

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.



b) Preparación del trans-[Pt(NCS)(2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Se añade un exceso de KSCN (10 mmol.) a una solución formada por 0,5 mmol. de trans-[PtCl(2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y 30 ml. de DMSO, y se calienta la mezcla resultante a 50°C durante 16 horas. A la solución se añaden 60 ml. de agua, se filtra el precipitado obtenido y se lava éste varias veces con H<sub>2</sub>O para eliminar las sales potásicas existentes. Finalmente se re cristaliza en diclorometano/metanol. El rendimiento es del orden del 60-70%.

7.1.12 Preparación de los compuestos del tipo [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RPt-HgR] donde R = 2,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>; 2,3,4- y 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- y 2,3,5,6-C<sub>6</sub>HCl<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>.

En un erlenmeyer de 50 ml. y en atmósfera de nitrógeno, se introduce 1 mmol. (0,98 g.) de Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1 mmol. de HgR<sub>2</sub> y 30 ml. de benceno, purgado previamente con una corriente de nitrógeno. Se mantiene la mezcla con agitación constante has ta que la solución adquiere un color amarillo pálido ( de 2 a 24 horas). A continuación se evapora hasta sequedad y se

trata con 80 ml. de exano a reflujo durante 2 horas para extraer la trifenilfosfina libre; la solución se filtra y el precipitado obtenido se recristaliza en diclorometano/metanol. El rendimiento es del orden del 70-80%.

7.1.13 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

Se disuelven 0,5 ml. de  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  en 30 ml. de benceno y se añaden 0,5 ml. de ácido trifluoroacético. Se obtiene instantáneamente un precipitado negro de mercurio metálico. Se filtra y se concentra la solución hasta sequedad. Los cristales así obtenidos se lavan con hexano para eliminar el policlorobenceno libre y se recristalizan en diclorometano/metanol. El rendimiento es del orden del 90%.

7.1.14 Preparación de los compuestos del tipo  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$   
(X= NO<sub>2</sub>, CN, NCS) a partir de los correspondientes  
complejos de fórmula  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$

A una solución formada por 0,5 mmol. de  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml. de acetona, se le añade KX (X= NO<sub>2</sub>, CN, NCS)

en un ligero exceso. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas; después de transcurrir dicho tiempo, se filtra y se añade metanol. Al concentrar la solución se obtiene un precipitado cristalino, que se recristaliza posteriormente en diclorometano/metanol.

Rendimiento 90%.

Siguiendo este mismo método se han logrado preparar los compuestos del tipo  $[\text{Pt}(\text{NCS})\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$  en donde R= 2,3,4,6- y 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HCl}_4$ , con rendimientos análogos a los anteriores.

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

Se disuelven 0,5 mmol. de  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  en 70 ml. de xileno y, con agitación constante, se calienta a reflujo. Se observa que la solución, inicialmente incolora, adquiere gradualmente un color rojizo que después va desapareciendo a medida que la reacción llega a su fin. Una vez a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el mercurio metálico y se concentra la solución casi a sequedad. El producto obtenido

se recristaliza en diclorometano/metanol. El rendimiento es del orden del 80-90%.

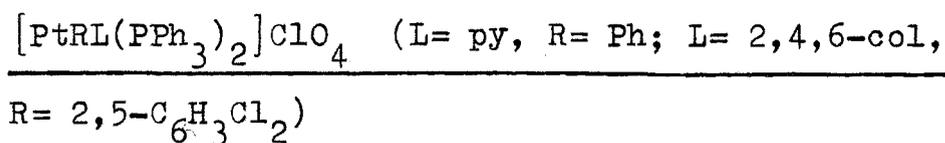
7.1.16 Preparación de los compuestos del tipo  $[(PPh_3)_2MePt-HgR]$  donde  $R = C_6Cl_5$  y  $2,3,4,5-C_6HCl_4$

En un erlenmeyer de 50 ml. y en atmósfera de nitrógeno seco se introduce 1 mmol. (0,98 g.) de  $Pt(PPh_3)_3$  y 1 mmol. de  $RHgMe$ . Una vez añadidos 30 ml. de benceno seco y purgado con nitrógeno, se procede de igual manera que en el apartado 7.1.12. El rendimiento es del orden del 70-80%.

