 47 I.R. de $[(\text{PPh}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)\text{Pt-Hg}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)]$

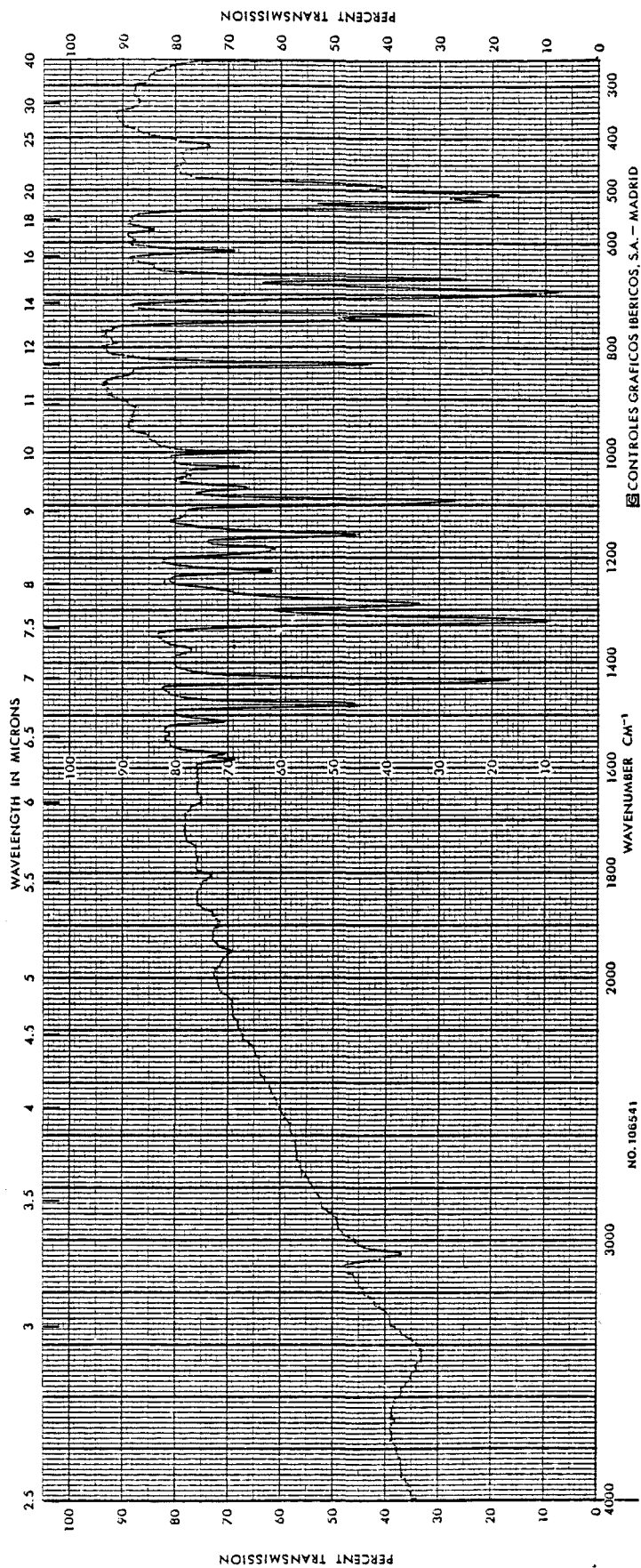


Fig. 48 I.R. de $[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pt}-\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$

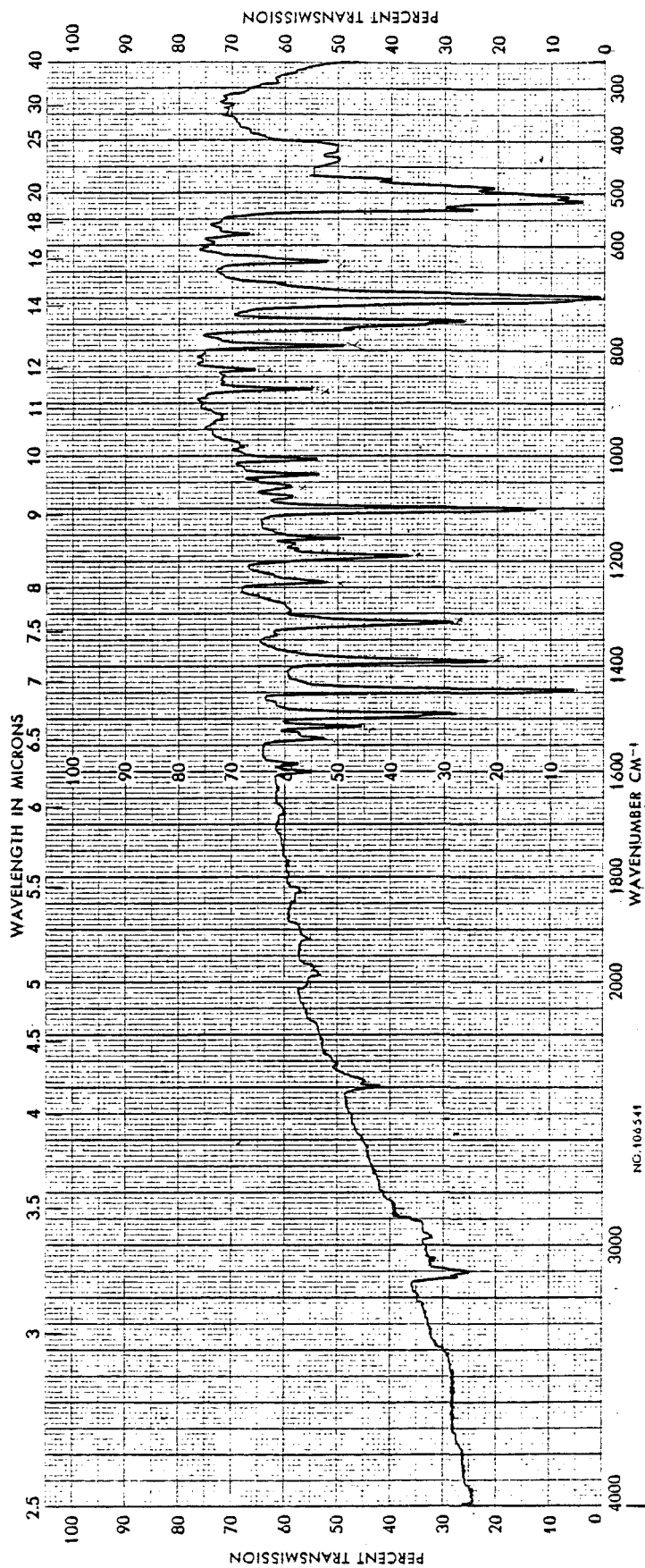


Fig. 49 I.R. de $[(\text{PPh})_3\text{Me Pt-Hg}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)]_2$

