

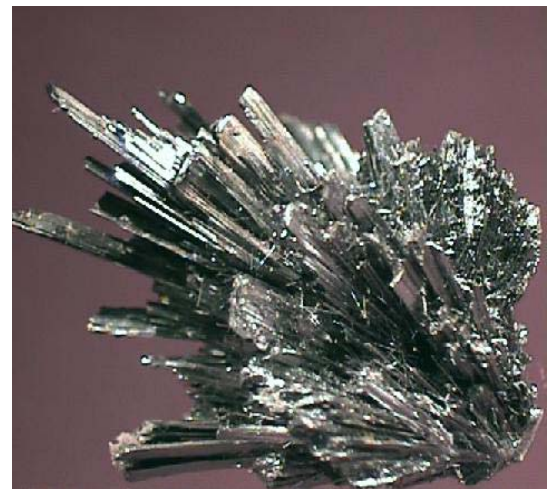
Tesi doctoral

**REACTIVITAT DEL FRAGMENT  $(\text{PT}_2(\mu\text{-S})_2)$   
EN COMPOSTOS DE FÓRMULA  $(\text{C}_2\text{PT}(\mu\text{-S})_2\text{PTC}_2)$**

**Rubén Mas i Ballesté**

Els ions calcogenur  $E^{2-}$  ( $E = S, Se, Te$ ) actuen com a lligands pont de la majoria de metalls de transició i del bloc p, alhora que els esmentats ponts són estables respecte a reaccions d'hidròlisi. Aquest comportament dels ions calcogenur s'atribueix a la combinació de dos factors: una càrrega negativa elevada i una polaritzabilitat alta. Com a conseqüència, els calcogenurs metàl·lics presenten generalment una estructura polimèrica, i són insolubles en els medis amb els quals no reaccionen. Aquestes estructures donen lloc a connexions infinites d'àtoms en una, dos o les tres dimensions de l'espai. Exemples de la gran diversitat estructural a la que dona lloc l'anió sulfur es troben en nombrosos minerals, els quals són sovint la matèria primera dels metalls que contenen. De fet, en un inventari recent dels minerals presents a la superfície de l'estat espanyol,<sup>1</sup> de les 639 espècies incloses, 70 contenen l'anió sulfur.

En aquesta pàgina es presenta una reduïda mostra de sulfurs metàl·lics binaris en la seva forma mineral més habitual.

**Argentita ( $Ag_2S$ )****Oropiment ( $As_2S_3$ )****Blenda ( $ZnS$ )****Cinabri ( $HgS$ )****Estibnita ( $Sb_2S_3$ )**

De l'elevada tendència que té el sofre per donar lloc a sulfurs metàl·lics ja en dona fe l'origen etimològic del seu nom: del llatí *sulphur*, que ve del sànscrit *sulvere*, terme que fa referència al fet que el coure perd el seu valor a l'unir-se a aquest element.

Qualitativament, l'afinitat de l'anió sulfur per nombrosos centres metàl·lics pot explicar-se en termes d'interaccions àcid-base dur-tou, segons la teoria de Pearson. Així, s'observa una major estabilitat dels compostos metall-sulfur quan més caràcter d'àcid tou té el catió metàl·lic. En conseqüència, és de preveure que centres metàl·lics amb característiques d'àcid tou tals com Pt(II) o Pd(II) formin compostos metall-sulfur altament estables.

La riquesa de la química de coordinació de l'anió sulfur pot emmarcar-se dins la química de coordinació dels lligands que contenen sofre, on es troben importants famílies de complexos metàl·lics. Per la seva proximitat a l'anió sulfur, cal considerar aquelles en les que l'anió tiolat<sup>2</sup> ( $SR^-$ ) o un tioéter<sup>3</sup> ( $SR_2$ ) actuen com a lligands. Ara bé, en base al nombre de parells electrònics no compartits sobre l'àtom de sofre, així com la seva polaritzabilitat, es pot proposar el següent ordre d'estabilitat dels complexos corresponents:  $S^{2-} > SR^- > SR_2$ .<sup>4</sup>

Malgrat les fascinants possibilitats de la química dels compostos metall-sulfur, aquest àmbit d'investigació va quedar oblidat durant força temps. Una raó que pot explicar la poca atenció dedicada durant molt temps a aquest àmbit de recerca, és la dificultat d'obtenir compostos no polimèrics.

No ha estat fins a la dècada del 1970, que s'ha aconseguit obtenir espècies moleculars discretes, l'estructura de les quals consisteix en un centre de fórmula  $M_xS_y$ . L'estratègia freqüentment seguida per a obtenir aquests compostos consisteix

en l'ús de lligands terminals que impedeixin la formació d'espècies polimèriques. Per exemple, quan el centre metàl·lic estudiat és Pt(II), els lligands terminals tipus fosfina han demostrat ser de gran utilitat.

Els agregats metall-sulfur tenen interessants propietats físiques que els fan potencialment útils per a diverses aplicacions tecnològiques. Algunes d'aquestes propietats són de naturalesa òptica, tal com la fotoluminiscència<sup>5</sup> o fenòmens d'òptica no lineal.<sup>6</sup> D'altres són de naturalesa elèctrica tal com els fenòmens de semiconducció.<sup>7</sup>

L'interès de l'estudi dels compostos de coordinació amb l'anió sulfur com a lligand va més enllà de l'atractiu acadèmic que es deriva de l'obtenció de una gran família de compostos de coordinació amb una gran varietat de centres metàl·lics i de geometries de coordinació. La participació de compostos d'aquest tipus en processos biològics i industrials aporta un interès addicional a la recerca dedicada a l'estudi de compostos metàl·lics amb l'anió sulfur.

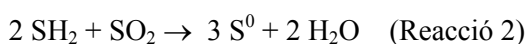
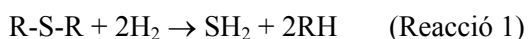
Pel que fa a l'interès biològic, es pot dir que diverses proteïnes que intervenen en diferents processos de transferència electrònica contenen fragments  $M_nS_n$ . Així, són coneguts els metalloenzims que contenen els fragments  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$ ,  $Fe_4S_4$ ...<sup>8,9</sup> els quals catalitzen processos químics on els mecanismes són de difícil estudi. Per tant, les aportacions que es facin en l'estudi de compostos sintètics relacionats, són d'interès per aquells que es dediquen a l'estudi del paper dels centres metàl·lics en la química dels éssers vius.

Adicionalment, s'ha descrit que la coordinació del Pt(II) als sofres cisteïnics de certes proteïnes és un factor determinant en la nefrotoxicitat i la desactivació de fàrmacs antitumorals que contenen aquest centre metàl·lic.<sup>10</sup> Tenint en compte aquest

fet, pot considerar-se que l'estudi dels compostos de Pt(II) amb lligands que contenen sofre té interès biomèdic.

A més a més de les implicacions biològiques, l'estudi de la química de coordinació de l'anió sulfur també té un interès industrial molt significatiu. Per una banda, un gran nombre de catalitzadors heterogenis utilitzats en la indústria química consisteix en calcogenurs de metalls de transició.<sup>4</sup> L'estudi de les propietats químiques d'aquests compostos en estat sòlid implica un pas endavant cap a la millora de les prestacions d'una varietat de processos químics industrials.

D'altra banda, recentment, s'han multiplicat els esforços en la investigació de processos químics catalitzats per metalls de transició relacionats amb l'abstracció del sofre en hidrocarburs. En alguns països s'han endurit les lleis referents al contingut en sofre dels carburants derivats del petroli. De fet, la legislació europea estableix que des de l'any 2000 el contingut màxim de sofre en les gasolines és de 150 ppm i en els gasolis de 350 ppm. Aquest límit quedarà reduït a 50 ppm per ambdós combustibles a partir de l'any 2005. És per aquest motiu que s'ha donat atenció especial a la química dels compostos metall-sofre. Específicament, els processos de Hidrodesulfurització (HDS) (reacció 1)<sup>11</sup> i el procés Clauss (reacció 2)<sup>12</sup> han merescut especial atenció.



Aquests processos estan catalitzats per metalls de transició, entre els quals el platí ocupa un lloc destacat. Els mecanismes d'aquestes reaccions impliquen el trencament d'un enllaç S-C i la conseqüent formació d'un enllaç M-S. Així doncs, l'estudi de la reactivitat dels

compostos metall-sulfur pot aportar una major comprensió dels mecanismes implicats en aquests processos de gran importància econòmica i ambiental. Majoritàriament, els catalitzadors usats en els processos industrials de HDS són per dur a terme catàlisi heterogènia. Nogensmenys, amb l'objectiu de millorar les seves prestacions, en els últims anys els esforços han estat dirigits cap a l'obtenció de catalitzadors en fase homogènia.

Aquesta tesi doctoral ha estat dedicada a l'estudi d'un tipus molt concret de compostos metall-sulfur: espècies que contenen el fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ , les quals han donat lloc a una família molt especial de compostos químics. La densitat electrònica en els àtoms de sofre d'aquests compostos permet la formació d'agregats homo- i heterometàl·lics. De fet, els complexos  $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$ , actuen com a lligand, ja que els anions sulfur de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  són capaços de coordinar altres centres metàl·lics. Per aquesta raó, aquests compostos són considerats com uns dels metal·lolligands més efectius coneguts fins ara.

L'ús dels compostos amb el fragment central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  com a metal·lolligands ha donat lloc a una gran varietat de complexos metàl·lics amb diverses geometries de coordinació al voltant dels centres metàl·lics addicionals, essent aquests bé metalls de transició o bé metalls post-transicionals. A més, hi ha indicis de que aquests compostos són reactius respecte diverses espècies no metàl·liques acceptores d'electrons, tals com electròfils orgànics ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) i àcids pròtics. Malgrat que l'ús d'aquests compostos com a metal·lolligands ha estat objecte d'intens estudi, altres aspectes de la seva química romanien desatesos abans de l'elaboració d'aquesta tesi doctoral. El conjunt de treballs que aquí es presenten tenen l'objectiu d'aportar

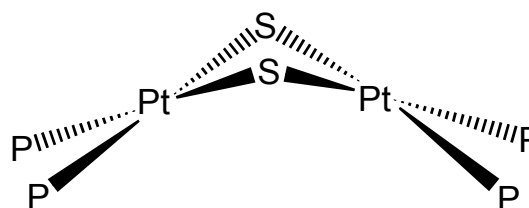
una nova i major comprensió de les peculiaritats químiques dels compostos amb el fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ . Alhora, els processos químics que es presenten en aquesta tesi doctoral pretenen contribuir a esbrinar els factors determinants de la

reactivitat dels anells  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  i en conseqüència obrir noves vies per a futurs treballs que continuïn revelant la sorprenent riquesa i diversitat química dels compostos metall-sulfur.

### I.1.- ESTRUCTURA MOLECULAR I ELECTRÒNICA DELS COMPOSTOS AMB EL FRAGMENT CENTRAL $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$

L'estructura dels compostos de partida d'aquest treball, de fórmula general  $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$  ( $\text{L}_2$  = difosfina quelatant), ve determinada pel fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ , és a dir, per l'anell de quatre àtoms format per dos anions sulfur i dos cations Pt(II). La coordinació del centre metàl·lic està completada per lligands tipus difosfina. La geometria en l'entorn del catió Pt(II) és plano-quadrada, com correspon a la majoria dels centres metàl·lics amb configuració electrònica  $d^8$ . Una representació esquemàtica d'aquesta unitat estructural es representa a la Figura I.1. Els principals paràmetres estructurals obtinguts per difracció de raigs X pels compostos amb l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  descrits a la bibliografia es presenten a la Taula I.1.<sup>13,14,15,16,17</sup>

característica d'aquesta família de compostos és l'angle dièdre entre els plans  $\text{PtS}_2$  ( $\phi$ ), el qual determina el grau de plegament de l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ . El valor de  $\phi$  varia en funció de la difosfina terminal. Cal remarcar que una de les característiques que explica la versatilitat del comportament químic de les espècies  $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$  és la facilitat amb la que pot variar el paràmetre estructural  $\phi$ . Així,



**Figura I.1.-** Representació esquemàtica de la unitat estructural  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$

Una variable estructural

**Taula I.1** Principals paràmetres estructurals publicats per als compostos que contenen l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$

Complex	Pt-S	Pt-P	Pt...Pt	S...S	Pt-S-Pt	S-Pt-S	P-Pt-P	$\phi^a$	ref
$[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{Py})_4(\mu\text{-S})_2]$	2.33	2.28	3.55	3.01	99.58	80.42	102.9	180.0	13
$[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$	2.11	2.22	3.17	2.69	99.03	80.27	98.7	168.2	14
$[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$	2.35	2.24	3.29	3.13	88.94	83.67	86.2	140.2	15
$[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]^b$	2.34	2.25	3.23	3.10	87.45	83.00	94.6	134.8	16
$[\text{Pt}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-S})_2]$	2.34	2.26	3.17	-	85.5	81.6	-	121.0	17

a) angle dièdre entre els dos plans S-Pt-S

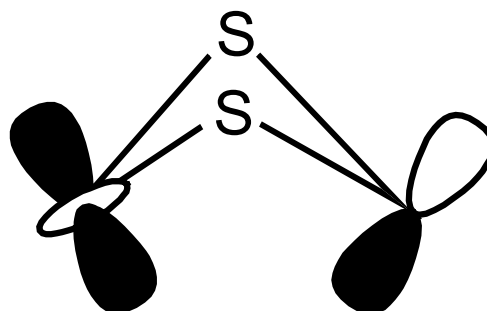
b) complex obtingut en el treball corresponent a aquesta tesi doctoral



**Figura I.2.-** Representació artística de la estructura dels compostos amb l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  d'acord amb la seva denominació habitual de "compostos tipus papallona"

mentre que l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  del compost  $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2]$  té una geometria pràcticament plana, els derivats del tipus  $\{Pt_2(\mu_3-S)_2M\}$  contenen el fragment central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  amb una geometria plegada. Aquestes peculiaritats estructurals expliquen per què els compostos amb l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  són coneguts amb el nom de "compostos tipus papallona". A la Figura I.2 es mostra una representació artística en la que els fragments  $\{Pt(P(CH_2)_3P)\}$  es superposen a les ales de la papallona, mentre que el cos inclou els dos anions sulfur pont.