7.1.17 Preparación del compuesto  $[PtMe(2,3,4,5-C_6HCl_4)(PPh_3)_2]$

En un erlenmeyer de 50 ml. se introduce 0,58 g. (0,5 mmol.) de  $[(PPh_3)_2MePt-Hg(2,3,4,5-C_6HCl_4)]$ , 20 ml. de benceno y 10 ml. de acetona. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 horas. Al cabo de este tiempo, se filtra el mercurio que ha precipitado, se concentra la solución hasta casi sequedad y se disuelve el residuo en diclorometano. Tras añadir metanol y concentrar la solución resultante en el rotavapor aparecen unos cristales blancos con un rendimiento del 80%.

## 7.1.18 Preparación de los compuestos del tipo



Se disuelven 0,30 mmol. de  $[PtIR(PPh_3)_2]$ , obtenido a partir de  $[PtClR(PPh_3)_2]$  con un exceso de KI en acetona, en 35 ml. de benceno; y a continuación se añaden 0,30 mmol. (62 mg) de  $AgClO_4$ . Se observa de inmediato la formación de un precipitado amarillo de AgI. La solución se deja con agitación constante durante media hora y a continuación se filtra; se adicionan 0,40 mmol. de la amina L correspondiente, se concentra la solución resultante hasta mitad de volumen, y se añaden finalmente unas gotas de hexano.

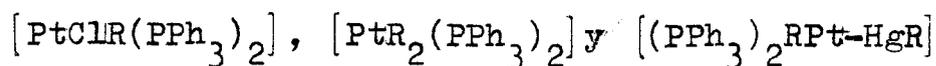
Tras mantener la solución en el refrigerador a  $-10^\circ C$  durante 12 horas, aparecen cristales blancos de  $[PtRL(PPh_3)_2]ClO_4$ . El rendimiento es de un 80 %.

## 7.2 Reactividad de los nuevos compuestos

### 7.2.1. Acción del cloruro de hidrógeno sobre los compuestos del tipo $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$

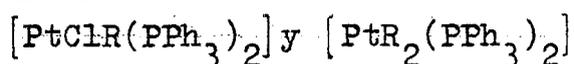
Se obtiene una corriente regular de cloruro de hidrógeno, dejando fluir lentamente por un tubo capilar HCl concentrado en el seno de ácido sulfúrico concentrado (97). El gas, previamente lavado y secado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, se hace burbujear a la temperatura ambiente a través de las soluciones clorofórmicas de los compuestos de fórmula  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ó  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ . Las disoluciones indicadas contienen 0,1 g. del producto estudiado en 15 ml. de cloroformo, El tiempo de reacción es de 6 horas, pasado el cual se concentra la solución a sequedad, se recristaliza el producto sólido en diclorometano/metanol y se procede a la identificación de las sustancias aisladas.

7.2.2 Acción del cloro sobre los compuestos del tipo



Se hace pasar una corriente de cloro seco, a temperatura ambiente a través de una solución formada por 0,1 g. de la sustancia estudiada y 20 ml. de tetracloruro de carbono, durante 10 minutos. Después de este período de tiempo, se filtra la solución y se concentra a sequedad, y se procede seguidamente a identificar los productos resultantes.

7.2.3 Acción de bromo y yodo sobre los compuestos del tipo



A una solución formada por 0,2 g. del producto estudiado y 20 ml. de diclorometano, se añade un pequeño exceso de halógeno y se mantiene 24 horas a temperatura ambiente con agitación constante. Una vez transcurrido dicho tiempo se evapora la solución a baja presión hasta casi sequedad. Se extrae el halogenobenceno formado con alcanos, y el sólido obtenido, se recristaliza en diclorometano/metanol, procediendo posteriormente a su identificación.