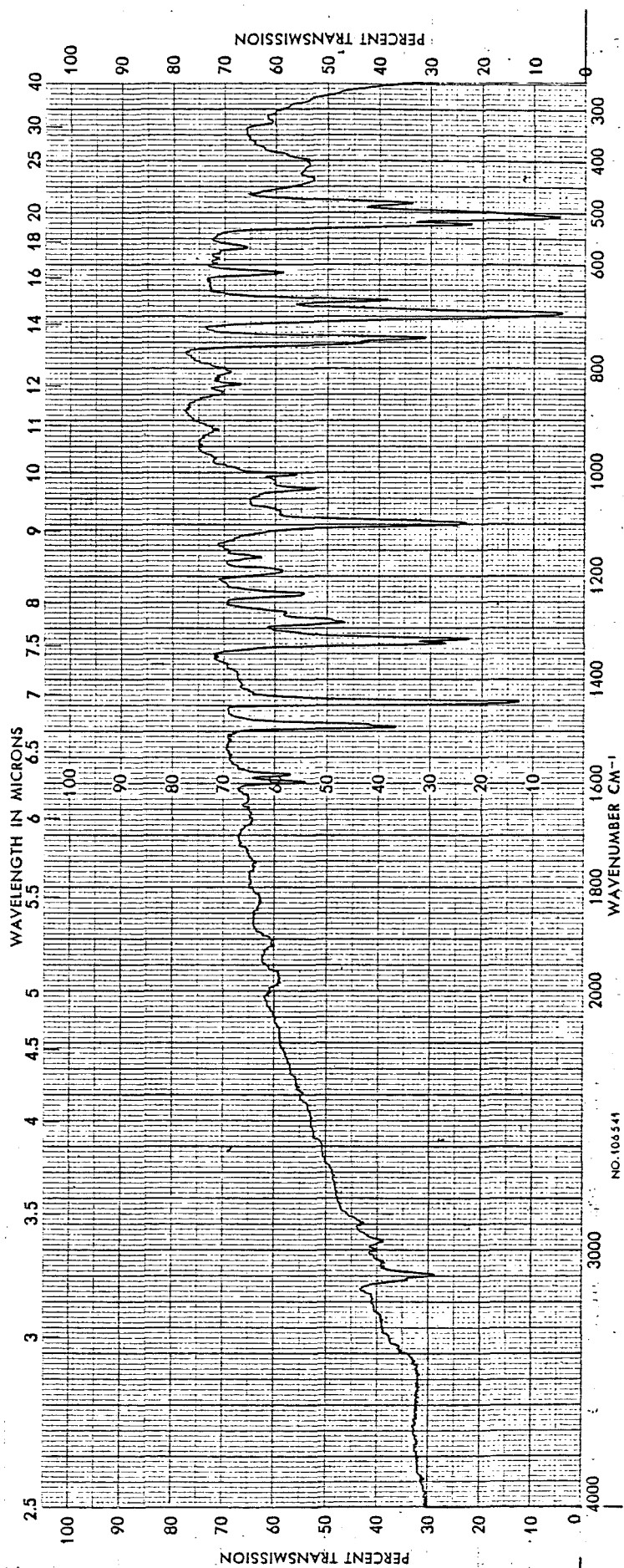
I.R. de $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$

Fig. 50

NO. 106544

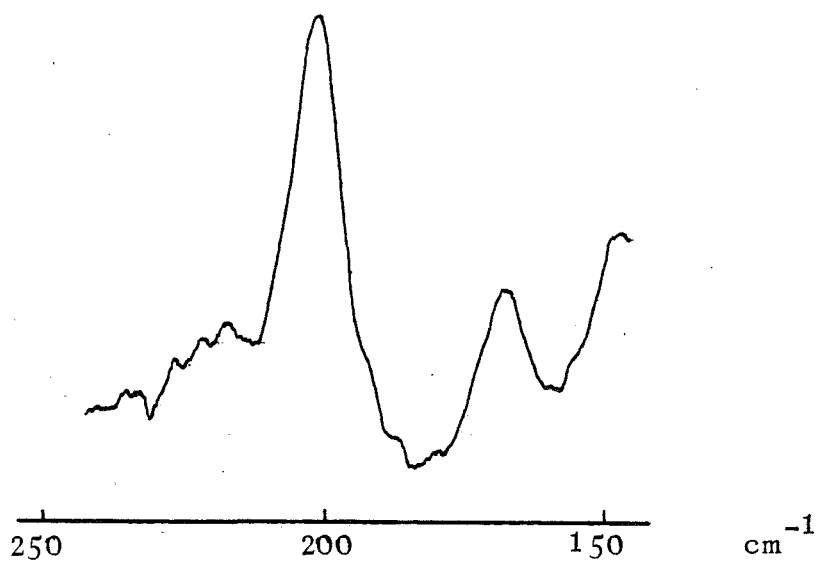


Fig. 51 Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ $\text{R} = 2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$