Els factors implicats en aquest plegament han estat descrits en una publicació recent.<sup>18</sup> Una de les raons adduïdes per explicar aquesta característica estructural és una interacció metall-metall a llarga distància en la que estan implicats un orbital  $dz^2$  ocupat d'un àtom de platí i un orbital  $p_z$  buit de l'altre àtom de platí. A la Figura I.3 es representa aquesta interacció. Per a que aquesta sigui possible els centres metàl·lics han d'estar suficientment pròxims. Això significa que el plegament de l'anell pot ser una conseqüència de la disminució de la distància  $Pt \cdots Pt$ . Ara bé, l'apropament dels dos centres metàl·lics pot estar impedit per diversos factors. D'una banda, un lligand terminal amb un elevat impediment estèric fa més difícil el



**Figura I.3.-** Força impulsora del plegament de l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ : interacció metall-metall

plegament de l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ . Les dades presentades a la Taula I.1 permeten observar que lligands més voluminosos tals com  $PPh_3$  i  $PPh_2Py$ , els quals contenen tres anells aromàtics, impedeixen el plegament de l'anell central. Per altra part, un lligand pont més voluminós augmenta la separació entre els àtoms de platí, i per tant, disminueix la tendència de l'anell  $\{Pt_2(\mu-X)_2\}$  ( $X = S, Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$ ) a plegar-se si l'aníó  $S^{2-}$  és substituït per  $Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$ .

Les dades estructurals recollides a la bibliografia per als complexos amb anells centrals  $\{Pt_2(\mu-X)_2\}$  ( $X = Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$ )<sup>19,20,21,22</sup> (Taula I.2) confirmen les hipòtesis esmentades. En els compostos amb lligand pont  $Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$  les distàncies  $Pt-X$  i  $Pt \cdots Pt$  són significativament més llargues que les observades en els seus anàlegs amb  $X = S^{2-}$ . En conseqüència, a diferència del que s'observa per als complexos amb l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ , totes les estructures determinades per aquells amb l'anell  $\{Pt_2(\mu-X)_2\}$  ( $X = Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$ ) tenen una geometria plana, independentment de la fosfina terminal emprada.

La característica crucial de l'estructura electrònica del fragment  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  és l'elevada densitat electrònica en els àtoms de sofre. Càlculs teòrics efectuats en aquesta tesi doctoral revelen que l'orbital ocupat d'energia més elevada

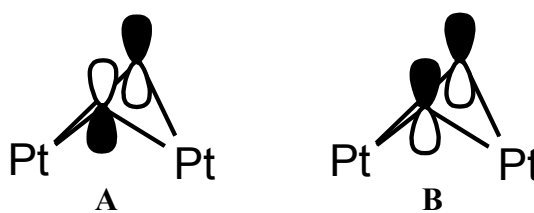
**Taula I.2** Principals paràmetres estructurals publicats per als compostos amb centre  $\{Pt_2(\mu-X)_2\}$  essent  $X = Se^{2-}$  o  $Te^{2-}$

Complex	Pt-X	Pt-P	Pt...Pt	X...X	Pt-X-Pt	X-Pt-X	P-Pt-P	$\phi^a$	ref
$[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-Se)_2]$	2.46	2.27	3.76	3.13	100.39	79.6	99.5	180.0	19
$[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-Te)_2]$	2.62	2.30	4.10	3.25	102.7	76.9	100.4	180.0	20
$[Pt_2(PEt_3)_4(\mu-Te)_2]$	2.61	2.28	4.10	3.26	102.9	77.1	106.1	180.0	21
$[Pt_2(dppe)_2(\mu-Te)_2]$	2.63	2.25	3.96	3.46	97.7	82.3	86.0	180.0	22

a) angle diedre entre els dos plans S-Pt-S

(HOMO) correspon a una combinació antienllaçant dels orbitals  $p_z$  perpendiculars a l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ , corresponents als anions sulfur (vegi's Figura I.4). L'orbital ocupat d'energia més propera a la de l'HOMO, anomenat HOMO-1, consisteix en una combinació enllaçant dels mateixos orbitals dels que està compost l'HOMO. D'aquest senzill anàlisi orbitalari s'en desprèn la conclusió òbvia que la densitat electrònica implicada en la reactivitat dels complexos amb l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  correspon bàsicament als anions sulfur. Aquesta peculiaritat té com a conseqüència

la seva capacitat per actuar com a donadors d'electrons, la qual és la base de tota la reactivitat descrita per a aquesta família de compostos.



**Figura I.4.-** HOMO (A) y HOMO-1 (B) del fragment  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$

## I.2.- PERSPECTIVA HISTÒRICA DE L'ESTUDI DELS COMPOSTOS AMB L'ANEL·L CENTRAL $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$

Els primers estudis dedicats als compostos Pt-sulfur daten de principis del segle XX. L'any 1903, Hofmann i Höchlen varen publicar per primer cop l'obtenció de l'anió  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-S}_5)_3]^{2-}$ .<sup>23</sup> Aquest va ser el primer exemple de molècula quiral de naturalesa purament inorgànica. Avui, es pot considerar aquest treball de fa cent anys com una primera fita en la recerca en l'àmbit dels compostos metall-sulfur. La seqüència cronològica de les aportacions més destacades en aquest camp es representa a la Taula I.5.

A principis dels anys 60, Chatt i Hart es varen dedicar a l'estudi de complexos bimetal·lics amb tiolats pont de fórmula  $[\text{Pt}_2(\text{PR}_3)_4(\mu\text{-SR}')_2]^{2+}$ .<sup>24</sup> Aquests autors varen proposar que l'estructura electrònica de l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  d'aquests compostos consistia en un sistema aromàtic en el que predominaven les interaccions  $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ . Tanmateix, no va ser fins l'any 1966 que es va publicar un nou avenç cap a l'obtenció d'espècies polimetàl·liques amb lligands sulfur pont. Així, Baird i Wilkinson varen publicar l'obtenció del compost  $[\text{Pt}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-S})]_2$ ,<sup>25</sup> el qual va ser el primer complex dinuclear de platí amb un lligand sulfur pont. Aquest compost contenia un enllaç metall-metall, i presentava una certa reactivitat respecte la substitució dels lligands CO i PPh<sub>3</sub>. Nogensmenys, la reactivitat del lligand sulfur quan estava coordinat a un metall romaní inexplorada.

Aquest aspecte va ser estudiat per Chatt i Mingos, l'any 1970,<sup>26</sup> i per Ugo i col·laboradors, l'any 1971.<sup>27</sup> Aquests investigadors varen ser els primers en sintetitzar un compost amb l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ . Chatt i Mingos varen obtenir el

compost  $[\text{Pt}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\mu\text{-S})_2]$  i Ugo i col·laboradors el compost  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$ . En ambdós treballs es va explorar la reactivitat dels anions sulfur amb agents electròfils orgànics, tals com CH<sub>3</sub>I i PhCH<sub>2</sub>Br, donant lloc a l'obtenció de les espècies monoalquilades  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})]^+$  (R = CH<sub>3</sub> o PhCH<sub>2</sub>). Addicionalment, Chatt i Mingos, en el seu treball inicial, varen obtenir el primer compost resultant de l'ús d'un complex amb l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  com a metal·lolligand: el complex trimetal·lic  $[\text{Pt}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6(\mu_3\text{-S})_2]\text{Cl}_2$ . Aquest va ser l'inici d'un àmbit d'investigació que avui encara viu una etapa de gran desenvolupament.

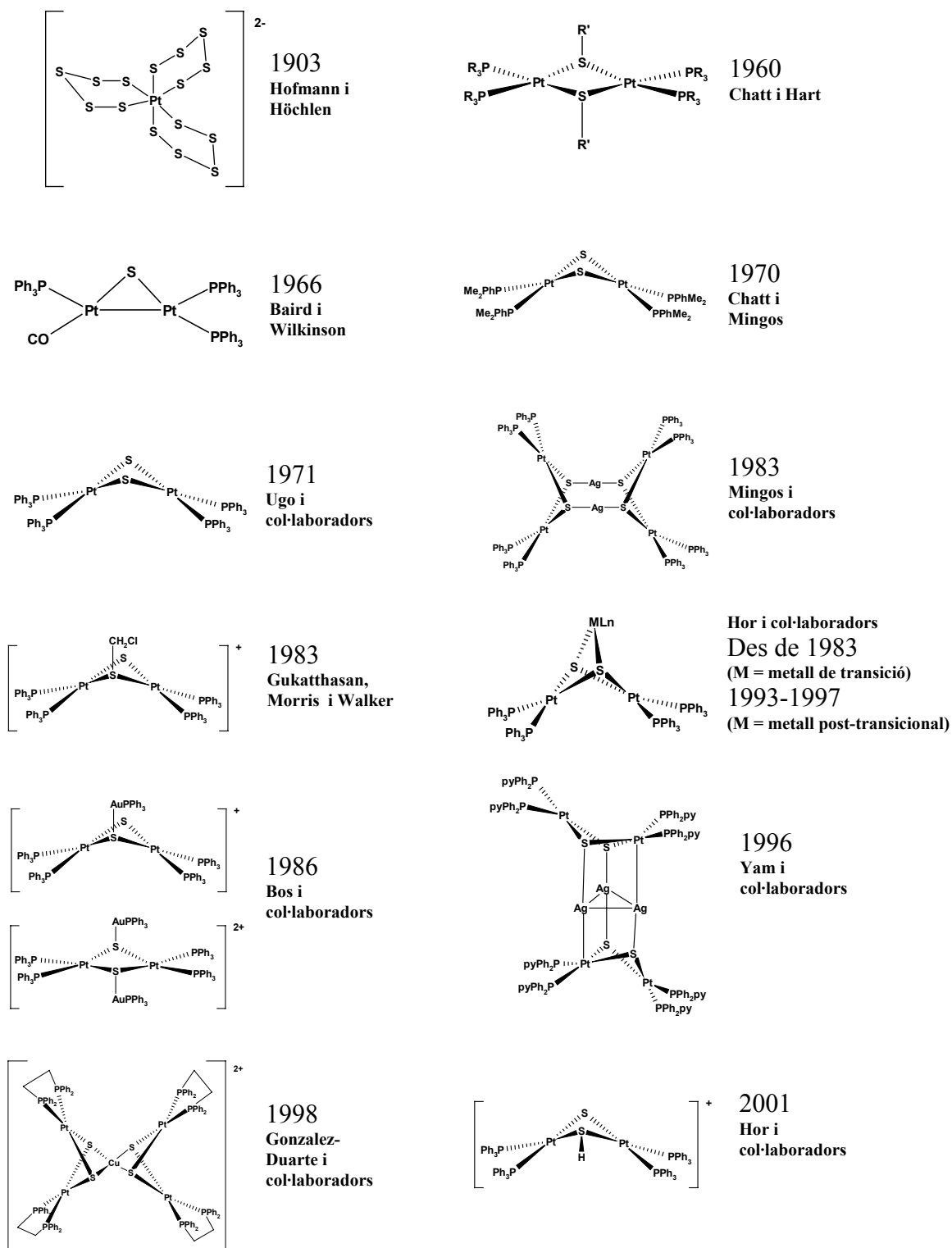
Malgrat el potencial interès de la química del l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ , que es podia intuir a partir dels treballs de Chatt i Mingos i d'Ugo i col·laboradors, no va ser fins a la meitat de la dècada dels 80 que es varen explorar les possibilitats que oferien aquest tipus de compostos. Des d'aquell moment, i fins aleshores, Andy T. S. Hor ha fet notables aportacions a l'estudi del comportament del complex  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  com a metal·lolligand.<sup>28</sup> Durant la segona meitat de la dècada dels vuitanta Mingos i Hor varen obtenir una sèrie d'agregats heterometal·lics utilitzant el complex  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  com a metal·lolligand en front de metalls de transició tals com Pd(II),<sup>29</sup> Hg(II),<sup>29</sup> Rh(I),<sup>30</sup> Ni(II),<sup>31</sup> Cu(I),<sup>31</sup> Co(II).<sup>32</sup> Habitualment, el complex obtingut corresponia a una situació en la que el compost  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  actuava com a lligand bidentat quelant obtenint-se espècies del tipus  $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-S})_2\}\text{ML}_n]$ . Ara bé, l'any 1983 Mingos i col·laboradors varen obtenir un nou complex,



$[\{Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2\}_2Ag_2]^{2+}$ , el qual va representar el primer exemple d'ensamblatge de dos metal·lolligands  $[Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2]$ , per donar lloc a una estructura de grans dimensions.<sup>33</sup>

Posteriorment, Bos i col·laboradors varen obtenir per reacció amb  $[Au(PPh_3)Cl]$  els agregats  $[\{Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2\}Au(PPh_3)]^+$  i  $[\{Pt_2(PPh_3)_4(\mu-S)_2\}\{Au(PPh_3)\}_2]^{2+}$ , en els quals cada fragment  $[Au(PPh_3)]^+$  es

**Figura I.5.-** Principals avanços en l'estudi del comportament químic dels compostos amb l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$



coordina a un únic anió sulfur.<sup>34</sup> Les estructures d'aquests dos compostos són anàlogues a les que s'esperaria per als compostos protonats

$[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$  i  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-SH})_2]^{2+}$ . Aquesta observació pot ser fàcilment entesa, a nivell qualitatiu, tenint en compte la isolobularitat entre els cations  $\text{H}^+$  i  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ .

L'any 1983 es va publicar un altre treball de gran transcendència en aquest camp d'investigació. Gukatthasan, Morris i Walker varen obtenir l'espècie  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$  a partir de la reacció de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>35</sup> Així, per primer cop, es va donar evidència de que els compostos amb un anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  són capaços d'activar la molècula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . D'aquesta manera, es presentava el primer de varis resultats dispersos sobre aquesta interessant reactivitat, de la qual no se n'havia fet un estudi sistemàtic fins a l'elaboració d'aquesta tesi doctoral. Atès que aquest dissolvent clorat actua com agent electròfil dèbil, la seva activació posa de manifest l'elevada nucleofilicitat dels anions sulfur en el centre  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ .

Ja en la primera meitat dels anys 90, es va demostrar que la versatilitat del compost  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  com a metal·lolligand es podia estendre a metalls post-transicionals tals com  $\text{Tl}(\text{I})$ ,<sup>36</sup>  $\text{Pb}(\text{II})$ ,<sup>37</sup>  $\text{Ga}(\text{III})$ ,<sup>38</sup>  $\text{In}(\text{III})$ ,<sup>38</sup> i  $\text{Bi}(\text{III})$ .<sup>39</sup>

Fins aquell moment, la nuclearitat dels complexos derivats de  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  era relativament baixa, alhora que la coordinació a l'heterometall era deguda exclusivament als anions sulfur de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ . Nogensmenys, l'any 1996 Yam i col·laboradors varen publicar l'obtenció de l'espècie  $[\{\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{py})_4(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ag}_3]^{3+}$ ,<sup>40</sup> la qual era l'espècie de major nuclearitat mai obtinguda utilitzant un metal·lolligand de fórmula  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$ . També, per primer

cop, s'observava que l'heterometall no només s'unia a l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  pels anions sulfur, sinó que la interacció metall-metall entre els àtoms de platí i de plata també era responsable de la cohesió d'aquesta espècie polimetàlica.

Les especials característiques de coordinació de les espècies  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  han fet possible l'obtenció d'entorns de coordinació inèdits per alguns centres metàl·lics. En concret, l'any 1998 González-Duarte<sup>15</sup> i col·laboradors varen publicar l'obtenció del complex  $[\{\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Cu}]^{2+}$ , el primer exemple on el catió  $\text{Cu}^{2+}$  està coordinat a quatre àtoms de sofre. L'estabilitat d'aquest complex és sorprenent si es té en compte la dificultat d'obtenir l'entorn de coordinació  $\text{CuS}_4$  en complexos de  $\text{Cu}(\text{II})$  amb lligands tiolat, atès que el  $\text{Cu}(\text{II})$  els oxida a disulfur tot reduint-se a  $\text{Cu}(\text{I})$ .

A finals de la dècada dels noranta, la capacitat dels compostos amb l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  per actuar com a lligands havia quedat àmpliament demostrada. Tanmateix, la relació d'aquest tipus de compostos amb processos químics més complexos estava poc explorada. D'altra banda, treballs recents han aportat noves dades d'interès. Així, l'any 2000, Sweighart i col·laboradors varen obtenir el compost  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  a partir de l'evolució espontània del producte de la reacció de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]$  amb dibenzotiofè  $\eta^6$ -coordinat.<sup>14</sup> En aquest treball s'estudiava la reactivitat de compostos model per esbrinar el mecanisme de les reaccions d'hidrodesulfurització amb catalitzadors homogenis. Aquest resultat és especialment rellevant ja que posa de manifest la relació dels compostos bimetàl·lics amb l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  amb un dels processos industrials més àmpliament estudiats.

Finalment, un últim treball publicat l'any 2001 per Hor i col·laboradors posa de

manifest que altres espècies acceptores d'electrons poden donar lloc a nous compostos a partir dels complexos  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$ . En aquest cas, es descriu l'obtenció de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$ , la qual és la més senzilla i evident de les espècies resultants de la reactivitat de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-S})_2]$  amb un àcid pròtic.<sup>41</sup> Aquest estudi, però, no analitza el procés químic desencadenat per la protonació del segon anió sulfur de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ .

En el context històric que s'acaba de detallar s'emmarca aquesta tesi doctoral. Els treballs ja publicats dedicats a l'estudi de la química dels compostos amb l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  han establert la versatilitat

d'aquests compostos com a metal·lolligands. Addicionalment, permeten intuir la seva potencial reactivitat envers espècies electroacceptores no necessàriament metàl·liques.

Tal com es descriu a l'epígraf següent, aquesta tesi doctoral s'ha dedicat a l'estudi d'algunes de les vessants inexplorades que ofereix la química dels compostos amb l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ . L'estudi d'aquests nous aspectes pretén aportar una major comprensió dels processos químics en els que intervenen els complexos  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$ , i alhora donar noves perspectives a la química d'aquests compostos.

### I.3.- ENUMERACIÓ I DESCRIPCIÓ DELS OBJECTIUS ESPECÍFICS D'AQUESTA TESI DOCTORAL

El treball que es presenta en aquesta tesi doctoral ha tingut com objectiu abordar, des de diferents perspectives, la riquesa de la química que presenten els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ . Els esforços s'han centrat en aclarir quins són els processos químics que es deriven de la nucleofilicitat de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , així com en determinar quins són els paràmetres que poden tenir un cert efecte en les reactivitats descrites. La diversitat dels sistemes utilitzats, així com els diferents enfocaments des dels quals s'han abordat els diversos estudis que es presenten, pretenen contribuir a una nova visió de les possibilitats que ofereixen els compostos amb anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , i per extensió els compostos  $\{\text{M}_2\text{X}_2\}$  (X = anió calcogenur).

En el marc de la informació bibliogràfica que es resumeix en la Taula I.5, els objectius proposats per aquesta tesi doctoral són els següents:

1.- Estudi del comportament dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\cap\text{P}$  =

difosfina quelant) com unitats estructurals bàsiques per obtenir complexos de nuclearitat controlada amb un fragment central de fórmula  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}_n$ .

(treball enviat a *Chemical Communications*)

2.- Estudi de la reactivitat del fragment  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}$  coordinat a un metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  i comparació amb la del mateix fragment en altres complexos de fórmula  $[\text{PtL}_2(\text{cod})]$ .

(treball enviat a *Organometallics*)

3.- Anàlisi detallada de la reacció dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  amb electròfils orgànics febles tals com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (*Inorganic Chemistry*, **2002**, *41*, 218)

4.- Anàlisi detallada de la reacció dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  amb àcids pròtics en presència (HCl) o absència ( $\text{HClO}_4$ ) d'anions coordinants.

(*Angewandte Chemie, International Edition in English*, **2002**, *41*, 2776  
*Chemistry, a European Journal*, **2003**, *9*, 5023.)

5.- Determinació de les propietats redox dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$   
(Treball enviat a *Dalton Transacions*)

Els treballs d'investigació sorgits en el desenvolupament dels objectius plantejats s'indiquen a continuació de cada objectiu. Tot seguit es fa una descripció de l'interès i significació de cadascun dels objectius proposats.

**OBJECTIU 1: Estudi del comportament dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  com unitats estructurals bàsiques per obtenir complexos de nuclearitat controlada amb un fragment central de fórmula  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}_n$ .**

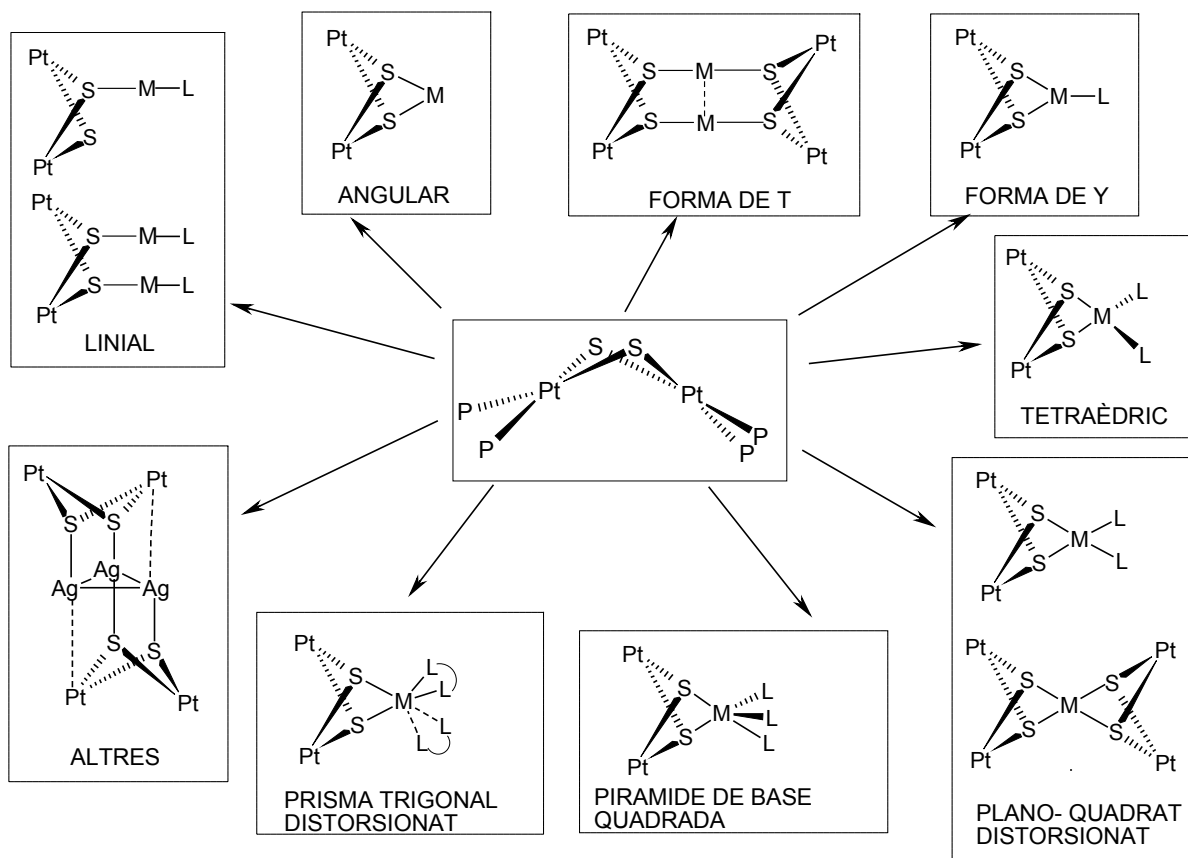
El control de les propietats físiques del compostos metall-sulfur està estretament relacionat amb la grandària dels agregats corresponents. Per tant, el disseny d'estratègies de síntesi per a l'obtenció de compostos polimetàl·lics de nuclearitat controlada és de gran interès en vista a les possibles aplicacions tecnològiques. Amb aquesta finalitat, s'han descrit alguns mètodes d'obtenció d'espècies polimetàl·liques de platí.<sup>42</sup> Pel que fa referència a compostos polimetàl·lics amb lligands calcogenur pont, s'han estudiat àmpliament les espècies amb metalls de la primera sèrie de transició així com les de molibdè. Contràriament, l'obtenció d'espècies polimetàl·liques amb lligands calcogenur pont utilitzant metalls de la segona i tercera sèrie de transició ha estat poc estudiada.<sup>43</sup>

En general, l'obtenció de compostos polimetàl·lics, no és resultat d'una ruta sistemàtica que permeti controlar la nuclearitat de l'agregat, sinó que, sovint, és més un producte de l'atzar que no pas d'una estratègia sintètica.

Tenint en compte l'esmentat fins ara, es va proposar com a un objectiu d'aquesta tesi doctoral trobar una estratègia de síntesi per l'obtenció de compostos polimetàl·lics amb un fragment central de fórmula general  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_n$  ( $n= 1, 3, 7\dots$ ). Per assolir aquest objectiu, s'ha utilitzat com a unitat estructural bàsica el metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$ .

Els compostos amb l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  han permès l'obtenció d'una gran varietat de compostos amb diferents modes de coordinació al voltant de l'heterometall, tal com es presenta a la Figura I.6. Habitualment, els agregats metàl·lics obtinguts corresponen a complexos de fórmula  $[\{\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu_3\text{-S})_2\}\text{ML}'_n]$ . L'ús de lligands L' inerts respecte a la substitució fa que l'espècie obtinguda no pugui progressar cap a l'obtenció de compostos de major nuclearitat. Així, encara que els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  han estat considerats com a unitats estructurals bàsiques, l'ús d'aquests complexos porta habitualment a la formació d'espècies trimetal·liques. Ocasionalment, la nuclearitat dels compostos obtinguts s'ha ampliat a complexos tetra-, penta- hexa- i heptametàl·lics, tal com es presenten a la Figura I.6. Ara bé, l'obtenció d'aquestes espècies de major nuclearitat no és fruit d'un mètode de síntesi que porti a l'obtenció de compostos de diferents nuclearitats de manera sistemàtica i controlada.