7.2.4 Acción de bromo y yodo sobre los compuestos del  
tipo  $(PPh_3)_2RPt-HgR$

A una solución formada por 0,5 mmol. de  $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$  en 10 ml. de diclorometano, se añaden 0,6 mmol. de halógeno y se mantiene una hora con agitación. Una vez transcurrido este tiempo, se identifican los productos formados,  $[PtXR(PPh_3)_2]$  y  $RHgX$ .

### 7.3 Análisis de los productos obtenidos

El análisis elemental de C, H y N se ha efectuado en el Instituto de Química Bio-Orgánica de Catalunya, mediante un micro-analizador Carlo Erba modelo 1106.

El análisis cuantitativo de halógeno se ha realizado por el método de Schöniger (98), que consiste en quemar unos 15 mg. de muestra, en atmósfera de oxígeno, en matraz cerrado que contiene una solución diluida de disulfito de sodio. El contenido de haluros en la solución final se determina por el método de Volhard (99).

### 7.4 Espectros infrarrojo y Raman<sup>\*</sup>

En el estudio de los espectros infrarrojo se ha utilizado un espectrofotómetro Beckman IR-20A que alcanza el intervalo comprendido entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ . Se han obtenido los espectros de las sustancias en estado sólido siendo el medio de dispersión empleado el KBr o el Nujol.

Los espectros Raman se han estudiado por medio de un aparato

DILOR de triple monocromador, siendo el foco de excitación un haz laser verde de Argon y longitud de onda de  $5145 \text{ \AA}$ .

#### 7.5 Espectros electrónicos

El estudio de los espectros ultravioleta de los compuestos preparados se ha realizado mediante un espectrofotómetro Beckman UV-5230 usando disoluciones  $10^{-5} \text{ M}$  en diclorometano.

#### 7.6 Espectros de R.M.N. \*

El estudio de los espectros de R.M.N. se ha realizado en soluciones deuteroclorofórmicas, usando TMS o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia. Ambos tipos de espectro,  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , se obtuvieron en un equipo Varian XL-200 a 200 y 80 MHz. respectivamente.

#### 7.7 Conductividades

Estas medidas se han realizado en disoluciones acetónicas  $10^{-4} \text{ M}$ , a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , con un puente de conductividades Radiometer CMD3 y célula de inmersión CDC 304.

## 7.8 Susceptibilidades magnéticas

Las susceptibilidades magnéticas de los compuestos preparados se han determinado por el método de Gouy (100), por medio de una balanza Mettler H-51 con una sensibilidad de 0,01 mg y un electroimán de la casa Newport Instruments Ltd., siendo las condiciones de trabajo: 25°C de temperatura, 1,5 A de intensidad y un voltaje de 70 V. El patrón empleado para determinar la constante de calibración del tubo ha sido  $[\text{Ni(en)}_3]\text{S}_2\text{O}_3$ .

---

\* El autor de esta Memoria agradece al Departamento de Química Orgánica de esta Facultad, así como a la Universidad de Ciencias de Languedoc, las facilidades dadas para la obtención de los espectros de R.M.N. y Raman respectivamente.

## VIII .- CONCLUSIONES

1.- Se han preparado los compuestos organometálicos de Pt(II) del tipo  $\text{trans-}[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  donde  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  $2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4\text{-}$  y  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,3,4,5\text{-}$ ,  $2,3,4,6\text{-}$  y  $2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ;  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , por reacción en estado fundido entre  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y el  $\text{HgR}_2$  correspondiente.

Por el mismo procedimiento se ha obtenido también  $\text{trans-}[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$ .

2.- La acción de  $\text{HgR}_2$  sobre las soluciones bencénicas de  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , da lugar a la obtención de los compuestos organometálicos, con enlace Pt-Hg, de fórmula general  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$ , donde  $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4\text{-}$  y  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,3,4,5\text{-}$ ,  $2,3,4,6\text{-}$  y  $2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ .

La acción del calor sobre las soluciones xilénicas de estos compuestos, conduce a la formación de  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  únicamente cuando el grupo R contiene un átomo de cloro en posición orto ( $\text{R} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ;  $2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ;  $2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ). En los demás casos se recupera el producto inicial.