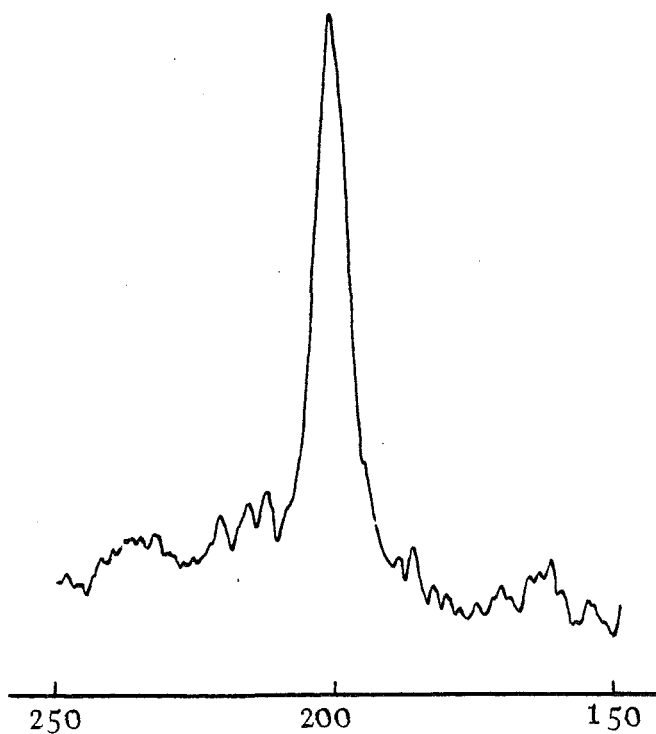


Fig. 52 Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$

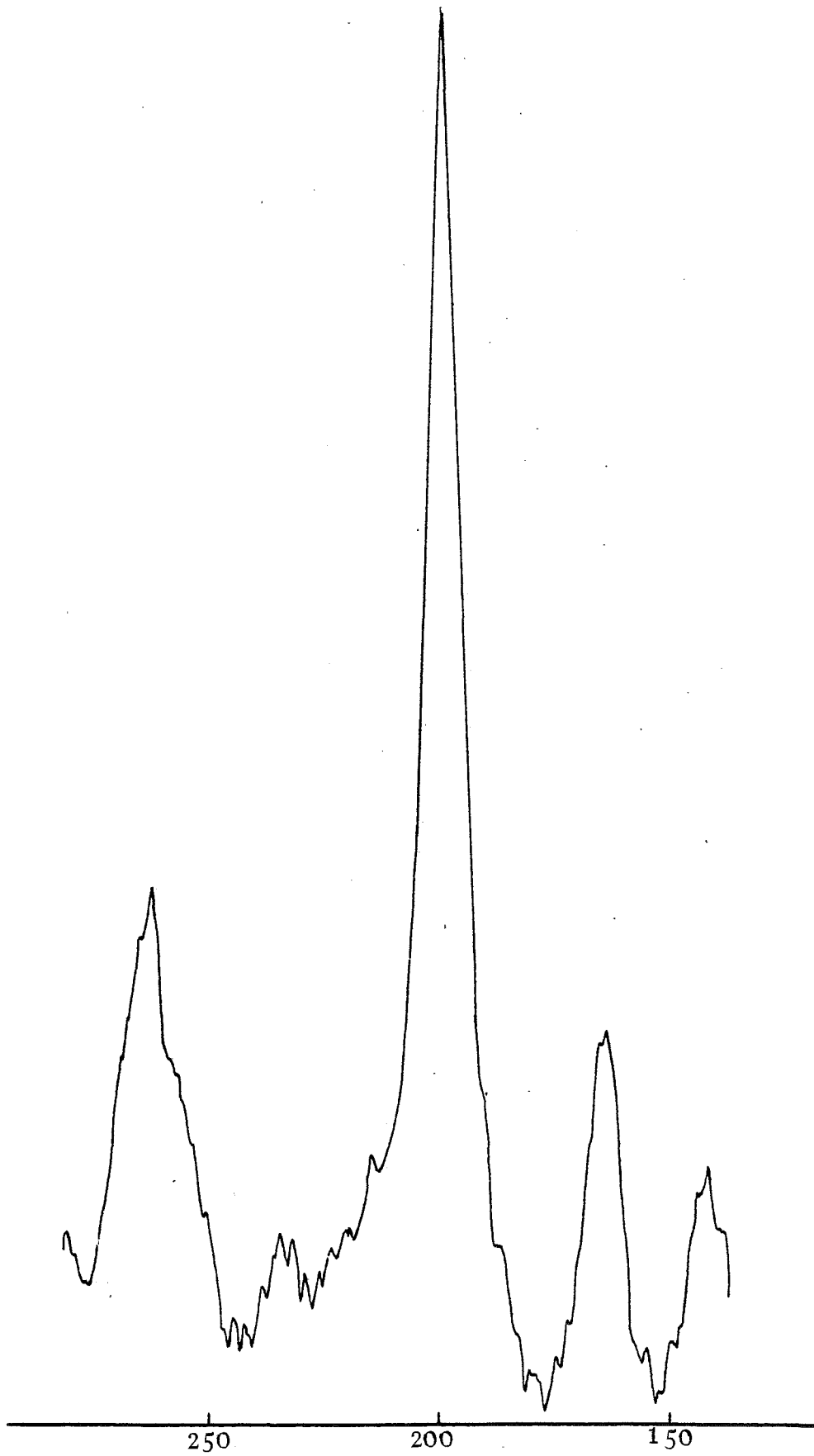


Fig. 53

Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ R = 2,3,5,6- C_6HCl_4

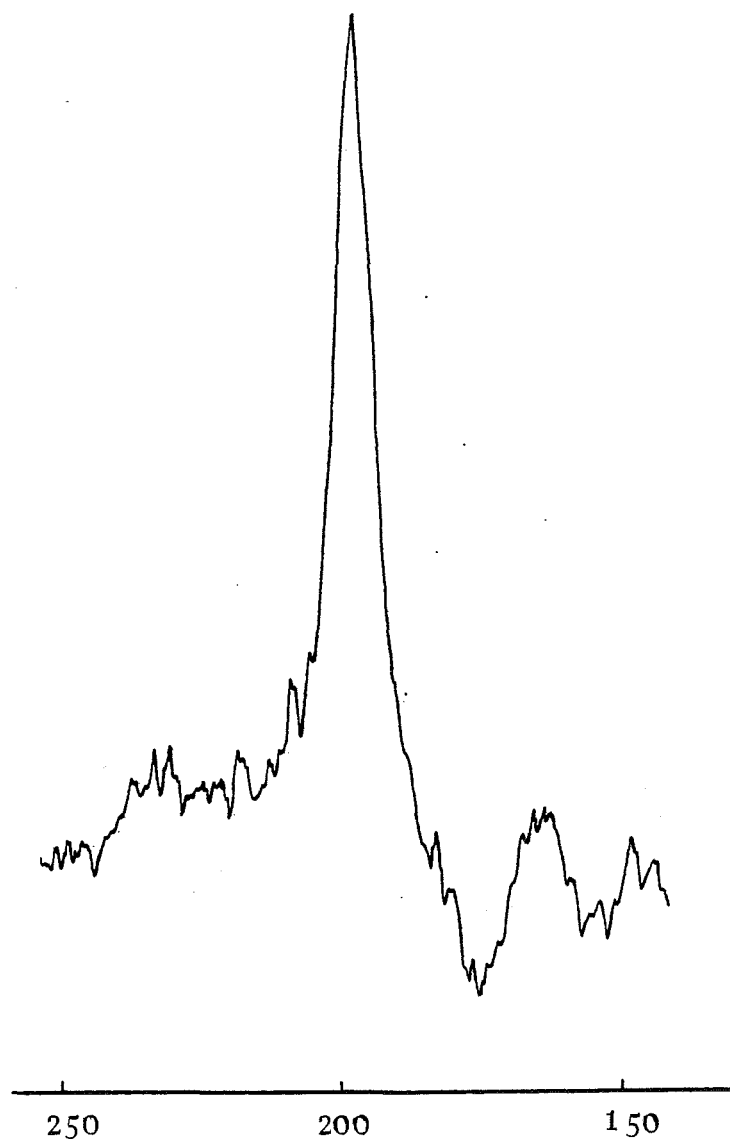


Fig. 54 Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ $\text{R} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$

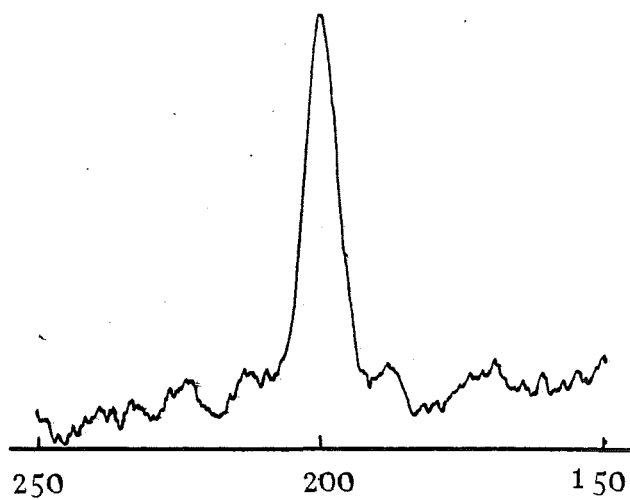


Fig. 55 Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ $\text{R} = 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$

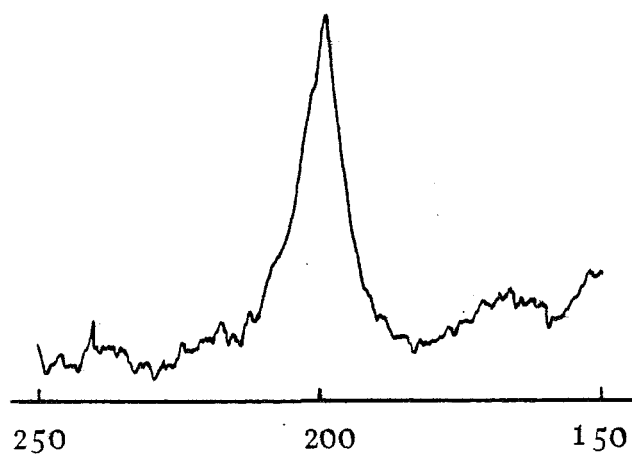


Fig. 56 Raman de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ $\text{R} = 2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$

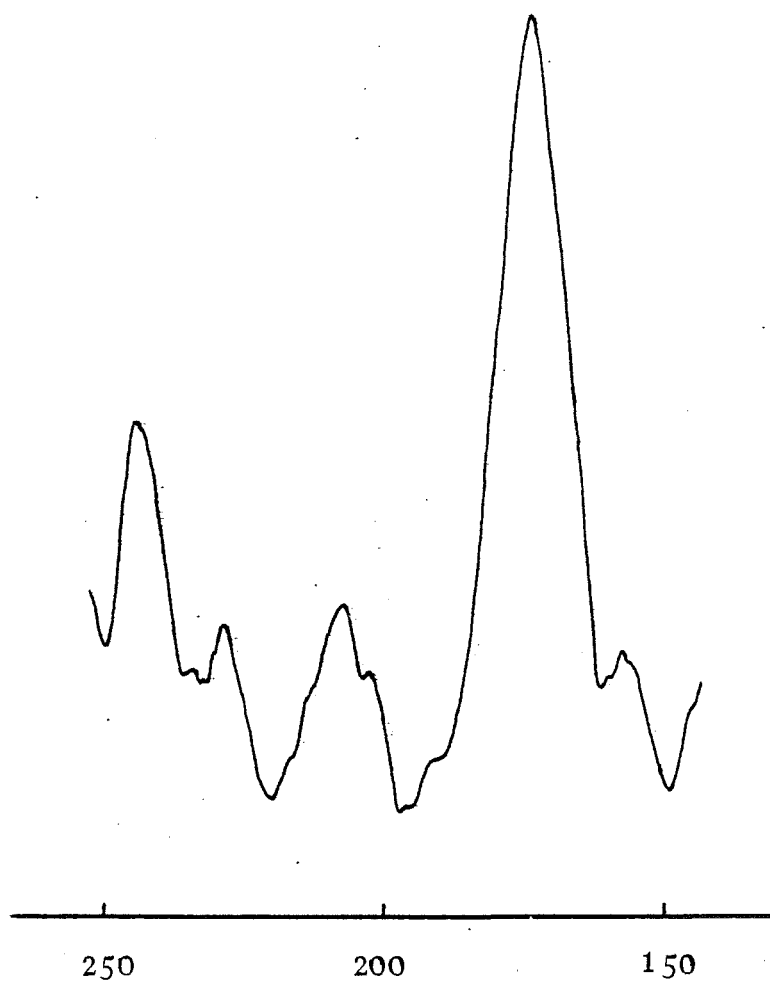


Fig. 57 Raman de $[\text{PtCl}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