Figura I.6.- Modes de coordinació obtinguts usant els metal·lolligands  $[Pt_2(L)_4(\mu-S)_2]$



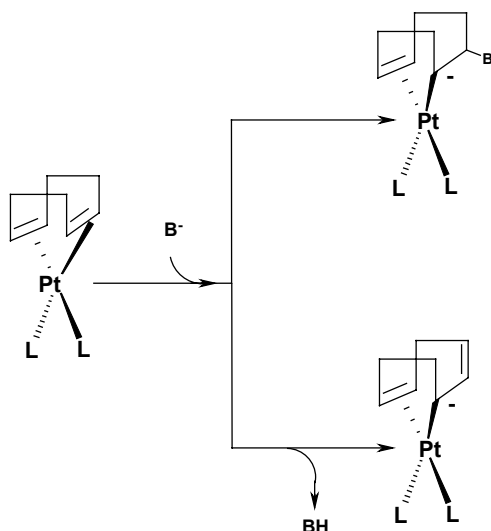
Per solucionar aquesta carència, l'estratègia seguida en el treball que es presenta en aquesta tesi doctoral consisteix en la síntesi d'un complex de fórmula  $[Pt_2(L)_4(\mu_3-S)_2]PtL'_2$  amb un lligand  $L'$  làbil respecte a la substitució. L'intercanvi de  $L'$  per anions sulfur, que poden actuar com a lligand pont, hauria de permetre la formació del compost hexametàl·lic  $[Pt_2(L)_4(\mu_3-S)_2]\{Pt_2(\mu-S)_2\}\{Pt_2(L)_4(\mu_3-S)_2\}$ . Aquest, té un anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$ , i per tant pot actuar novament com a metal·lolligand per generar una nova espècie amb el l'anell  $[\{Pt_2(\mu-S)_2\}_3PtL'_2]$ , que pot ser susceptible de donar lloc a un nou cicle d'expansió del fragment central  $Pt_nS_n$ . Seguint aquesta idea, i utilitzant  $L' = Cl^-$ , aquest treball ha permès l'ús dels compostos  $[Pt_2(L)_4(\mu-S)_2]$  com a unitats estructurals per construir "edificis químics" cada cop més grans i sofisticats.

**OBJECTIU 2: Estudi de la reactivitat del fragment  $\{Pt(cod)\}$  coordinat a un metal·lolligand  $[Pt_2(P\curvearrowright P)_2(\mu-S)_2]$  i comparació amb la del mateix fragment en altres complexos de fórmula  $[PtL_2(cod)]$ .**

La influència d'un metal·lolligand amb el fragment central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  en la reactivitat d'un fragment  $ML_n$  s'ha estudiat analitzant el comportament del fragment  $\{Pt(cod)\}$  en els complexos  $[\{Pt_2(dppp)_2(\mu_3-S)_2\}Pt(cod)]Cl_2$  i  $[\{Pt_2(cod)_2(\mu_3-S)_2\}Pt(dppp)]Cl_2$  quan aquests es fan reaccionar amb l'anió metòxid.

Tal com presenta a la Figura I.7, la reacció del fragment  $\{Pt(cod)\}$  amb una base té dues possibilitats: a) la inserció de la base sobre el doble enllaç,<sup>44</sup> b) l'abstracció d'un protó àcid. En aquest segon cas el protó abstrret presumiblement ha d'estar en una posició al·lilica, ja que,

**Figura I.7.-** Possibles productes de reacció dels compostos  $[\text{PtL}_2(\text{cod})]$  amb una base.



generalment, aquests són els protons més àcids en un compost olefínic.

La reacció d'inserció de l'anió metòxid a un doble enllaç del 1,4-ciclooctadiè (cod) en complexos de platí es ben coneguda.<sup>45</sup> Tanmateix, no s'ha descrit cap cas en que aquesta base hagi desprotonat el lligand cod. La seva desprotonació s'ha descrit només quan s'utilitzen amines terciàries com a base.<sup>46</sup> De fet, els exemples d'activació d'un enllaç C-H en complexos Pt-alquè són molt escassos. La majoria d'aquest tipus de compostos es mostren inerts respecte a la desprotonació dels lligands orgànics insaturats.<sup>47</sup> Si bé els complexos Pt-alquè catiónics haurien de mostrar una major reactivitat,<sup>48</sup> n'hi ha pocs casos descrits, degut a que la labilitat del lligand alquè en aquest tipus de compostos impedeix l'estudi del seu comportament químic.<sup>49</sup>

En aquest treball, l'estabilitat del lligand cod respecte la substitució en els compostos amb fragment

$[\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]^{2+}$ , malgrat la seva naturalesa catiónica, ha permès l'estudi de la seva reactivitat envers l'anió metòxid.

Així, s'ha pogut demostrar que la reacció amb l'anió metòxid dóna lloc a la desprotonació d'un carboni al·lílic del lligand cod. Aquesta observació és especialment significativa si es té en compte que és el primer cas en que aquesta base dóna lloc a la reacció de desprotonació del fragment  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}$ . Per tant, l'entorn químic en el que està ubicat aquest fragment en les compostos  $[\{\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu_3\text{-S})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$  i  $[\{\text{Pt}_2(\text{cod})_2(\mu_3\text{-S})_2\}\text{Pt}(\text{dppp})]\text{Cl}_2$  canvia la seva reactivitat.

En resum, aquest treball presenta un cas en el que s'ha aconseguit modular la reactivitat dels compostos  $[\text{L}_2\text{M-alquè}]$  controlant la naturalesa del lligand L.

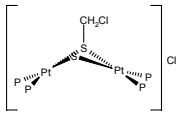
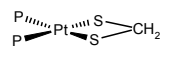
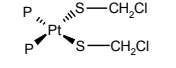
### **OBJECTIU 3: Anàlisi detallada de la reacció dels compostos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ amb electròfils orgànics febles tals com $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

Una de les característiques químiques més desconcertants dels compostos amb el fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  és la seva reactivitat amb el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . De fet, aquest dissolvent es considera generalment inert, i per això sorprèn l'evolució immediata de l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  al tenir contacte amb l'esmentat solvent. Tanmateix, a la bibliografia es poden trobar alguns exemples en els que un base suficientment forta desplaça algun anió clorur de la molècula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Algunes de les molècules que son capaces d'activar aquest enllaç C-Cl són: sulfurs metàl·lics,<sup>50</sup> amines,<sup>51</sup> hidrurs metàl·lics,<sup>52</sup> tiolats<sup>53</sup> o pirazols.<sup>54</sup> Sembla doncs que el clorur de metilè no és un dissolvent tant innocent com sovint s'espera.

L'elevada basicitat dels anions sulfur en el fragment  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  explica que en presència de  $CH_2Cl_2$  s'iniciï una sèrie de reaccions, que comencen pel trencament d'un enllaç C-Cl i la formació d'un enllaç C-S. De fet, aquesta és una reacció orgànica de substitució nucleòfila. Tanmateix, l'entorn inorgànic que s'imposa a l'anió sulfur en l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  fa que les regles de joc canviïn, i per tant els productes i camins de reacció són diferents del que s'esperaria en una reacció en absència de compostos inorgànics. La reactivitat dels compostos  $\{Pt_2(\mu-X)_2\}$  envers halurs d'alquil ha tingut aplicacions sintètiques per a l'obtenció de, per exemple, diselenoèters macrocíclics.<sup>55</sup> Les possibles aplicacions de la reactivitat dels compostos amb l'anell  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  amb agents electròfils orgànics, evidencien l'interès d'entendre quins són els factors que hi poden influir.

La primera evidència de la reactivitat dels compostos amb el fragment  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$  amb  $CH_2Cl_2$ <sup>35</sup> prové de l'any

**Taula I.3.-** Complexos obtinguts de la reacció de  $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$  amb  $CH_2Cl_2$

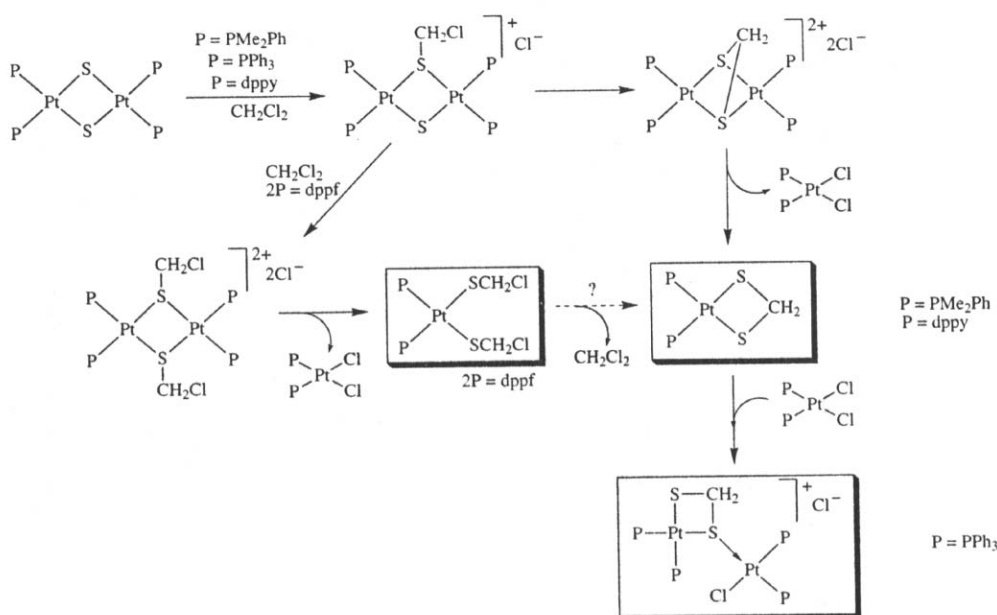
complex	ligand terminal	evidències experimentals	ref.
	P= PPh <sub>3</sub> P <sub>2</sub> = dppf <sup>a</sup>	RMN	35 56
	P= PMe <sub>2</sub> Ph P= dppy <sup>b</sup>	RMN i difracció de Raigs X	57 58
	P <sub>2</sub> = dppf <sup>a</sup> P= PPh <sub>3</sub>	RMN	56 59

<sup>a</sup> dppf= [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>b</sup> dppy= PPh<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)

1983. Des d'aquella data s'han publicat diversos resultats en els que aquest tipus de complexos reaccionen amb el diclorometà. Aquesta reactivitat no dona un producte únic,<sup>35,56,57,58,59</sup> d'acord amb el que es mostra a la Figura I.8 i a la Taula I.3.

Els resultats obtinguts amb diferents fosfines semblen indicar que la reactivitat de l'anell central  $\{Pt_2(\mu-S)_2\}$

**Fig. I.8.-** Esquema proposat a la bibliografia per a la formació de diversos tiolats metàl·lics a partir de la desintegració del centre  $\{Pt_2S_2\}$  per efecte del  $CH_2Cl_2$ . Els compostos emmarcats han estat aïllats i caracteritzats per difracció de Raigs X



amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  depèn dramàticament del lligand terminal.

Per altra part, utilitzant una mateixa difosfina, s'han publicat diferents productes de reacció amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Això és indicatiu de que la reacció d'aquests compostos bimetal·lics amb diclorometà és un procés químic per etapes. Així, depenent de l'estadi en que s'aturi la reacció pot observar-se un o un altre producte de reacció.

Totes les dades recollides a la bibliografia sobre els compostos aïllats en la reactivitat de  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es resumeixen en la Taula I.3. De la recopilació d'aquests treballs va sorgir la proposta de l'esquema de reacció que es presenta a la Figura I.8, el qual va aparèixer en un article de revisió l'any 1999.<sup>28</sup> Aquesta proposta va ser un intent d'unificar les dades que apareixien en la bibliografia. Tanmateix, es posava de manifest la mancança d'una explicació global d'aquest procés químic.

Tenint en compte les dades existents es va considerar interessant proposar-se dos objectius:

1) Determinar la seqüència de reaccions que experimenten els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  en presència de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

2) Determinar l'efecte del lligand terminal en aquesta reactivitat.

Per assolir aquests objectius es va fer el seguiment, per tècniques de RMN i d'espectrometria de masses, de la reacció dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Aquest treball comparatiu ha permès establir un únic camí de reacció que inclou els resultats presents a la bibliografia. Per tant, s'ha entès que els diferents productes detectats a través dels anys corresponen a diferents etapes del camí de reacció que segueix l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$  al reaccionar amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A més, s'ha determinat que l'estabilitat relativa dels diferents

compostos intermedis depèn del lligand terminal. S'ha comprovat, doncs, que el control de paràmetres com l'angle quelat que imposen les diferents fosfines, dppp i dppe, pot permetre l'obtenció d'un o altre producte al llarg d'un mateix procés químic.

#### **OBJECTIU 4: Anàlisi detallada de la reacció dels compostos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ amb àcids pròtics en presència (HCl) o absència ( $\text{HClO}_4$ ) d'anions coordinants.**

Després de l'estudi del comportament dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{L})_4(\mu\text{-S})_2]$  com a donadors d'electrons envers centres metàl·lics i agents electròfils orgànics, un pas lògic a seguir és l'estudi de la reactivitat d'aquests complexos envers l'acceptor d'electrons més simple i, probablement, amb més implicacions biològiques i industrials: el protó.

Per tal d'abordar l'estudi detallat de la química implicada en la protonació de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ , s'han dut a terme dos treballs diferents que han donat lloc a dues publicacions. El punt de partida d'ambdós treballs ha estat l'obtenció de l'espècie monoprotonada  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{X}$  ( $\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe}$  o  $\text{dppp}$ ). A partir d'aquest punt s'han explorat les conseqüències de que en l'anell  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})\}^+$ , hi hagi un segon lloc bàsic (l'anió sulfur sense protonar). Així, el primer treball s'ha centrat en la interacció  $\text{S-H}\cdots\text{S}$ , mentre que el segon treball s'ha centrat en l'evolució química posterior a la protonació del fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})\}^+$ . A continuació s'indiquen detalls específics referents a l'interès i la significació de cadascun d'aquests dos treballs.