3.- Este método permite la preparación de compuestos de Pt con dos grupos orgánicos distintos. Así, por acción entre  $HgRR'$  ( $R = Me$ ,  $R' = C_6Cl_5$ ,  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ ), y  $Pt(PPh_3)_3$  se forman los correspondientes  $[(PPh_3)_2RPt-HgR']$ , en los que el grupo metilo es el que se transfiere al platino.

La acción del calor provoca únicamente la desmercuriación cuando  $R' = 2,3,4,5-C_6HCl_4$ , con formación de  $[PtMe(2,3,4,5-C_6HCl_4)(PPh_3)_2]$ .

Estos resultados permiten deducir que la estabilidad del enlace Pt-Hg depende notablemente de la presencia de sustituyentes voluminosos en posición orto en el grupo orgánico enlazado al mercurio.

4.- A partir de las soluciones acetónicas de  $trans-[PtClR(PPh_3)_2]$ , por reacción con exceso de KNCS, se obtienen los correspondientes  $trans-[Pt(NCS)R(PPh_3)_2]$ , para  $R = C_6H_5$ ;  $2,5-C_6H_3Cl_2$ ;  $2,3,4-C_6H_2Cl_3$ ;  $2,3,4,5-C_6HCl_4$ . Si se utiliza DMSO como disolvente, esta reacción conduce también a  $[Pt(NCS)(2,4,6-C_6H_2Cl_3)(PPh_3)_2]$ ; en cambio, cuando  $R = 2,3,4,6-$  ó  $2,3,5,6-C_6HCl_4$ , la sustitución es sólo parcial, y si  $R = C_6Cl_5$  se recupera inalterado el  $trans-[PtCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ .

Todos estos resultados pueden interpretarse en base a un mecanismo de tipo asociativo, para este proceso de sustitución.

- 5.- La acción del ácido trifluoroacético sobre  $[(PPh_3)_2RPt-HgR]$ , provoca la rotura del enlace Pt-Hg con formación de Hg y de  $[Pt(CF_3CO_2)R(PPh_3)_2]$ , para todos los R estudiados.
- 6.- A partir de  $[Pt(CF_3CO_2)R(PPh_3)_2]$  y KNCS pueden obtenerse los correspondientes  $[Pt(NCS)R(PPh_3)_2]$  para todos los R, con lo que se logra así compuestos que no pueden prepararse por sustitución directa del cloro por NCS.
- El grupo  $CF_3CO_2$  puede ser sustituido también por otros ligandos como CN,  $NO_2$ , por acción de las correspondientes sales potásicas, habiéndose obtenido  $[Pt(CN)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$  y  $[Pt(NO_2)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ .
- Estos procesos ponen de manifiesto la mayor labilidad del grupo  $CF_3CO_2$  en relación al Cl, hecho que puede atribuirse a la existencia del enlace Pt-O.

7.- La adición de piridina y 2,4,6-colidina a las soluciones resultantes de la reacción entre  $\text{AgClO}_4$  y  $[\text{PtI}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$  o  $[\text{PtI}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  ha permitido la preparación de los compuestos organometálicos iónicos  $[\text{PtPh}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Pt}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(2,4,6\text{-colidina})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ .

8.- Todas las sustancias obtenidas se han caracterizado por análisis elemental. Los valores de conductividad molar en acetona anhidra están de acuerdo con su carácter de no electrolitos, excepto para las de fórmula  $[\text{PtRL}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ , cuyos valores corresponden a especies de tipo A:B. Las propiedades magnéticas permiten asignarles una geometría plano-cuadrada.

9.- Los espectros I.R. muestran las bandas debidas a los distintos ligandos (X, R,  $\text{PPh}_3$ ) coordinados, y en los compuestos iónicos, además, las del anión  $\text{ClO}_4$ . Cuando X= NCS o  $\text{NO}_2$ , dichos espectros indican que la coordinación se realiza a través del átomo de nitrógeno. La ausencia de una banda a  $550 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , debida a la  $\text{PPh}_3$ , permite proponer una configuración trans para los  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  estudiados.