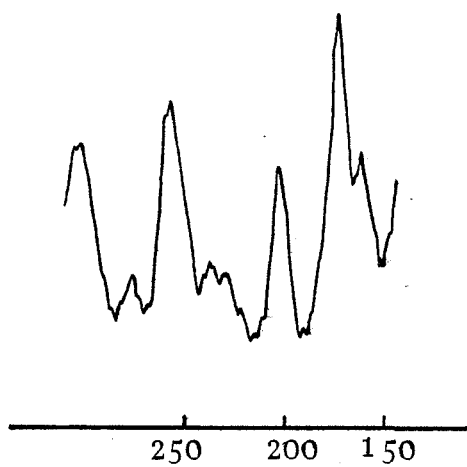


Fig. 58 Raman de $[\text{PtCl}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

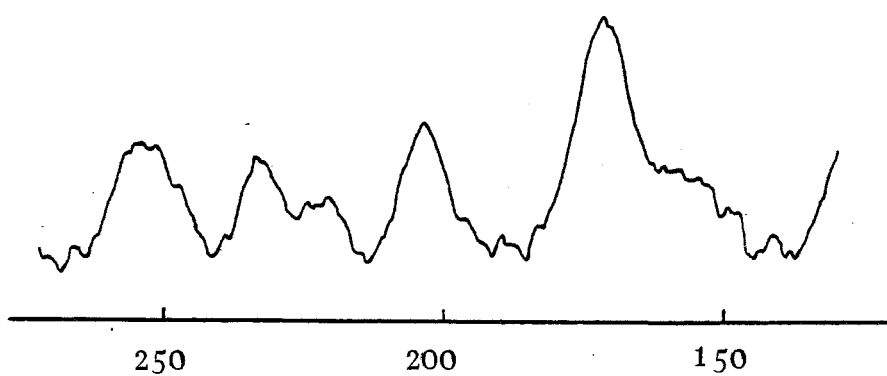


Fig. 59 Raman de $[\text{PtCl}(2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

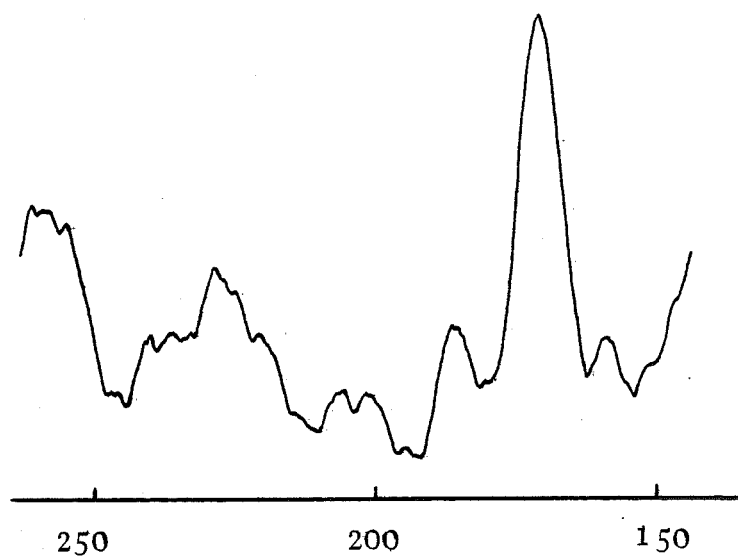


Fig. 60 Raman de $[\text{PtCl}(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$