*a) Primera evidència d'una transferència protònica ràpida  $\text{SH}\cdots\text{S}$  en un complex metàl·lic.*

Les interaccions febles no covalents, tals com els enllaços d'hidrogen, són de gran interès, degut a que són l'eina



clau que tenen les molècules per donar lloc a entitats supramoleculares organitzades.

L'enllaç d'hidrogen entre dos àtoms de sofre, és una interacció poc estudiada malgrat la importància que pot tenir en proteïnes amb un alt nombre de residus de cisteïna.

En molècules d'origen no biològic s'han descrit interaccions S-H...S en mostres cristal·lines.<sup>60</sup> En sistemes inorgànics hi ha pocs precedents d'interaccions S-H...S.<sup>61</sup> Aquest fet es deu a que un lligand tiolat quan es protona perd el seu poder coordinant. Per tant, sistemes en els que el protó d'un lligand tiol R-SH interaccioni amb un sofre d'un lligand tiolat són pràcticament impossibles en sistemes inorgànics. Nogensmenys, el lligand SH<sup>-</sup> té prou densitat electrònica com per donar lloc a complexos de coordinació del tipus M-SH.

Seguint el raonament anterior, la situació òptima per a observar una interacció S-H...S en un sistema inorgànic consisteix en un complex en els que els lligands S<sup>2-</sup> i SH<sup>-</sup> estiguin suficientment pròxims. Aquest és precisament el cas dels compostos [Pt<sub>2</sub>(P∩P)<sub>2</sub>(μ-S)(μ-SH)]X. Així, era raonable esperar que el protó del grup SH<sup>-</sup> presentés una interacció important amb el lligand S<sup>2-</sup>. En caracteritzar aquests compostos s'ha demostrat que aquesta interacció no es limita a un enllaç d'hidrogen, sinó que l'elevada basicitat del lligand sulfur fa possible un procés de transferència protònica intramolecular. Aquest és el primer cas descrit per aquest procés en un sistema inorgànic.

*b) Evolució química de [Pt<sub>2</sub>(P∩P)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>], P∩P= dppp o dppe, amb àcids pròtics.*

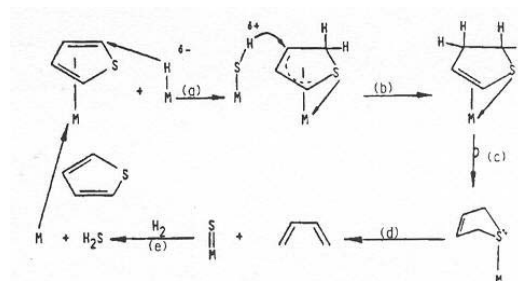
Els compostos [Pt<sub>2</sub>(P∩P)<sub>2</sub>(μ-S)(μ-SH)]X són perfectament estables fins i tot en atmosfera oberta durant mesos. Tenint en compte això, s'ha volgut donar un pas més enllà estudiant les

conseqüències d'una segona protonació en l'estabilitat de l'anell {Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}. Els resultats obtinguts indiquen que compostos que aparentment no semblen tenir cap relació tals com [Pt<sub>2</sub>(P∩P)<sub>2</sub>(μ-S)(μ-SH)]<sup>+</sup> o [Pt(P∩P)(SH)<sub>2</sub>] participen d'un complex procés químic detonat per la doble protonació de l'anell central {Pt<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}.

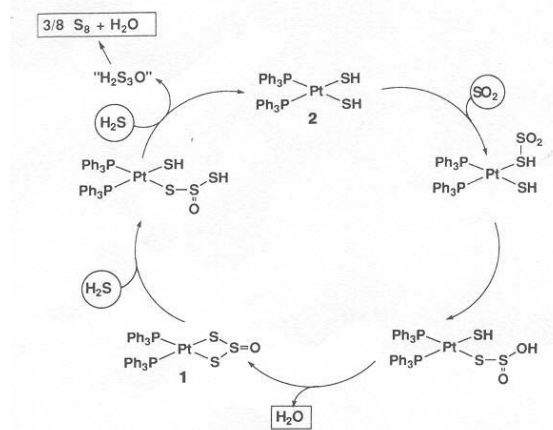
L'interès d'aquestes espècies es pot emmarcar en l'àmbit de processos relatius a l'abstracció de sofre en hidrocarburs. Això és així ja que, per una banda, espècies que es proposen com a intermedis de processos d'hidrodesulfurització contenen el fragment M-SH<sup>62</sup> (Figura I.9). Per altra part els compostos [PtL<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>] s'han proposat com a catalitzadors homogenis dels procés Claus.<sup>63</sup> (Figura I.10).

La inestabilitat de les espècies diprotonades [Pt<sub>2</sub>(P∩P)<sub>2</sub>(μ-SH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> contrasta amb la obtenció de les espècies [Ni<sub>2</sub>L<sub>4</sub>(μ-SH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>,<sup>64</sup> així com de diversos

**Fig. I.9** .- Mecanisme proposat per al procés HDS del tiofè



**Fig. I.10** .- Mecanisme proposat per al procés Claus catalitzat per [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>]



compostos del tipus  $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-SR})_2]^{2+}$ .<sup>65</sup> Aquest contrast posa de manifest les especials peculiaritats químiques del fragment  $\{\text{M}_2\text{S}_2\}$ , les quals difereixen segons M sigui platí o níquel. Per altra part es demostra que les espècies  $\text{SR}^-$  tenen diferents característiques químiques depenent de si R és un protó o un radical orgànic. És a dir, que el grup  $\text{SH}^-$  no és un bon model per a lligands tiolat.

Aquest estudi s'ha dut a terme utilitzant les difosfines dppe o dppp així com dos àcids diferents: un amb anions coordinants (HCl) i un amb anions no coordinants ( $\text{HClO}_4$ ). Com a resultat d'aquest s'ha pogut establir l'efecte del angle quelat en la reactivitat de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  i s'ha revelat la inestabilitat intrínseca de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\text{SH})_2\}^{2+}$ , la qual no s'havia descrit anteriorment a la bibliografia.

#### **OBJECTIU 5: Determinació de les propietats redox dels compostos $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ .**

La base química dels objectius anteriors consisteix, en essència, en la formació d'un enllaç S-X, essent X un centre metàl·lic, un radical orgànic o un protó, la qual prové de l'habilitat dels anions sulfur en els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  per actuar com a donadors d'electrons. Tanmateix, no s'ha explorat, fins aquest moment, la conseqüència més immediata d'aquesta fàcil electrodonació: la cessió total d'electrons, és a dir, els possibles processos d'oxidació que pugin presentar els complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ . Aquest ha estat el darrer objectiu d'aquesta tesi doctoral.

Una propietat característica dels anions  $\text{S}^{2-}$  és la seva habilitat per a formar enllaços amb més àtoms de sofre donant lloc a anions polisulfur, per exemple  $\text{S}_2^{2-}$ . Els mètodes per a la síntesi d'anions  $\text{S}_x^{2-}$  es

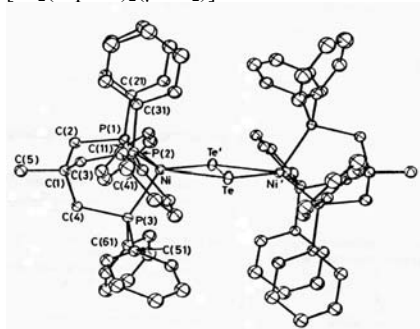
troben descrits en la literatura clàssica de síntesi inorgànica<sup>66</sup> des de fa dècades. Per altra part també és ben conegut el fet que quan es treballa amb tiols o tiolats metàl·lics és possible que es produeixi l'oxidació dels mateixos per l'oxigen atmosfèric o bé per la naturalesa del metall, amb la conseqüent formació del disulfur corresponent. Tenint en compte aquests processos d'oxidació comuns en els compostos que contenen àtoms de sofre, és coherent pensar que els metal·lolligands considerats en aquest treball,  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ , també presentin aquest tipus de reactivitat. Si així fos, seria interessant analitzar quins canvis estructurals implica el procés d'oxidació dels lligands  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{S}_2^{2-}$ .

En base a una recerca bibliogràfica en el *Cambridge Structural Database* es pot concloure que la distància mitjana entre dos àtoms de sofre units en forma de disulfur és de 2.1 Å, mentre que la distància  $\text{S}\cdots\text{S}$ , en els complexos  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ , és de l'ordre de 3.1 Å. Sembla doncs, que sotmetent els compostos esmentats a un procés d'oxidació, ja sigui electrolítica o química, es produeixin els canvis estructurals necessaris per a que sigui possible la formació d'un fragment disulfur en el centre d'aquestes molècules.

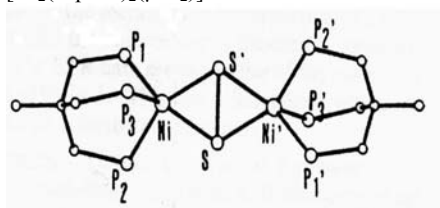
A la bibliografia s'ha trobat únicament tres compostos que contenen el fragment estructural  $\{\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{M}\}$  (M= ió metàl·lic del grup 10,  $\text{X}_2 =$  anió dicalcogenur).<sup>21,67,68</sup> Les seves estructures moleculars es mostren a les Figures I.11-I.13, mentre que les seves característiques estructurals més significatives, així com el mètode de síntesi, es donen a la Taula I.4.

Si bé en el cas dels complexos de níquel no es coneixen les seves formes reduïdes,  $\{\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{M}\}$ , en el treball de A. L. Ma *et al.*<sup>21</sup> es descriu tant el complex  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2]$  com la seva forma oxidada  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te}_2)]^{2+}$ . En aquest

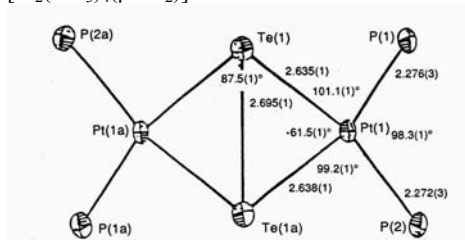
**Fig. I.11.-** Estructura molecular de  $[\text{Ni}_2(\text{triphos})_2(\mu\text{-Te}_2)]$



**Fig. I.12.-** Estructura molecular de  $[\text{Ni}_2(\text{triphos})_2(\mu\text{-S}_2)]^+$



**Fig. I.13-** Estructura molecular de  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te}_2)]^{2+}$



darrer cas, les dades electroquímiques, obtingudes a partir d'estudis de voltametria cíclica, varen permetre dissenyar un procés de síntesi de  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te}_2)]^{2+}$  a partir de  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2]$  amb  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{SbF}_6]$  com agent oxidant.

Recentment s'ha demostrat que el fragment  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Hg}\}^{2+}$ , en el que l'àtom de mercuri està coordinat a un sol lligand sulfur, exhibeix un procés d'oxidació monoelectrònica del qual n'és responsable el lligand sulfur que no coordina l'àtom de mercuri.<sup>69</sup>

**Taula I.4.-** Característiques estructurals i mètode de síntesi de compostos de fórmula general  $[\text{M}_2(\text{L}_4)(\mu\text{-X}_2)]^{n+}$  (M= metall del grup 10; X<sub>2</sub>= ió dicalcogenur)

Complex	$\phi$	X-X (Å)	síntesi	Ref.
$[\text{Ni}_2(\text{triphos})_2(\mu\text{-Te}_2)]$	180°	2.802	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Te}^0 + \text{NaBH}_4 + \text{triphos}$	67
$[\text{Ni}_2(\text{triphos})_2(\mu\text{-S}_2)]^+$	180°	2.208	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{triphos}$	68
$[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te}_2)]^{2+}$	107°	2.695	$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6] + \text{TePEt}_3$ o bé $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2] + [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{SbF}_6]$	21

Tenint en compte tots els antecedents bibliogràfics esmentats, sembla que l'oxidació dels complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  per donar lloc a  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S}_2)]^{2+}$  ha de ser factible.

La química redox de compostos binuclears del tipus  $\{\text{M}_2\text{X}_2\}$  (X = O, S) és de gran interès degut a les similituds amb varies biomolècules que catalitzen diversos processos redox imprescindibles per al sosteniment de la vida. Per aquesta raó no és estrany que es puguin trobar a la bibliografia diferents treballs dedicats a l'estudi del comportament redox d'aquesta família de compostos. Aquests estudis s'han fet tant des d'una aproximació experimental<sup>70</sup> com teòrica.<sup>71</sup>

Aquest treball ha explorat les propietats redox dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$  des d'un punt de vista tant experimental com teòric intentant aportar una nova dimensió a l'estudi de les espècies bimetal·liques amb lligands calcogenur pont, en el seu paper de donadors d'electrons.