10.- Los espectros Raman de los compuestos bimetálicos presentan una intensa banda en la zona de los  $200 \text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse a la vibración  $\nu(\text{Pt-Hg})$ . A partir de esta frecuencia se calcula una constante de fuerza de  $2,4 \text{ mdin/cm}$ , y una energía de disociación de  $58 \text{ Kcal/mol}$  para el enlace Pt-Hg.

11.- Al compuesto  $[\text{PtCl}(2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{PEt}_3)_2]$  se le asigna configuración trans en base a la aparición de un pseudoquintuplete a  $\delta = 1,07 \text{ ppm}$ . en el espectro de R.M.N. de protón, debido a los protones metílicos que se acoplan con los grupos metilénicos y con los dos átomos de fósforo (acoplamiento virtual).

El espectro de R.M.N. de protón de  $[(\text{PPh}_3)_2\text{MePt-Hg}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)]$ , está de acuerdo con una disposición cis de las dos fosfinas y con la unión del grupo metilo al átomo de platino.

12.- Los espectros R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  del  $[\text{PtCl}(2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  y del  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  ( $\text{R} = 2,3,4,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$ ), están de acuerdo con unas configuraciones trans y cis respectivamente. Así, para el primer compuesto, se

observan señales a  $\delta = 38,5; 20,3$  y  $2,1$  ppm., con intensidades relativas 1:4:1 respectivamente ( $^1J_{(P-Pt)} = 2926$  Hz.), mientras que para el segundo se observan dos señales principales a  $\delta = 18,2$  y  $34,4$  ppm. acompañadas de cuatro satélites cada una, con  $^1J_{(P-Pt)} = 2555$  y  $2535$  Hz.  $^2J_{(P-Pt-Hg)} = 285$  y  $2833$  Hz., asignándose el valor de  $^2J_{(P-Pt-Hg)} = 2833$  Hz. al acoplamiento entre el  $^{199}\text{Hg}$  y el fósforo que se encuentra en posición trans a aquel. El espectro del  $[\text{Pt}(2,3,4,5\text{-C}_6\text{HCl}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$  es más complejo, y su análisis permite deducir la existencia de los dos isómeros con un predominio del cis (85%).

13.- La acción de una corriente de cloruro de hidrógeno a temperatura ambiente durante 6 horas sobre las soluciones de trans- $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  o  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , sólo produce la rotura del enlace (Pt-C) para  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , lo que indica una mayor estabilidad del enlace  $\sigma(\text{M-C})$  en relación a los compuestos análogos de Pd o Ni.

Los compuestos bimetalicos resisten la acción del cloruro de hidrógeno; no obstante reaccionan con el ácido trifluoroacético con precipitación de mercurio y formación de  $[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{R}(\text{PPh}_3)_2]$ . Esta reacción ha permitido confirmar que el grupo metilo se transfiere al platino, al tratar  $\text{CH}_3\text{HgR}$  con  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ .

14.- La acción de una corriente de cloro descompone todos los productos estudiados con la formación de los correspondientes policlorobencenos. En cambio, la acción del bromo o yodo es más selectiva; así, los compuestos del tipo  $[\text{PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se recuperan inalterados, los bimetalicos  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RPt-HgR}]$  dan lugar a los  $[\text{PtXR}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{RHgX}$  correspondientes, y los del tipo  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  sólo reaccionan cuando  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , formándose las especies dinucleares  $[\text{PtXCl}(\text{PPh}_3)]_2$  y el halobenceno correspondiente.

15.- En ningún caso ha sido posible la sustitución de la  $\text{PPh}_3$  de los compuestos  $[\text{PtClR}(\text{PPh}_3)_2]$  por otras fosfinas más básicas y menos voluminosas.