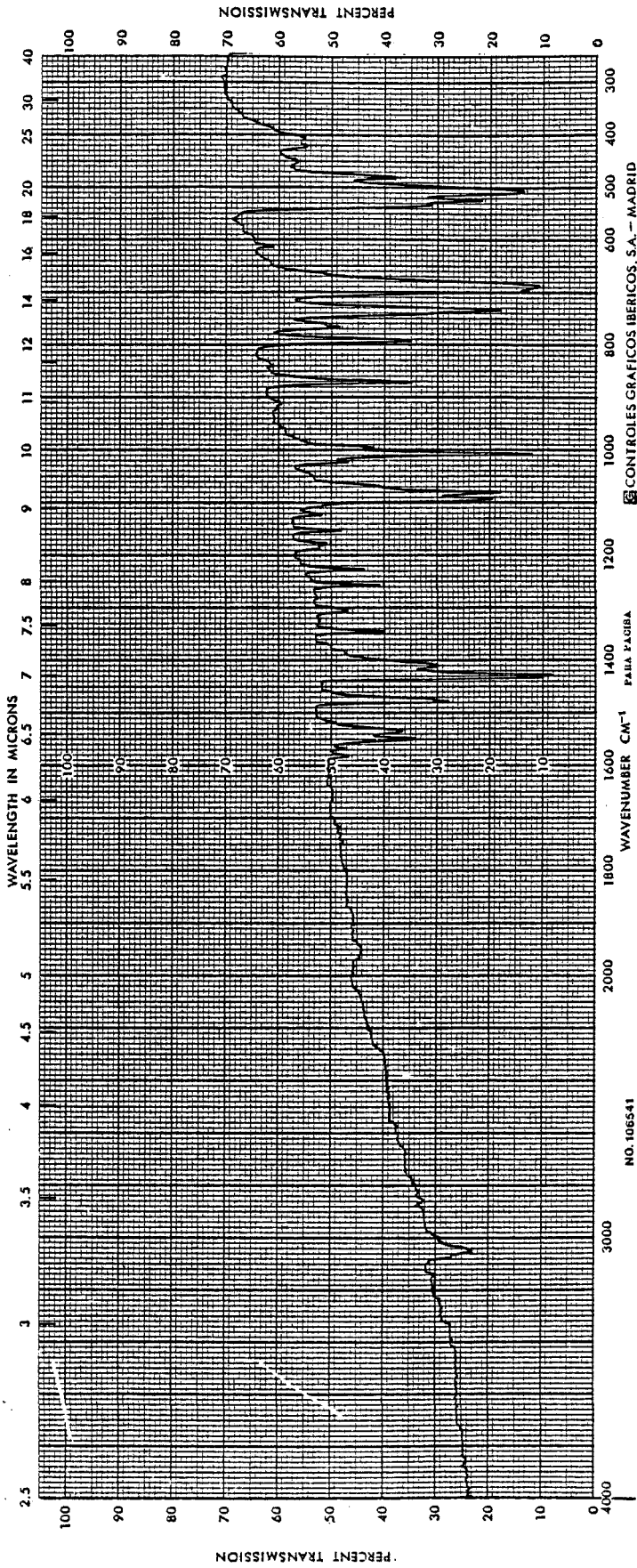


Fig. 61 I.R. de $[\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$

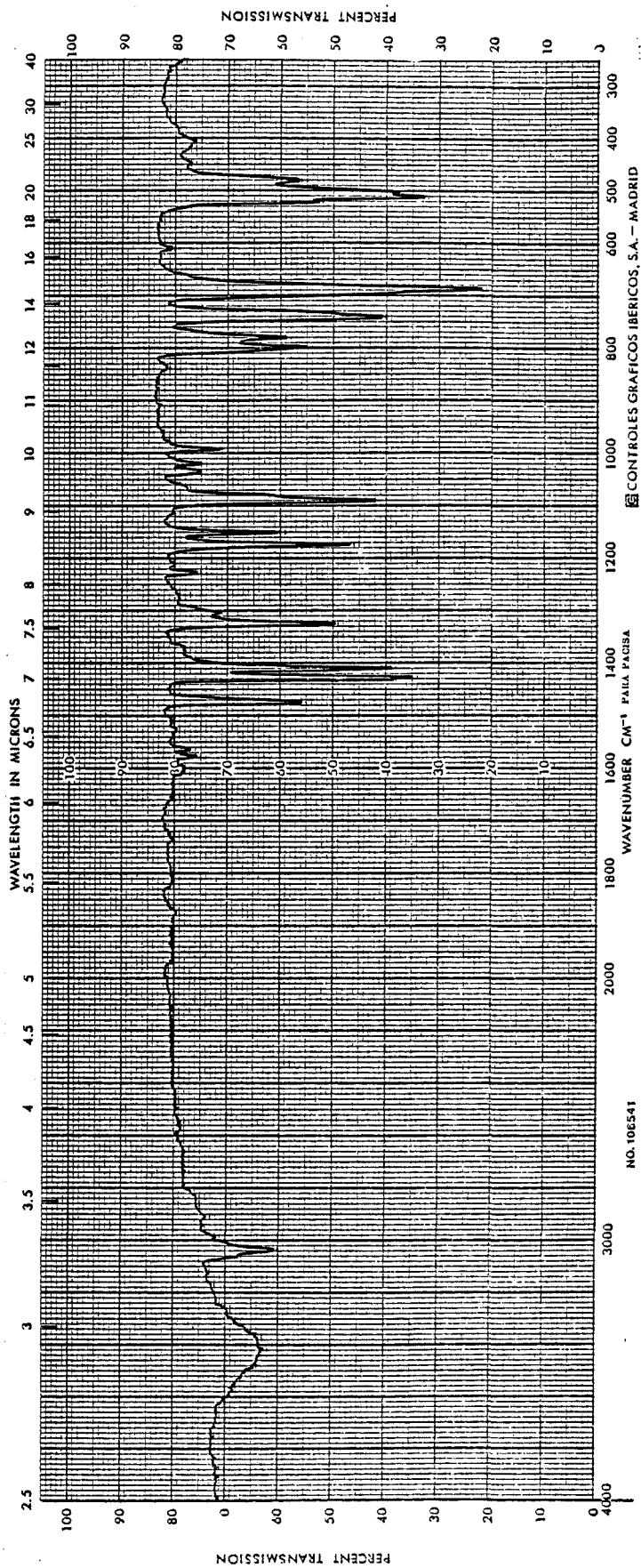
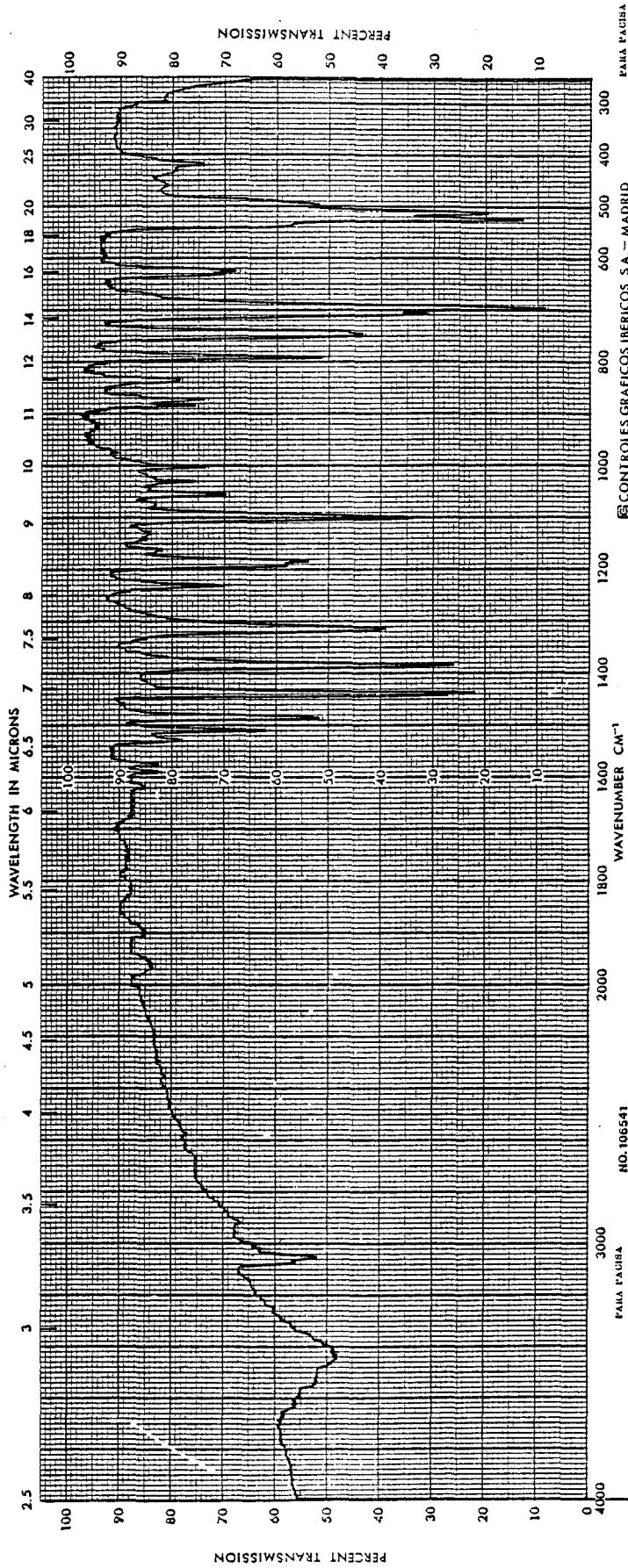


Fig. 62 I.R. de $[\text{Pt}(2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$



FAHA FAUBA NO. 106541 CONTROLLES GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID FAHA FAUBA

Fig. 63 I.R. de [Pt(2,3,4,5-C₆HCl₄)₂(PPh₃)₂]

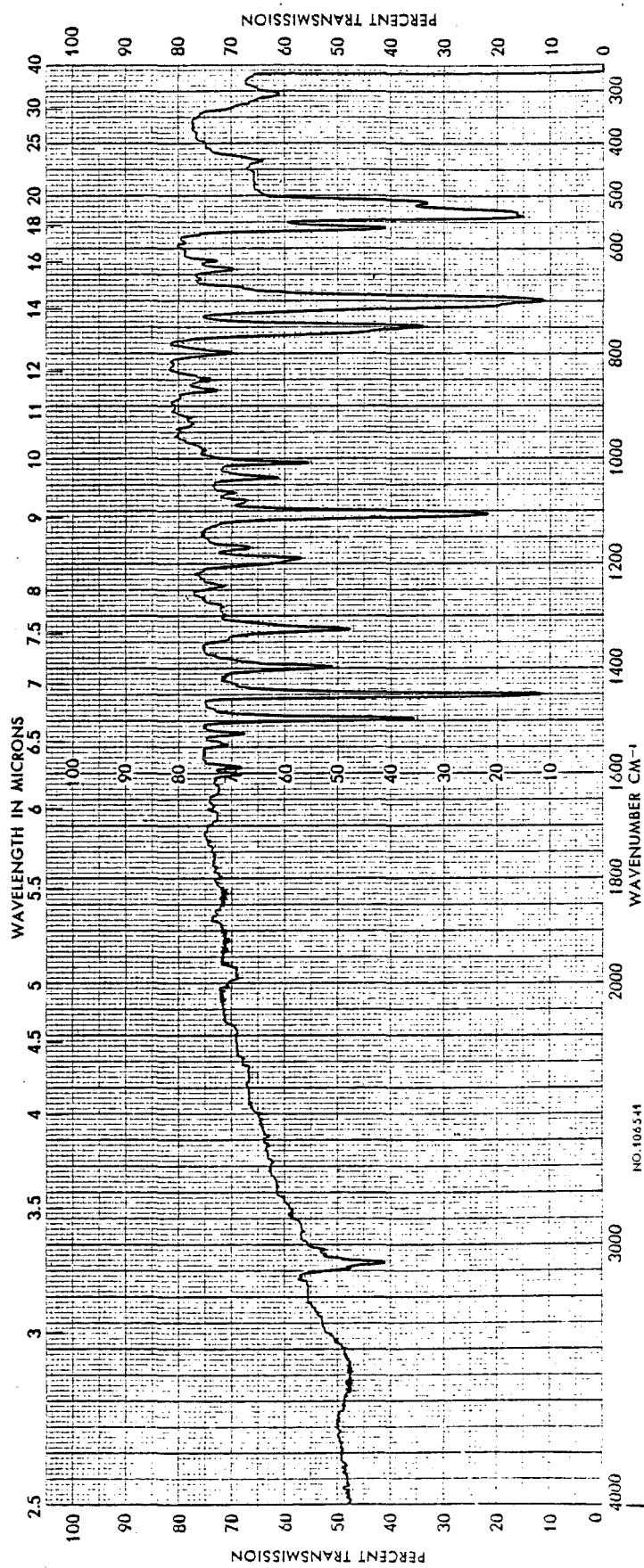


Fig. 64 I.R. de $[\text{PtMe}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