#### I.4.- COL·LABORACIONS AMB ALTRES INVESTIGADORS

En l'elaboració d'aquesta tesi doctoral, ha estat necessària la combinació de diferents tècniques experimentals així com consideracions teòriques. Per aquesta raó han estat imprescindibles les col·laboracions amb diversos especialistes. Així, les estructures cristal·lines resoltes per difracció de Raigs X en monocristall es deuen al Dr. William Clegg de la Univeristat de Newcastle Upon Tyne, U.K. Tanmateix, les Drs. Marta Vilaseca i Irene Fernández del Servei d'Espectrometria de Masses del Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona, han col·laborat activament en l'enregistrament dels espectres de masses amb les tècniques MALDI-TOF, FABS i ESI. Les anàlisis elementals s'han dut a terme en el servei d'anàlisi química de la Universitat Autònoma de Barcelona. L'obtenció de les mesures electroquímiques, així com la seva interpretació han estat dutes a terme pel doctorant que presenta aquesta tesi sota la

direcció i col·laboració del Dr. Dominique de Montauzon del Laboratoire de Chimie de Coordination del CNRS (Toulouse, França). Els càlculs corresponents a les reactivitats envers  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i àcids pròtics han estat duts a terme pel Dr. Gabriel Aullón i per Claire Mégret sota la direcció del Dr. Lledós. En canvi, els treballs teòrics corresponents a la reactivitat del fragment  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}$  en  $[\{\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2\text{Pt}(\text{cod})\}_2]$ , així com els corresponents a l'estudi per l'obtenció de compostos polimetàl·lics amb el fragment central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_n$ , han estat duts a terme pel doctorant que presenta aquesta tesi doctoral. Els càlculs corresponents a l'estudi de les propietats redox dels compostos amb l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  han estat parcialment elaborats per qui presenta aquesta tesi amb la col·laboració de Claire Mégret. Vull agrair la participació de tots els investigadors que han aportat els seus coneixements i destreses, tot augmentant la qualitat i la validesa del resultats obtinguts.



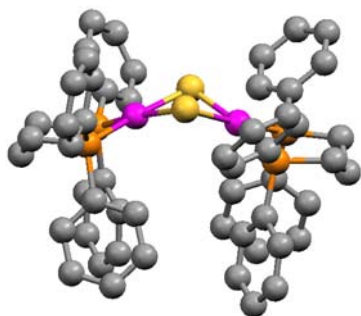




El desenvolupament dels objectius esmentats en la introducció d'aquesta tesi doctoral ha donat lloc a sis treballs d'investigació, els quals aporten una nova perspectiva de la reactivitat de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  en els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\curvearrowright\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\curvearrowright\text{P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ,  $n = 2, \text{dppe}; 3, \text{dppp}$ ).

Mentre que el compost  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$  ja havia estat descrit en un treball anterior,<sup>15</sup> el complex  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  no havia estat obtingut. Per tant, una primera tasca corresponent a aquesta tesi doctoral ha estat la síntesi i caracterització espectroscòpica i estructural del compost  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$ . La síntesi s'ha dut a terme fent reaccionar el complex monometàl·lic  $[\text{PtCl}_2(\text{dppp})]$  amb  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Una representació de l'estructura molecular d'aquest complex obtinguda per difracció de raigs X en monocristall es presenta a la Figura II.1. Les dades estructurals d'aquest darrer compost es poden trobar en el capítol d'introducció juntament amb les dels seus anàlegs, amb altres fosfines terminals, descrits a la bibliografia.

**Figura II.1.-** Estructura del compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}]$  determinada per difracció de raigs X en monocristall



L'elevada densitat electrònica dels anions sulfur en el fragment  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  fa que els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\curvearrowright\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  reaccionin amb un ampli ventall d'espècies acceptores d'electrons. Aquesta tesi ha abordat l'estudi del comportament químic d'aquests

compostos quan desenvolupen el paper de lligands envers centres metàl·lics així com quan es comporten com a nucleòfils envers agents electròfils no metàl·lics.

Adicionalment, el paper del fragment  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  com a donador d'electrons també es veu reflexat en processos redox en els que els anions sulfur s'oxiden. Per tal d'explorar aquesta vessant de la seva química, s'han determinat quins processos d'oxidació presenten els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\curvearrowright\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\curvearrowright\text{P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ,  $n = 2, 3$ )

Si bé els articles d'investigació sorgits com a resultat dels objectius proposats s'inclouen en aquesta memòria, a continuació es dona un resum global dels aspectes químics més rellevants descrits en cadascun dels articles.

Aquesta anàlisi es farà considerant el treball dut a terme en tres grans blocs. El primer inclou els articles 1 i 2, on s'han explorat les possibilitats que ofereix el compost  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  quan es comporta com a metal·lolligand. Així, per una banda, utilitzant aquest complex com a unitat estructural bàsica, s'ha descrit un mètode per construir espècies macromoleculares amb un fragment central de fórmula general  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}_n$ . Per altra part, s'ha investigat l'efecte que té la coordinació del metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  en la reactivitat del fragment metàl·lic  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}^{2+}$ .

Un segon bloc correspon als articles 3, 4 i 5, on s'han estudiat els processos químics impulsats per la reacció dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\curvearrowright\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\curvearrowright\text{P} = \text{dppe}$  o  $\text{dppp}$ ) envers dues espècies electròfiles no metàl·liques:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i el protó.

Finalment l'últim bloc considerat correspon a l'article 6, on combinant mesures electroquímiques i càlculs teòrics, s'ha estudiat l'oxidació dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\curvearrowright\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\curvearrowright\text{P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ,  $n = 2, 3$ ).



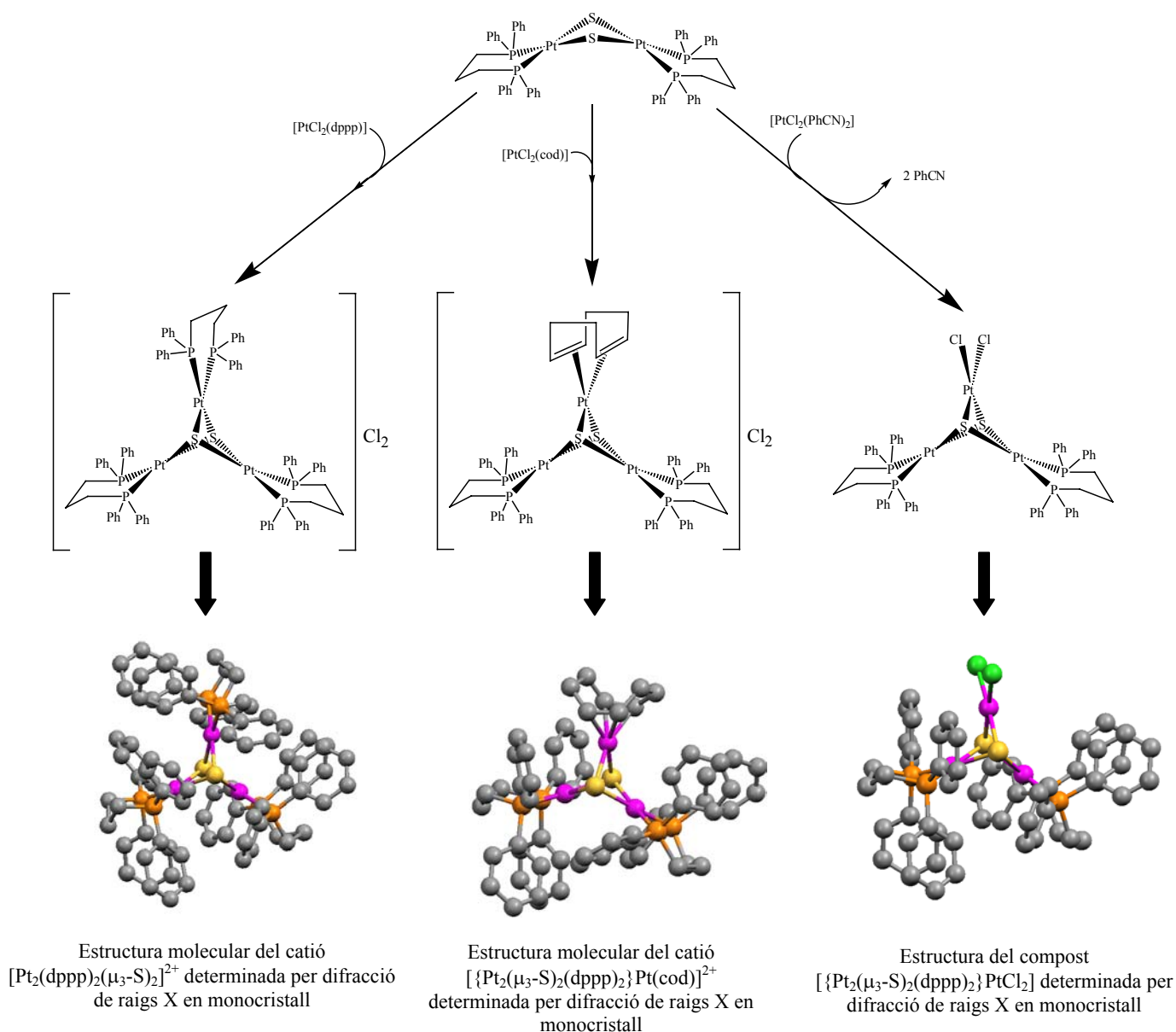
## II.1.- Noves perspectives en l'ús del complex $[(dppp)Pt(\mu-S)_2Pt(dppp)]$ com a metal·lolligand

La capacitat dels anions sulfur en el complex  $[Pt_2(\mu-S)_2(dppp)_2]$  per coordinar centres metàl·lics s'ha aprofitat per obtenir tres nous agregats homometàl·lics de característiques ben diferents. Així, La reacció de  $[Pt_2(\mu-S)_2(dppp)_2]$  amb un equivalent de  $[PtCl_2(dppp)]$ ,  $[PtCl_2(cod)]$  o  $[PtCl_2(PhCN)_2]$  dona lloc a la formació dels complexos  $[Pt_3(\mu_3-S)_2(dppp)_3]Cl_2$ ,

$[Pt_2(\mu_3-S)_2(dppp)_2]Pt(cod)Cl_2$  o  $[Pt_2(\mu_3-S)_2(dppp)_2]PtCl_2$ , respectivament, havent-se determinat la seva estructura per difracció de raigs X en monocristall (Figura II.2).

A la bibliografia s'han descrit varis compostos anàlegs a l'espècie  $[Pt_3(\mu_3-S)_2(dppp)_3]^{2+}$  utilitzant  $dpe^{72}$  com a difosfina terminal així com amb altres

Figura II.2.- Nous compostos trimetal·lics obtinguts usant  $[Pt_2(\mu-S)_2(dppp)_2]$  com a metal·lolligand



fosfines monodentades.<sup>73</sup> Tanmateix, l'estabilitat de les fosfines enllaçades a l'àtom de platí fa que les espècies trimetàl·liques  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2\text{L}_6]\text{X}_2$  (L = fosfina) siguin extraordinàriament inerts. Com a conseqüència d'aquest fet, tal com es presenta en aquest treball, el complex  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_3]^{2+}$  apareix com el producte final d'alguns dels processos químics descrits pel compost  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$  (articles 5 i 6). Així, aquestes espècies trimetàl·liques simètriques es poden considerar com una via morta a partir de les quals difícilment es pot descriure cap reactivitat. En contrast, les espècies  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$  i  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}_2]$  presenten diferents reactivitats, les quals han estat objecte d'estudi en els articles 1 i 2 d'aquesta tesi doctoral.

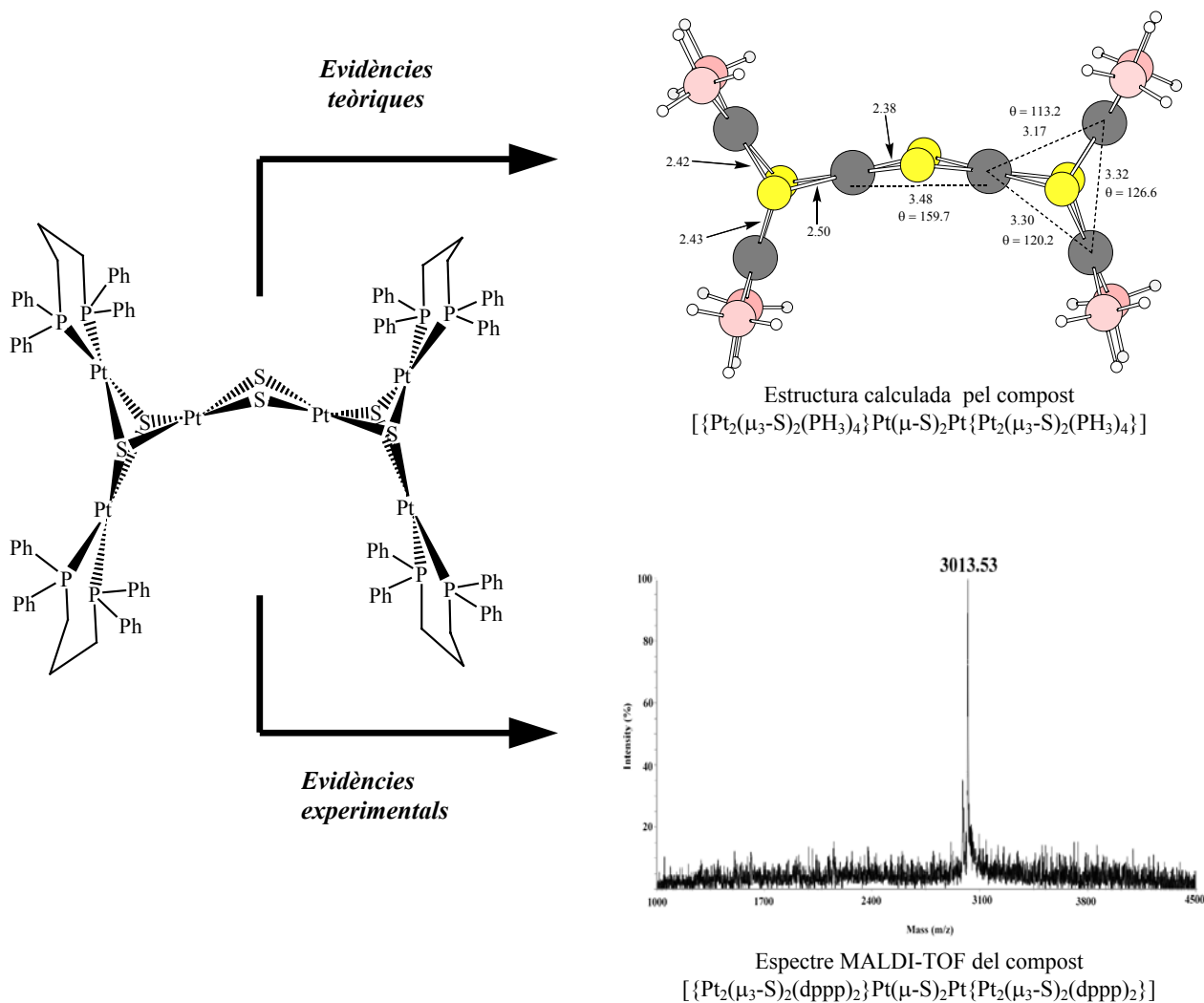
La primera propietat estudiada dels lligands cod i clorur en  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$  i  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}_2]$  és la seva capacitat per ser intercanviats per altres lligands. Sorprenentment, s'ha demostrat que el lligand cod en l'espècie  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$  és inert envers la substitució, fins i tot quan s'ha intentat la reacció d'aquest complex amb la difosfina dppp.