**IX .- BIBLIOGRAFIA**

- (1) CHATT J. y SHAW B.L.  
J. Chem. Soc., 705 (1959)
- (2) CHATT J. y SHAW B.L.  
J. Chem. Soc., 4020 (1959)
- (3) PARSHALL G.W.  
J. Am. Chem. Soc., 87, 2133 (1965)
- (4) ROSEVEAR D.T. y STONE F.G.A.  
J. Chem. Soc., 5275 (1965)
- (5) KAWATA N., MIZOROKI T. y OZAKI A.  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1807 (1974)
- (6) CROSS R.J. y WARDLE R.  
J. Chem. Soc., (A), 840 (1970)
- (7) a/ SOKOLOV V.I., BASHILOV V.V., ANISHEHENKO L.M. y  
REUTOV O.A.  
J. Organometal. Chem., 71, C41 (1974)  
b/ SOKOLOV V.I., BASHILOV V.V. y REUTOV O.A.  
J. Organometal. Chem., 97, 299 (1975)  
c/ SOKOLOV V.I., BASHILOV V.V. y REUTOV O.A.  
J. Organometal. Chem., 111, C13 (1976)
- (8) a/ EABORN C., KUNDU K. y PIDCOCK A.  
J. Organomet. Chem., 170, C18 (1979)  
b/ EABORN C., ODELL K. y PIDCOCK A.  
J. Chem. Soc. Dalton, 357 (1978)
- (9) BELLUCO U.  
Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum.  
Academic Press. London-New York. 1974.
- (10) CORONAS J.M. y SALES J.  
J. Organomet. Chem., 94, 107 (1975)
- (11) CORONAS J.M., ROSSELL O. y SALES J.  
J. Organomet. Chem., 97, 473 (1975)

- (12) CORONAS J.M., MULLER G. y SALES J.  
Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 6, 217 (1976)
- (13) ANTON M., CORONAS J.M. y SALES J.  
J. Organomet. Chem., 129, 249 (1977)
- (14) ANTON M., CORONAS J.M., MULLER G., SALES J. y SECO M.  
Inorg. Chim. Acta, 36, 173 (1979)
- (15) DOMENECH J.  
Tesis Doctoral. Barcelona 1981.
- (16) BASOLO F., CHATT J., GRAY H.B., PEARSON R.G. y SHAW B.L.  
J. Chem. Soc., 2207 (1961)
- (17) NUMATA S., KUROSAWA H. y OKAWARA R.  
J. Organomet. Chem., 102, 259 (1975)
- (18) CORONAS J.M., PERUYERO C. y SALES J.  
J. Organomet. Chem., 128, 291 (1977)
- (19) USON R., FORNIES J., MARTINEZ F. y REOYO I.  
XVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y química. Burgos 1980.
- (20) TOLMAN C.A.  
Chem. Rev., 77, 313 (1977)
- (21) FITTON P. y RICK E.A.  
J. Organomet. Chem., 28, 287 (1971)
- (22) ANDERSON G.K. y CROSS R.J.  
J. Chem. Soc. Dalton, 1246 (1979)
- (23) BERTINO R.J., DEACON G.B. y TAYLOR F.B.  
Aust. J. Chem., 7, 53 (1968)
- (24) HALPERN Y. y GARTI N.  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14, 71 (1975)
- (25) PAULIK F.E., GREEN S.I.E. y DESSY R.E.  
J. Organomet. Chem., 3, 229 (1965)

- (26) KUZMINA L.G., STRUCHKOV Yu.T., BASHILOV V.V., SOKOLOV V.I.  
y REUTOV O.A.  
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 621 (1978)
- (27) SULEIMANOV G.Z., BASHILOV V.V., MUSAEV A.A., SOKOLOV V.I.  
y REUTOV O.A.  
J. Organomet. Chem., 202, C61 (1980)
- (28) LAYTON A.J., NYHOLM R.S., PNEUMATICAKIS G.A. y TOBE M.L.  
Chem. Ind., 465 (1967)
- (29) ORTIZ A. y SALES J.  
Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., en prensa
- (30) ROMEO R., MINNITTI D., LANZA S., UGNAGLIATI P. y BELLUCO U.  
Inorg. Chem., 17, 2813 (1978)
- (31) COFFEY E., LEWIS J. y NYHOLM R.S.  
J. Chem. Soc., 1741 (1964)
- (32) GORSICH R.D.  
J. Am. Chem. Soc., 82, 3833 (1960)
- (33) NYHOLM R.S. y VRIEZE K.  
J. Chem Soc., 5337 (1965)
- (34) BAIRD M.C.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 367 (1967)
- (35) USON R., ROYO P. y GIMENO J.  
Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, 28, 355 (1973)
- (36) KUYPER J., LAAN R.v.d., JEANNEOUS F. y VRIEZE K.  
Transition Met. Chem., 1, 199 (1976)
- (37) USON R., FORNIES J. y NAVARRO R.  
J. Organomet. Chem., 96, 307 (1975)
- (38) McAULIFFE C.A. y LEVASON W.  
Phosphine, Arsine and Stibine complexes of the transition  
elements. Elsevier. Amsterdam. 1979.