NO. 106541

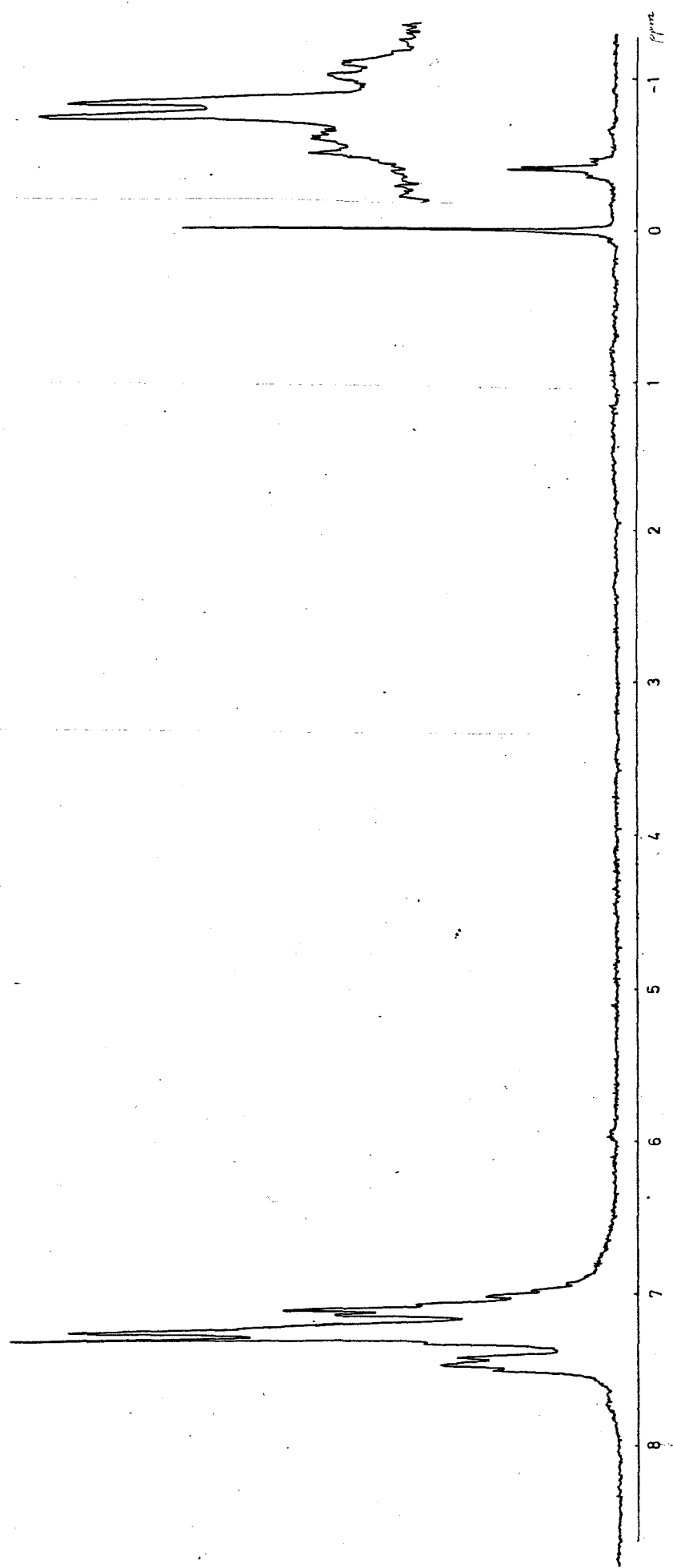


Fig. 65 R.M.N. ^1H de $[\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg C}_6\text{Cl}_5]$

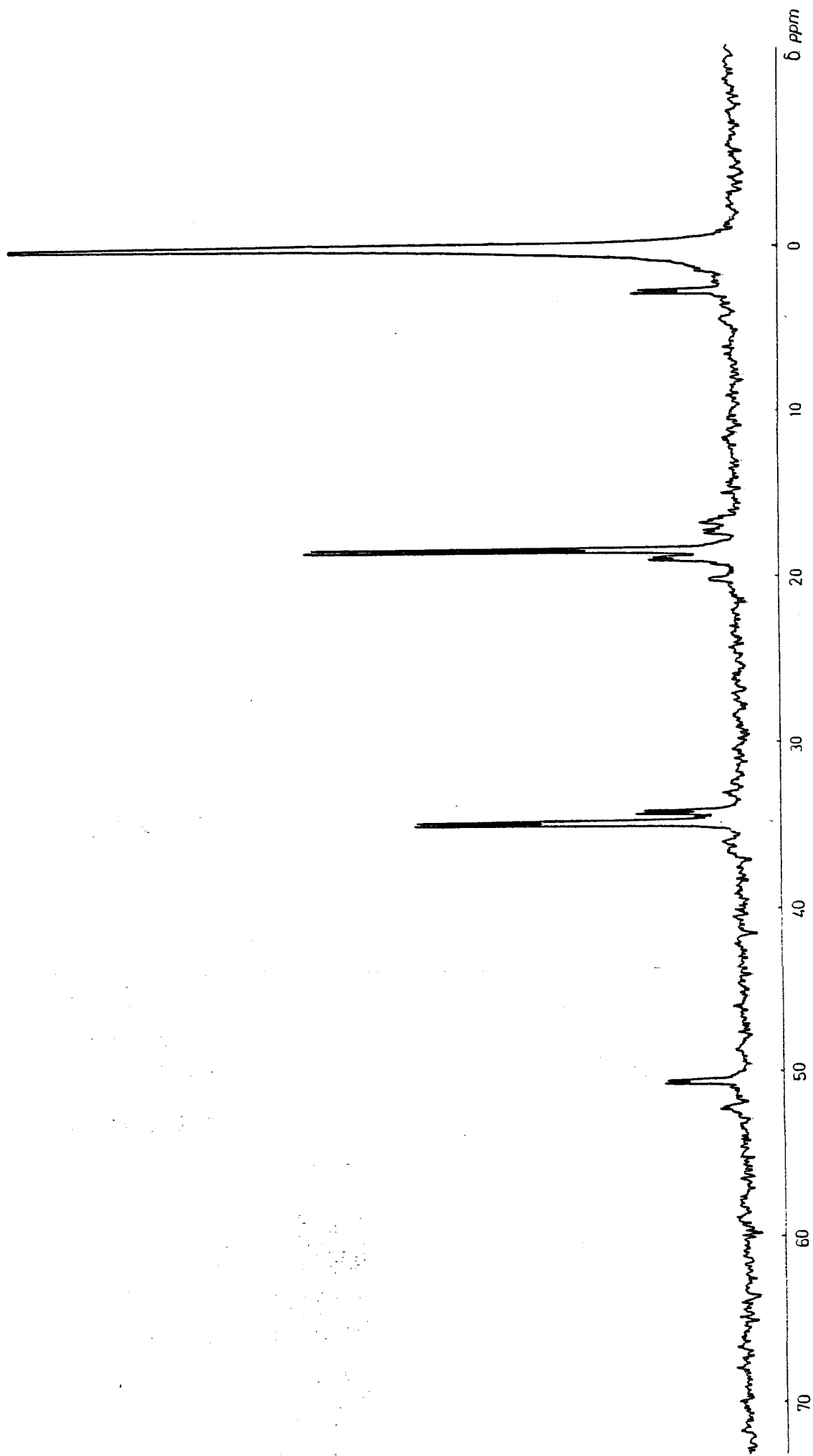


Fig. 66 RMN^{31}P de $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]_4$ R = 2,3,4,6- C_6HCl_4