Per altra part s'ha determinat que els lligands clorur en el complex  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}_2]$  poden ser fàcilment substituïts per altres lligands. Això s'ha demostrat de tres maneres diferents: a) Analitzant les dades d'espectrometria de masses per electroesprai de l'esmentat complex, on es detecten diverses espècies corresponents a la pèrdua d'un o dels dos anions clorur. b) Per reacció d'aquest compost amb dppp s'obté  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_3]\text{Cl}_2$ , i c) Per reacció amb dimetilsulfòxid, donant lloc a  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}(\text{dmsO})]\text{Cl}$ .

La labilitat dels anions clorur en  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}_2]$  ha estat aprofitada per utilitzar aquest compost com a unitat estructural bàsica per a construir espècies macromoleculares. Així, substituint els anions clorur per anions sulfur, els quals tenen una marcada tendència a actuar com a lligand pont entre dos centres metàl·lics, s'ha pogut obtenir el nou compost de fórmula  $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$  on  $\text{L}_2$  és el metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$ . L'estructura d'aquest complex no ha pogut ser determinada experimentalment per difracció de raigs X. Tanmateix, s'ha determinat l'estructura per càlculs DFT del compost model on s'ha substituït la difosfina dppp per dos lligands  $\text{PH}_3$ , tal com es mostra a la Figura II.3. Altres proves experimentals demostren plenament la naturalesa del producte obtingut. En concret, l'espectrometria de masses MALDI-TOF ha mostrat ser una eina de gran utilitat ja que ha permès identificar satisfactòriament l'espècie obtinguda.

El complex hexametàl·lic sintetitzat (Figura II.3) consisteix en un anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  on cada àtom de platí completa el seu entorn de coordinació amb el metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$  via els anions sulfur. Les característiques electròniques dels àtoms de sofre de l'anell central del complex hexametàl·lic són comparables a la d'altres metal·lolligands amb el fragment  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , i per tant, era previsible que l'esmentat complex pogués coordinar un centre metàl·lic addicional. Així, fent-lo reaccionar amb  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  s'ha obtingut un complex heptametàl·lic que es pot formular de la següent manera:  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2\text{L}_4\}\text{PtCl}_2]$  (essent  $\text{L}_2 = [\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$ ). Aquest compost es pot considerar com un anàleg del compost trinuclear de partida  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{PtCl}_2]$ . La labilitat dels anions clorur en aquest complex podria donar lloc a un nou cicle d'expansió del

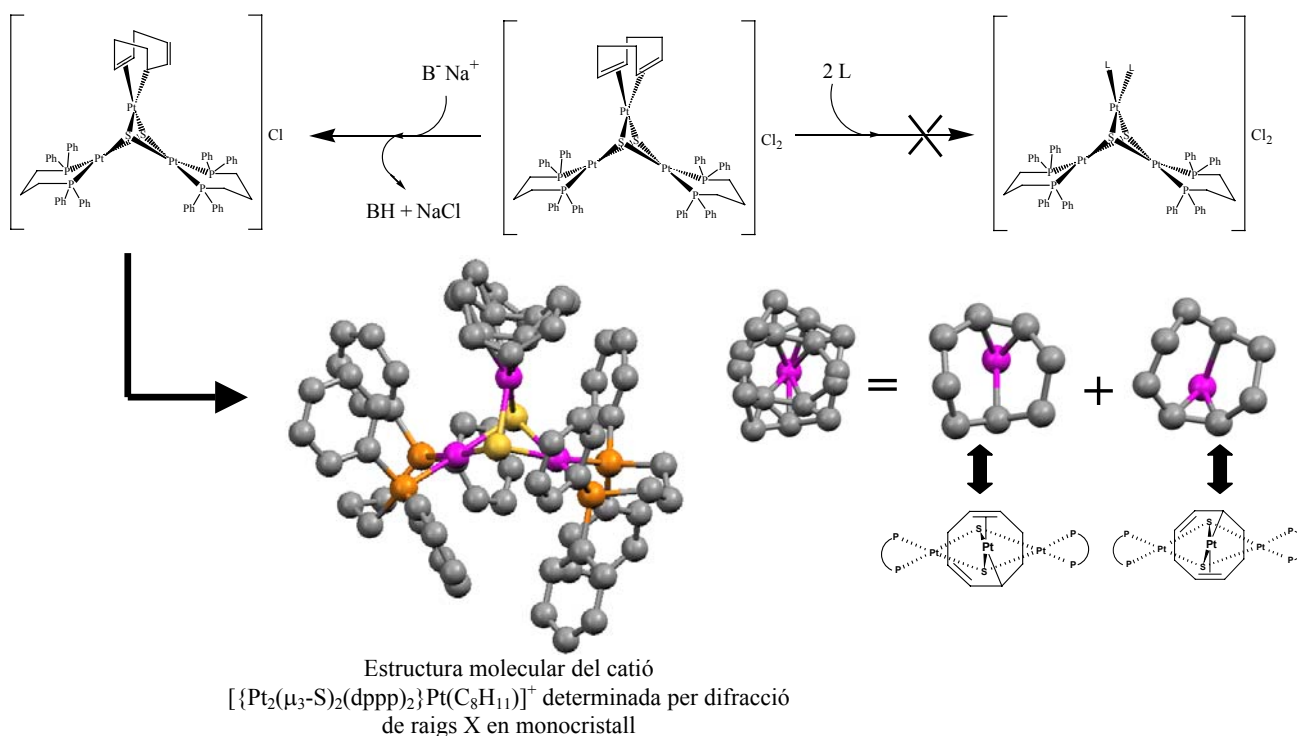
**Figura II.3.-** Estructura proposada pel compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{Pt}\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}]$  i presentació d'alguna de les evidències de la seva formació



fragment central de fórmula general  $\{\text{Pt}_{2n}\text{S}_{2n}\}$ . En resum, l'article descriu un mètode sistemàtic d'obtenció de compostos de nuclearitat controlada. L'espècie obtinguda de major nuclearitat és el complex heptametàl·lic descrit anteriorment. El grau d'agregació màxim assequible mitjançant aquest mètode ve determinat per l'impediment estèric del lligand terminal L del metal·lolligand de partida  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\text{L}_4]$ , així com per les constriccions geomètriques que imposa el fragment  $\{\text{Pt}_{2n}\text{S}_{2n}\}$ . Malgrat les limitacions inherents a la ruta de síntesi proposada, aquest senzill mètode, el qual és potencialment aplicable a qualsevol centre

metàl·lic amb geometria de coordinació plano quadrada i a qualsevol anió calcogenur, pot permetre l'obtenció d'una gran varietat d'espècies d'alta nuclearitat, homo- i heterometàl·liques amb un agregat central  $\{\text{M}_{2n}\text{X}_{2n}\}$ .

Pel que fa al compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ , tal com s'ha comentat anteriorment, conté un lligand cod que es mostra inert envers la substitució per sulfurs, clorurs o dppp independentment de les condicions en les que s'assagi la reacció. Per tant, aquest compost no és un bon punt de partida per a l'obtenció d'espècies d'alta nuclearitat. Aquest fet contrasta amb el comportament

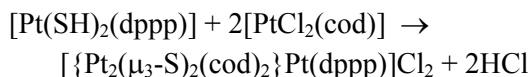
Figura II.4.- Comportament químic del lligand cod en  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$ 

habitualment descrit pel lligand cod, el qual es considerat com a un lligand típicament làbil. Una anàlisi teòrica ha permès arribar a la conclusió de que aquest fet es deu a factors cinètics i no a factors termodinàmics. El control cinètic pot ser degut a la forta congestió estèrica que imposa el metal·lolligand  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$ , i que impedeix un mecanisme associatiu per la reacció d'intercanvi de lligands, el qual es el mecanisme habitualment descrit per aquest tipus de reaccions.<sup>74</sup> Aquesta és una primera evidència de la influència que exerceix el metal·lolligand esmentat en la reactivitat del fragment metàl·lic  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}^{2+}$ . Un aspecte encara més rellevant d'aquesta influència és l'augment de l'acidesa del lligand olefínic com a conseqüència de la coordinació del fragment  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}^{2+}$  a un lligand del tipus  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\text{L}_4]$ . Aquesta modificació del comportament químic habitual del lligand cod s'observa en la reactivitat que presenta el compost trimetàl·lic obtingut amb l'anió metòxid.

La reactivitat habitual del lligand cod envers l'anió metòxid consisteix en l'addició nucleòfila de la base a un doble enllaç.<sup>45</sup> En canvi, quan el compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$ , reacciona amb una base tal com l'anió metòxid, el lligand cod perd un protó.

La combinació de dades espectroscòpiques en solució, de difracció de raigs X en monocristall i de dades teòriques, ha permès establir que el producte de la desprotonació del lligand cod correspon al complex  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11})]\text{Cl}$  on el lligand  $(\text{C}_8\text{H}_{11})^-$  es coordina a l'àtom de platí de dues maneres diferents: d'una banda presenta un enllaç  $\eta^2$ -alquè i d'altra un enllaç  $\eta^1$ -al·lil.(Figura II.4).

L'estudi de la reactivitat del compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$ , el qual correspon a l'article 2 d'aquesta tesi doctoral, s'ha completat amb l'estudi de les propietats químiques del complex  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{cod})_2\}\text{Pt}(\text{dppp})]\text{Cl}_2$ , sintetitzat segons la reacció:



La reacció de  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{cod})_2\}\text{Pt}(\text{dppp})]\text{Cl}_2$  amb la difosfina dppp, ha permès la substitució d'un dels lligands olefínics. Aquest comportament difereix de l'observat pel compost  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppp})_2\}\text{Pt}(\text{cod})]\text{Cl}_2$ , reforçant la hipòtesi de que el factor determinant per impedir la substitució del lligand cod és la congestió estèrica que imposa la difosfina dppp. Així, al substituir un lligand dppp per un lligand cod, es disminueix l'impediment estèric en un estat de transició corresponent a un mecanisme associatiu, i es fa possible la reacció d'intercanvi de lligands.

La reactivitat del complex  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{cod})_2\}\text{Pt}(\text{dppp})]\text{Cl}_2$  envers l'anió metòxid és anàloga al que s'ha descrit pel complex obtingut amb un sol lligand cod. S'ha observat, doncs, la desprotonació successiva del lligands olefínics d'aquest complex.

En l'anàlisi teòrica de la reactivitat descrita, s'ha comparat l'energia de reacció de la desprotonació del lligand cod i de la inserció de l'anió metòxid a un doble enllaç del lligand olefínic tant en el complex  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{PH}_3)_4\}\text{Pt}(\text{cod})]^{2+}$  com en altres complexos de referència de fórmula  $[\text{PtL}_2(\text{cod})]$ . Els resultats indiquen que ambdues reaccions són exotèrmiques, encara que la reacció d'inserció del metòxid és sempre més favorable. Tanmateix, la tendència observada és que en el cas dels compostos catiónics ambdues reaccions

esdevenen més exotèrmiques i la diferència energètica entre una i altre reacció és més petita. Sembla, doncs, que la reacció d'abstracció d'un protó al·lilic del fragment  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}^{2+}$  és més probable en compostos catiónics. Aquest és el cas del complexos estudiats en aquest treball.

Els estudis recollits en els articles 1 i 2 aporten una nova perspectiva en l'ús dels complexos  $[\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\text{L}_4]$ , com a metal·lolligands. Per una banda, s'ha demostrat que l'obtenció de l'espècie fórmula general  $[\{\text{Pt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{L})_4\}\text{PtCl}_2]$ , a partir del complexos  $[\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\text{L}_4]$  i  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{PhCN})_2]$ , obre la porta cap a l'obtenció d'una família de nous compostos d'alta nuclearitat amb el fragment central  $\{\text{Pt}_{2n}\text{S}_{2n}\}$  on  $n = 1, 3, 7, \dots$ . Aquesta pot ser una eina útil per dissenyar una amplia gamma d'espècies metall-calcogen amb la intenció de controlar les seves propietats físiques útils per a possibles aplicacions tecnològiques.

Per altra banda, en actuar com a lligand, el compost  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppp})_2]$ , té una forta influència sobre la reactivitat del fragment metàl·lic al qual es coordina. Aquest efecte s'ha demostrat en el fragment metàl·lic  $\{\text{Pt}(\text{cod})\}^{2+}$ , el qual al coordinar-se a un metal·lolligand del tipus  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{L}\cap\text{L})_2]$ , mostra un comportament químic diferent al descrit fins al moment. Es pot concloure, doncs, que la coordinació al lligand  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  pot ser una bona eina per modular i dirigir la reactivitat i les propietats químiques d'un centre metàl·lic.