- (39) NYHOLM R.S. y VRIEZE K.  
J. Chem. Soc., 5331 (1965)
- (40) RAZUVAEV G.A., KALININA G.S. y FEDOROVA E.A.  
J. Organomet. Chem., 190, 157 (1980)
- (41) NAKAMURA Y., MARUYA K. y MIZOROKI T.  
J. Organomet. Chem., 104, C5 (1976)
- (42) ROSSELL O. y SALES J.  
Inorg. Chim. Acta, 53, L1 (1981)
- (43) ROMEO R., MINNITTI D. y TROZZI M.  
Inorg. Chem., 15, 1134 (1976)
- (44) CLARK H.C. y WONG C.S.  
J. Am. Chem. Soc., 96, 7213 (1974)
- (45) WHITESIDES G.H., GAASCH J.F. y STEDRANSKI R.  
J. Am. Chem. Soc. 94, 5258 (1972)
- (46) TOLMAN C.A.  
Chem. Soc. Rev., 1, 337 (1972)
- (47) Van ELDIK R., PALMER D.A. y KELM H.  
Inorg. Chem., 18, 572 (1979)
- (48) CORONAS J.M., POLO C. y SALES J.  
Inorg. Chim. Acta, 48, 87 (1980)
- (49) CORONAS J.M., POLO C. y SALES J.  
Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 10, 53 (1980)
- (50) USON R., ROYO P. y GIMENO J.  
J. Organomet. Chem., 72, 299 (1974)
- (51) MASTIN S.H.  
Inorg. Chem., 13, 1003 (1974)
- (52) RANDALL E.W. y SHAW D.  
Mol. Phys., 10, 41 (1965)
- (53) DEACON G.B. y GREEN J.H.S.  
Chem. Ind., 1031 (1965)

- (54) DEACON G.B. y GREEN J.H.S.  
Spectrochim. Acta, 24 A, 845 (1968)
- (55) JENSEN K.A. y NIELSEN P.H.  
Acta Chem. Scand., 17, 1875 (1963)
- (56) WHIFFEN R.D.  
J. Chem. Soc., 1350 (1956)
- (57) SALES J.  
Tesis Doctoral. Barcelona. 1973.
- (58) JAFFRE G.H.H. y ORCHIN M.  
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.  
Wiley. 1970.
- (59) GRASELLI J.G.  
Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic  
Compounds.
- (60) THOMPSON J.A.J. y GRAHAM W.A.G.  
Inorg. Chem., 6, 1875 (1967)
- (61) GORDEY-MAGES, M.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2306 (1964)
- (62) BERTINO R.J., DEACON G.B. y TAYLOR F.B.  
Austr. J. Chem., 25, 1645 (1972)
- (63) DEACON G.B., GREEN J.H.S. y NYHOLM R.S.  
J. Chem. Soc., 3411 (1965)
- (64) NAKAMOTO K.  
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.  
Intersciencie. New York. 1970.
- (65) JANZ G.J., TOMKINS R.P.T.  
Nonaqueous Electrolytes Handbook. Academic Press. 1972.
- (66) PFEFFER M., BRAUNSTEIN P. y DEHAND J.  
Spectrochim. Acta, 30 A, 331, 342 (1974)