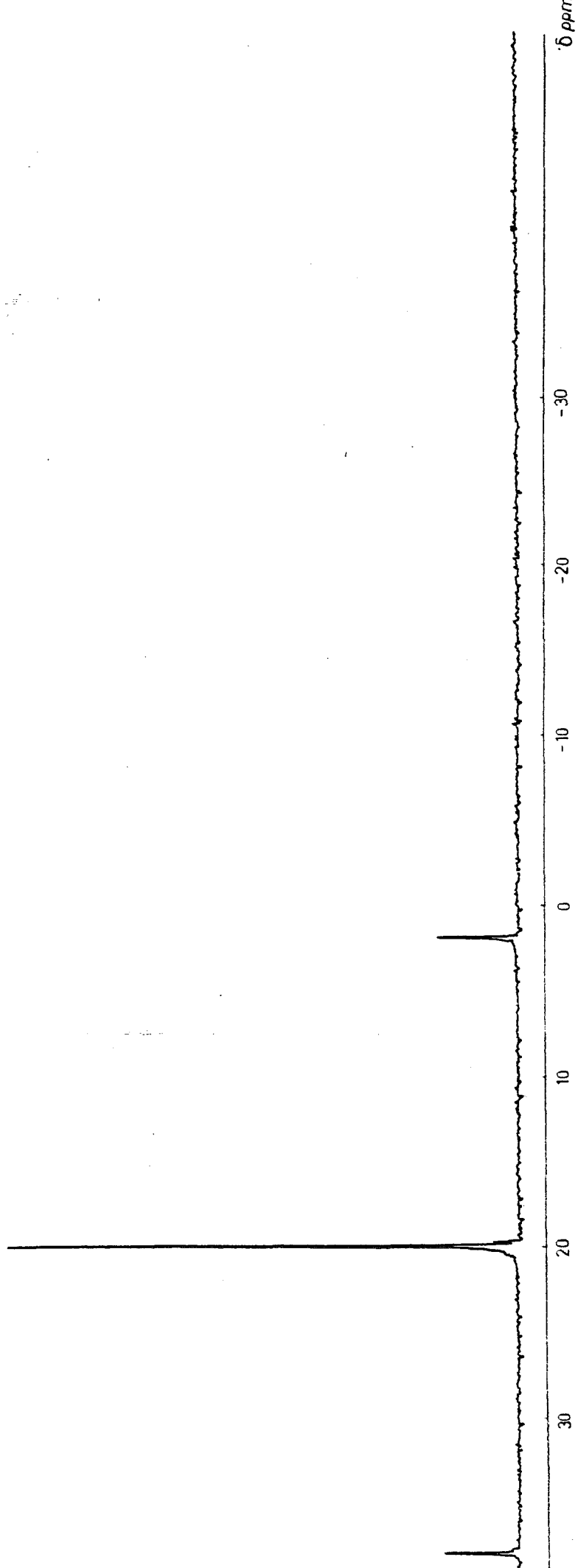


Fig. 67 RMN ^{31}P de $[\text{PtCl}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

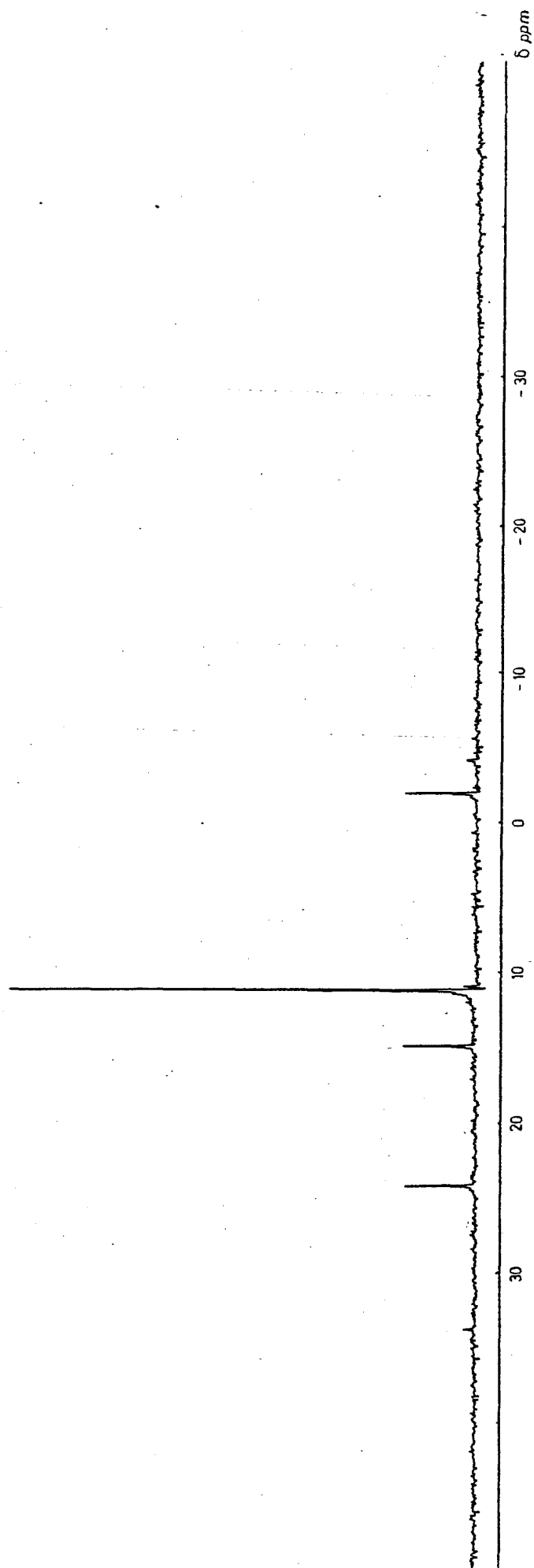


Fig. 68 R.M.N. ^{31}P de $[\text{Pt}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$

VII .- PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Preparación

Los procesos de formación de los magnesianos, así como las reacciones en las que interviene el $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ se realizaron en atmósfera de nitrógeno, exento de oxígeno. Del nitrógeno rectificado del 99,9% se eliminó el oxígeno, haciéndolo burbujear por un sistema de frascos lavadores que contenían una solución preparada con 14 g. de ditionito de sodio, 1,4 g. de índigo carmín y 100 ml. de KOH al 10% (89). A continuación se secó el gas, sucesivamente, con ácido sulfúrico concentrado y gel de sílice.

Los disolventes empleados se secaron con sodio metálico o tamices moleculares de la casa Merck y se destilaron antes de ser utilizados.

7.1.1 Preparación de $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

La preparación del $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se ha realizado siguiendo las indicaciones dadas en la bibliografía (90). Así, a una solución etanólica de PPh_3 (2,6 g.) se añade en pequeñas porciones y con agitación constante, una solución acuosa de

K_2PtCl_4 (2,08 g.); se obtiene instantáneamente un precipitado blanco de $cis-[PtCl_2(PPh_3)_2]$ que se filtra y se seca a vacío. Rendimiento 80-90%.

7.1.2 Preparación de $cis-[PtCl_2(PEt_3)_2]$

El $cis-[PtCl_2(PEt_3)_2]$ se obtiene al añadir, bajo atmósfera de nitrógeno, trietilfosfina (15 ml.) a una solución acuosa de 20,8 g. de K_2PtCl_4 . El precipitado formado se filtra y se seca a vacío. El rendimiento varía entre un 70 y un 90% (91).

7.1.3 Preparación de $Pt(PPh_3)_4$

Se disuelven 15,4 g. de PPh_3 en 200 ml. de etanol a $65^\circ C$; cuando la disolución está clara se añade 1,4 g. de KOH, disueltos en una mezcla de 32 ml. de etanol y 8 ml. de agua. A la disolución resultante se le adiciona muy lentamente una disolución acuosa de 5,24 g. de K_2PtCl_4 . Un precipitado amarillo pálido se separa a los pocos minutos de la primera adición. Después de enfriar se filtra el compuesto y se lava con etanol caliente y agua (92). El rendimiento es de un 80%.

7.1.4 Preparación de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$

El $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ se obtiene por simple agitación de una suspensión de 5,8 g. de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ en 250 ml. de etanol a ebullición durante 2 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. La solución se filtra en caliente y el precipitado amarillo naranja se lava con etanol frío y se seca a vacío. Rendimiento 65%(93)

7.1.5 Preparación de $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$

Para la preparación del $\text{Hg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ se han introducido ligeras modificaciones respecto al método descrito en la bibliografía (25). El proceso general es como sigue:

En un erlenmeyer de 100 ml., se mezclan -bajo atmósfera de nitrógeno- 5,7 g. (20 mmol.) de C_6Cl_6 , 0,75 g. (30 mmol.) de Mg y 40 ml. de tetrahidrofurano, y con agitación constante se calienta la suspensión a ebullición. A esta solución se añaden 2 ml. de una solución de bromuro de etilmagnesio (que actúa como iniciador de la reacción) preparada previamente a partir de 1 ml. de bromuro de etilo, 0,2 g. de Mg y 5 ml. de

tetrahidrofurano. La solución resultante se mantiene con agitación durante treinta minutos. A continuación se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se añade gota a gota sobre una disolución de 2,7 g. (10 mmol.) de HgCl_2 en 10 ml. de THF. El precipitado obtenido se filtra, se lava con agua hirviendo y se recristaliza en xileno. El rendimiento es de un 60%.

7.1.6 Preparación de los compuestos del tipo HgR_2

Los compuestos organomercurícos del tipo HgR_2 donde 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-, 2,3,5,6- y 2,3,4,6- C_6HCl_4 , se preparan siguiendo las indicaciones de Bertino y colaboradores (23) a partir de trifluoacetato de mercurio (II) y del policlorobenceno correspondiente. En síntesis el método es el siguiente:

Una mezcla de $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (94) y policlorobenceno, éste último en exceso, se introduce en un tubo de ensayo y se mantiene durante un tiempo a la temperatura que se indica en la tabla 11. La masa resultante así obtenida, una vez a temperatura ambiente, se trata con hexano con objeto de disolver

Tabla 11

Preparación de HgR₂

R	$C_6H_{6-n}Cl_n + Hg(CF_3CO_2)_2$	\longrightarrow	$Hg(C_{5-n}Cl)_2 + 2HCF_3CO_2$	Hg(TFA) ₂ mmol.	Temp. °C	Tiempo hr	Rend. %
	Policlorobenceno		mmol.				
2,3,4,5- C_6HCl_4	1,2,3,4- $C_6H_2Cl_4$		97	23	240	45	30
2,3,4,6- C_6HCl_4	1,2,3,5- $C_6H_2Cl_4$		19	4,7	240	5	27
2,3,5,6- C_6HCl_4	1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$		37	4,7	240	10	25
2,3,4- $C_6H_2Cl_3$	1,2,3- $C_6H_3Cl_3$		83	12	218	35	35
2,4,6- $C_6H_2Cl_3$	1,3,5- $C_6H_3Cl_3$		55	12	208	45	49
2,5- $C_6H_3Cl_2$	1,4- $C_6H_4Cl_2$		82	7	174	46	52

el exceso de policlorobenceno, y el producto insoluble resultante se recristaliza en xileno.

7.1.7 Preparación de $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

El $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ se obtiene al tratar una solución acuosa de $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ (5 g.) (95), con 2,16 g. de EDTA sódico en medio amoniacal. El precipitado blanco así obtenido, se filtra y se seca a vacío. El rendimiento es de un 60% (96).

7.1.8 Preparación de los compuestos del tipo RHgCl ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5; 2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$)

1 mmol. de HgR_2 y 1 mmol. de HgCl_2 se disuelven en 50 ml. de xileno y se mantiene el conjunto a reflujo durante dos horas. Al enfriar la solución precipita el RHgCl . Se filtra y de las aguas madres se separa otra nueva porción del producto tras concentrar y añadir etanol. El rendimiento total de la operación es de un 90%.

7.1.9 Preparación de los compuestos del tipo RHgR'

a) Preparación del $(C_6Cl_5)HgMe$

En un erlenmeyer de 50 ml. se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 0,25 ml. (3 mmol.) de CH_3I , 0,36 g. (15 mmol.) de Mg y 20 ml. de éter seco. La mezcla se mantiene con agitación constante durante media hora. Una vez transcurrido dicho tiempo se separa el magnesio que no ha reaccionado por decantación y se añaden 0,48 g. (1 mmol.) de $(C_6Cl_5)HgCl$ en pequeñas porciones, manteniendo la agitación constante. La solución así obtenida se trata con 10 ml. de etanol y se comcentra en el rotavapor hasta sequedad. El residuo se extrae varias veces con diclorometano y tras concentrar la solución, precipita el $(C_6Cl_5)HgMe$ al añadir metanol. El rendimiento es del 80%.

b) Preparación del $(2,3,4,5-C_6HCl_4)HgMe$

La preparación de este compuesto se realiza mediante el método descrito anteriormente, a partir de $(2,3,4,5-C_6HCl_4)HgCl$ y de un exceso de $MeMgI$ en éter. El rendimiento de la operación es de un 60%.

7.1.10 Preparación de los complejos del tipo trans-[PtClR₂]

- a) Preparación de los compuestos del tipo trans-
[PtClR(PPh₃)₂] donde R= Ph; 2,5-C₆H₃Cl₂; 2,3,4-
y 2,4,6-C₆H₂Cl₃; 2,3,4,5-, 2,3,5,6- y 2,3,4,6-
-C₆HCl₄; C₆Cl₅.

Se introduce una mezcla de 1 mmol. de cis-[PtCl₂(PPh₃)₂] y 1,1 mmol. de HgR₂ en un tubo y se calienta, mediante un baño de aceite de silicona, a la temperatura indicada en la tabla 12, durante cinco minutos. En estas condiciones la mezcla funde. A continuación se deja enfriar a temperatura ambiente y la masa obtenida se tritura y trata con diclorometano. A la solución obtenida se añade metanol, y tras concentrar en el rotavapor, precipita el trans-[PtClR(PPh₃)₂] impurificado con RHgCl. Este último se separa por sublimación al vacío (130°C y 0,05 mm de Hg). Posteriormente se recristaliza el compuesto de platino en diclorometano/metanol. Los remdimientos de los distintos policlorofenilderivados se indican en la tabla 12.

TABLA 12

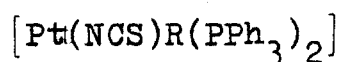
Temperaturas de reacción y rendimientos obtenidos
en la síntesis de los compuestos $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$

<u>R</u>	<u>Temperatura reacción °C</u>	<u>Rendimiento %</u>
C_6Cl_5	285	50
$2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$	270	60
$2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	290	60
$2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$	320	50
$2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	275	65
$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	290	70
$2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	240	80
C_6H_5	135	80

b) Preparación del trans- $[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$

La obtención de este compuesto se realizó de forma similar a la de los compuestos análogos con PPh_3 , utilizando cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ y $\text{Hg}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2$ como reactivos, siendo la temperatura de trabajo 210°C . Rendimiento 60%.

7.1.11 Preparación de los compuestos del tipo trans-



- a) Preparación de los compuestos del tipo trans-
 $-\text{[Pt(NCS)R(PPh}_3)_2]$ donde R= Ph; $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$;
 $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ y $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$

A una solución formada por 0,5 mmol. de trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ y 50 ml. de acetona, se añade un exceso de KSCN (10mmol.) y se calienta la mezcla a reflujo durante 8 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, se filtra el exceso de KSCN y el KCl formado, y el filtrado se concentra hasta sequedad. Los cristales así obtenidos se lavan con agua y se recrystalizan en diclorometano/metanol. El rendimiento es en todos los casos del orden de 80-90%.