- (67) POLO C.  
Tesis Doctoral. Barcelona. 1980
- (68) HATHAWAY B.J. y HUNDERHILL A.E.  
J. Chem. Soc., 3091 (1961)
- (69) SOURISSEAU C., HERVIEU J. y VITORGE M.C.  
Spectrochim. Acta, 36 A, 153 (1980)
- (70) QUICKSALL C.O. y SPIRO T.G.  
Inorg. Chem., 9, 1045 (1970)
- (71) SWANSON B.I., RAFALKO J.J., SHRIVER D.F., SAN FILIPPO Jr.J.  
y SPIRO T.G.  
Inorg. Chem., 14, 1737 (1975)
- (72) JOHNSON J.R., ZIEGLER R.J. y RISEN W.M.  
Inorg. Chem., 12, 2349 (1973)
- (73) LIPPINCOTT E.R. y SCHROEDER R.  
J. Chem. Phys., 23, 1131 (1955);  
J. Am. Chem. Soc., 78, 5171 (1956)
- (74) ACKERMAN M., STAFFORD F.E. y VERHAEGEN G.  
J. Chem. Phys. 36, 1560 (1962)  
J. Chem. Phys. 33, 1748 (1960)
- (75) BARROW R.F., GISSANE W.J.M. y TRAVIS D.N.  
Nature, 201, 804 (1964)
- (76) PREGOSIN P.S. y KUNZ R.W.  
<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C N.M.R. of Transition Metal Phosphine Complexes.  
Springer-Verlag. Berlin.1979.
- (77) MATHER G.G., RAPSEY G.J.N. y PIDCOCK A.  
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 567 (1973)
- (78) SEN A. y HALPERN J.  
J. Am. Chem. Soc., 99, 8337 (1977)

- (79) GRIM S.O., KEITER R.L. y McFARLANE W.  
Inorg. Chem., 6, 1133 (1967)
- (80) HITCHCOCK P.B., JACOBSON B. y PIDCOCK A.  
J. Organomet. Chem., 136, 397 (1977)
- (81) BRUNETT M.J., DONALDSON P.B.  
Inorg. Chem., 16, 665 (1977)
- (82) ALLEN F.H. y PIDCOCK A.  
J. Chem. Soc., (A) 2700 (1968)
- (83) ALLEN F.H., PIDCOCK A. y WATERHOUSE C.R.  
J. Chem. Soc., (A), 2087 (1970)
- (84) LETCHER J.H. y Van WAZER J.A.  
J. Chem. Phys., 45, 2916 (1966); *ibid.* 44, 815 (1966);  
*ibid.* 45, 2926 (1966).
- (85) GORENSTEIN D.G.  
J. Am. Chem. Soc., 97, 898 (1975)
- (86) MANN B.E., MASTERS C., SHAW B.L., SLADE R.M. y STAINBANK R.E.  
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 881 (1971)
- (87) VLIET P.I., KUYPER J. y VRIEZE K.  
J. Organomet. Chem., 122, 99 (1976)
- (88) GRIM S.O. y FERENEC R.A.  
Inorg. Chim. Acta, 4, 277 (1970)
- (89) DODD R.E. y ROBINSON P.L.  
Química Inorgánica Experimental. Reverté. 1965.
- (90) JENSEN K.A.  
Z. Anorg. Chem., 229 (1936)
- (91) PARSHALL, G.W.  
Inorg. Synth., 12, 26 (1970)
- (92) UGO R., CARIATI F. y LA MONICA G.  
Inorg. Synth., XI, 105 (1968)
- (93) UGO R., CARIATI F. y LA MONICA G.  
Inorg. Synth., XI, 106 (1968)

- (94) SHEARER W.  
Can. J. Chem., 33, 1002 (1955)
- (95) MAYNARD J.L.  
J. Am. Chem. Soc., 46, 1510 (1924)
- (96) HALPERN Y. y GARTI N.  
J. Organomet. Chem., 92, 291 (1975)
- (97) BRAUER G.  
Química Inorgánica preparativa. Reverté. 1965.
- (98) SCHONIGER W.  
Microchim. Acta, 859 (1956)
- (99) VOGEL A.  
A text-book of Quantitative Inorganic Analysis. Logmans.  
1961.
- (100) ADAMS D.M. y RAYNOR R.B.  
Advanced Practical Inorganic Chemistry. Wiley. 1965