## II.2.- Evolució dels compostos $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ( $L_2 = dppe$ o $dppp$ ) per reacció amb electròfils no metàl·lics: $CH_2Cl_2$ i àcids pròtics

La majoria dels treballs publicats dedicats a l'estudi del comportament químic de compostos de fórmula  $[Pt_2(\mu-S)_2L_4]$  es centren en l'obtenció d'agregats en els que diversos centres metàl·lics es coordinen als àtoms de sofre de l'anell  $\{Pt_2S_2\}$ . Per aquest motiu, els treballs descrits en l'epígraf anterior representen una ampliació de l'ús d'aquests complexos metàl·lics com a lligands. Tanmateix, la basicitat del anions sulfur del fragment  $\{Pt_2S_2\}$  pot manifestar-se en la reactivitat d'aquests compostos envers acceptors d'electrons no metàl·lics. En els articles 3,4 i 5 que es presenten en aquesta tesi doctoral s'ha aprofundit en aquest tipus de reactivitat.

Les espècies químiques envers les quals s'ha estudiat la reactivitat dels compostos  $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$  ( $L_2 = dppe$  o  $dppp$ ) són el diclorometà,  $(CH_2Cl_2)$ , com a representant d'agents electròfils febles, i dos àcids pròtics forts: un amb anions coordinants (HCl) i un amb anions no coordinants ( $HClO_4$ ). La naturalesa d'aquestes espècies es prou diferent i, per tant, aquests estudis, en conjunt, donen una visió àmplia dels processos químics implicats en la formació d'un enllaç S-Y covalent essent Y un element no metàl·lic. Per una banda, el  $CH_2Cl_2$  pot considerar-se com un exemple d'halur d'alquil. De la reactivitat dels complexos  $[Pt_2(\mu-S)_2L_4]$  amb aquest tipus de reactius se n'han descrit alguns exemples, on el fet fonamental era el trencament de l'enllaç C-X ( $X = Cl, Br$  o  $I$ )<sup>26,27,75</sup> i la conseqüent formació d'un enllaç C-S. De fet, a la bibliografia s'havien descrit productes de diversa naturalesa com a resultat de la reacció de  $[Pt_2(\mu-S)_2L_4]$  amb  $CH_2Cl_2$ .<sup>35,56,57,58,59</sup> Tanmateix, la manca

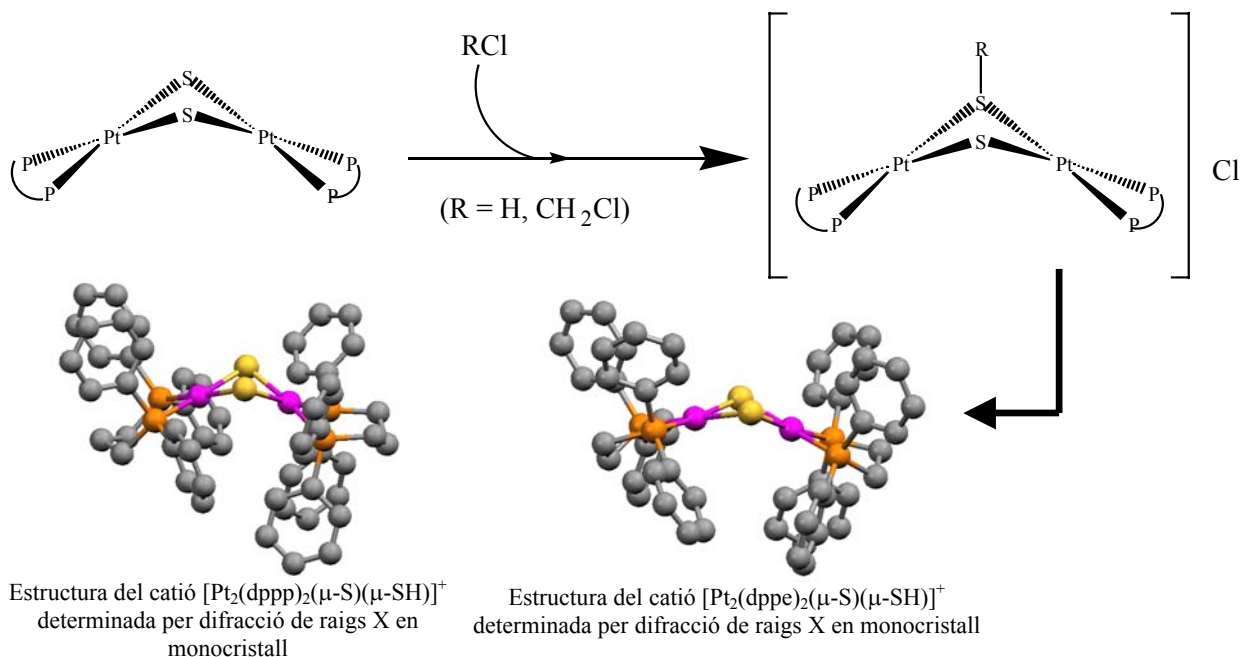
d'un estudi sistemàtic del decurs de la reacció, així com el desconeixement dels mecanismes que portaven a l'obtenció d'un o altre producte, varen suggerir-nos que una investigació exhaustiva de la reactivitat dels complexos  $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$  ( $L_2 = dppe$  o  $dppp$ ) amb  $CH_2Cl_2$  permetria aprofundir en el coneixement de les característiques químiques dels complexos amb l'anell central  $\{Pt_2S_2\}$ .

Per altra part, el protó és l'espècie acceptora d'electrons més simple i a la vegada amb més interès biològic i industrial. Per aquesta raó es va decidir abordar l'estudi dels processos impulsats per la protonació del fragment  $\{Pt_2S_2\}$ .

La primera reacció i la més obvia en les reactivitats estudiades és la funcionalització d'un primer anió sulfur. Així, tal com es mostra a la Figura II.5, si el reactiu emprat és  $CH_2Cl_2$  el lligand pont resultant serà  $[SCH_2Cl]$ , mentre que si el que s'estudia és la reactivitat amb àcids pròtics el lligand resultant serà  $SH$ . Aquests serien els productes finals de les reaccions estudiades si no fos pel fet que en l'estructura del complexos resultants hi ha un segon lloc bàsic: l'anió sulfur que no ha estat funcionalitzat. Tal com es representa a la figura II.6, hi ha tres possibles evolucions químiques d'un compost de fórmula  $[Pt_2(\mu-S)(\mu-SR)L_4]^+$ . Dos d'aquests processos són intramoleculars mentre que hi ha un tercer procés que requereix d'una segona molècula del reactiu electròfil emprat.

El primer procés intramolecular que es presenta és el que s'ha observat en el cas de la reacció dels compostos  $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$  amb  $CH_2Cl_2$ . Aquesta evolució química consisteix en l'atac nucleòfil del fragment  $CH_2Cl$  del lligand

Figura II.5.- Primer procés químic corresponent a la reactivitat dels compostos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})\text{L}_4]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{HCl}$



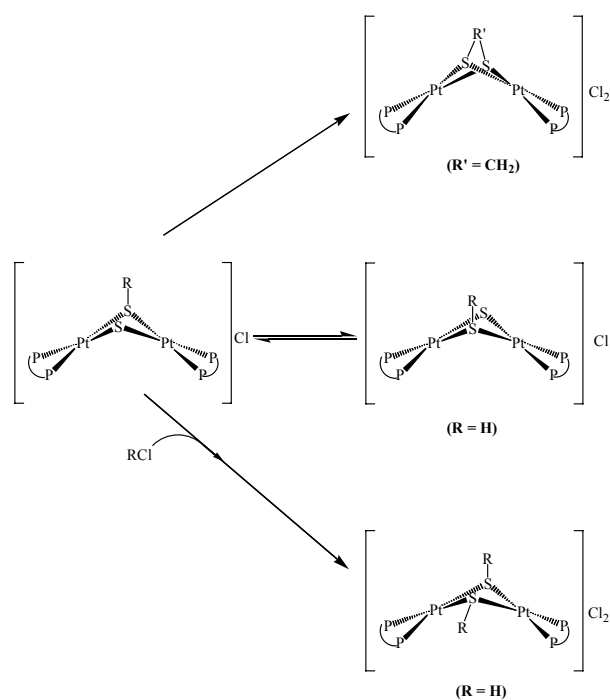
$[\text{SCH}_2\text{Cl}]^-$  sobre l'anió sulfur que queda sense funcionalitzar a la molècula de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Cl})(\text{P}\cap\text{P})_2]\text{Cl}$ . Així, aquest primer derivat evoluciona cap a la formació d'un segon enllaç S-C, donant lloc al complex  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)(\text{P}\cap\text{P})_2]\text{Cl}_2$ .

Per altra part, en caracteritzar el complex protonat  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})\text{L}_4]^+$ , s'ha detectat un equilibri dinàmic que consisteix en una transferència protònica ràpida entre els dos anions sulfur del fragment central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ . Aquest procés, descrit en l'article 4, és el primer cas del que hi ha constància d'una transferència protònica  $\text{SH}\cdots\text{S}$  intramolecular en un complex metàl·lic.

La prova experimental d'aquest procés es va obtenir en l'enregistrament de l'espectre de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. A temperatura ambient s'observa l'equivalència de tots els àtoms de fòsfor de les espècies monoprotonades. Aquest no era l'espectre esperat ja que depenent de si un àtom de fòsfor està en posició *cis* o *trans* respecte al grup -SH hauria de mostrar un desplaçament químic diferent en l'espectre

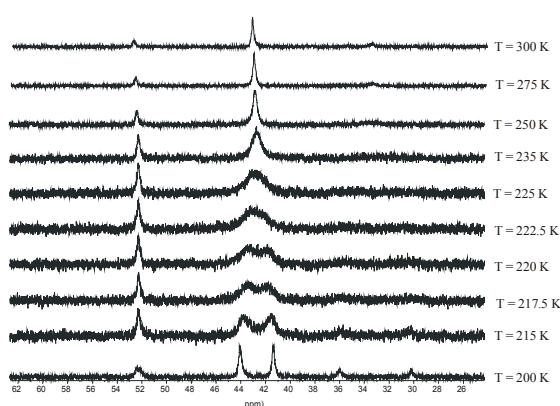
de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Per demostrar que l'aparent simetria de la molècula a temperatura ambient es deu a un procés dinàmic, s'han enregistrat un seguit

Figura II.6.- Possibles evolucions químiques d'un compost de fórmula general  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})\text{L}_4]\text{Cl}$



d'espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a temperatura variable per a mostres dels compostos monoprotonats. Com a resultat, s'ha observat que a baixa temperatura s'atura el procés de transferència protònica i per tant, es fa evident l'asimetria de la molècula. A la Figura II.7 es mostren els resultats obtinguts per l'espècie  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]^+$ .

**Figura II.7.-** Espectres de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a temperatura variable pel compost  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]\text{ClO}_4$



Determinant la temperatura de coalescència s'ha pogut calcular un valor de l'energia d'activació del procés d'aproximadament 10.5 kcal/mol. Aquest valor no depèn de si s'ha emprat dppp o dppe com a difosfina terminal i coincideix amb els valors calculats mitjançant càlculs DFT.

Un altre procés que poden experimentar els complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})]^+$  és la funcionalització d'un segon àtom de sofre per reacció d'una molècula addicional d'agent electròfil. Aquest fenomen s'ha observat en el cas d'utilitzar àcids pròtics com agents electròfils donant lloc a l'espècie diprotonada  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ .

Els dos processos observats pels compostos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\text{P}\cap\text{P})_2]^+$ , és a dir, la transferència protònica ràpida entre els dos anions sulfur del fragment central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  i la protonació del segon àtom de

sofre, són anàlegs als que s'han descrit pel complex



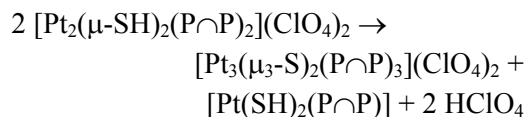
Aquestes similituds entre el grup  $[\text{AuPPh}_3]^+$  i el protó són indicatives de que les característiques electròniques d'ambdós espècies són comparables. Tanmateix, mentre que el complex  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SAuPPh}_3)_2(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$  és estable, l'espècie diprotonada  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$  és inestable i dona lloc al trencament de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ . De fet, els productes observats en aquest treball on s'han funcionalitzat els dos anions sulfur del fragment  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , ja sigui per reacció amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ ) o bé per reacció amb àcids pròtics ( $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ ), donen lloc al trencament del complex dimetal·lic, formant-se així una barreja de dos compostos monometal·lics, tal com s'indica a la Figura II.8.

Les forces impulsores d'aquests trencaments poden ser diverses. En el cas de la reactivitat amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el producte resultant l'activació dels dos enllaços C-Cl en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S}_2\text{CH}_2)(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ , està molt tensionat ja que el lligand ditiolat  $[\text{SCH}_2\text{S}]^{2-}$  imposa unes restriccions geomètriques que causen la inestabilitat de l'anell  $\{\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)\}^{2+}$ . Per altra part, la presència d'anions clorur provinents del diclorometà que ha reaccionat fa possible la formació del complex monometal·lic  $[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$ , l'estabilitat del qual esdevé una força impulsora addicional del trencament del fragment central  $\{\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CH}_2)\}^{2+}$ .

Quan la reactivitat estudiada és envers HCl, la presència de clorurs en el medi fa que la formació de  $[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$  també sigui una de les forces impulsores del trencament de l'espècie diprotonada  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ . Si aquest fos l'únic factor que determinés el trencament de l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\text{SH})_2\}^{2+}$ , substituint

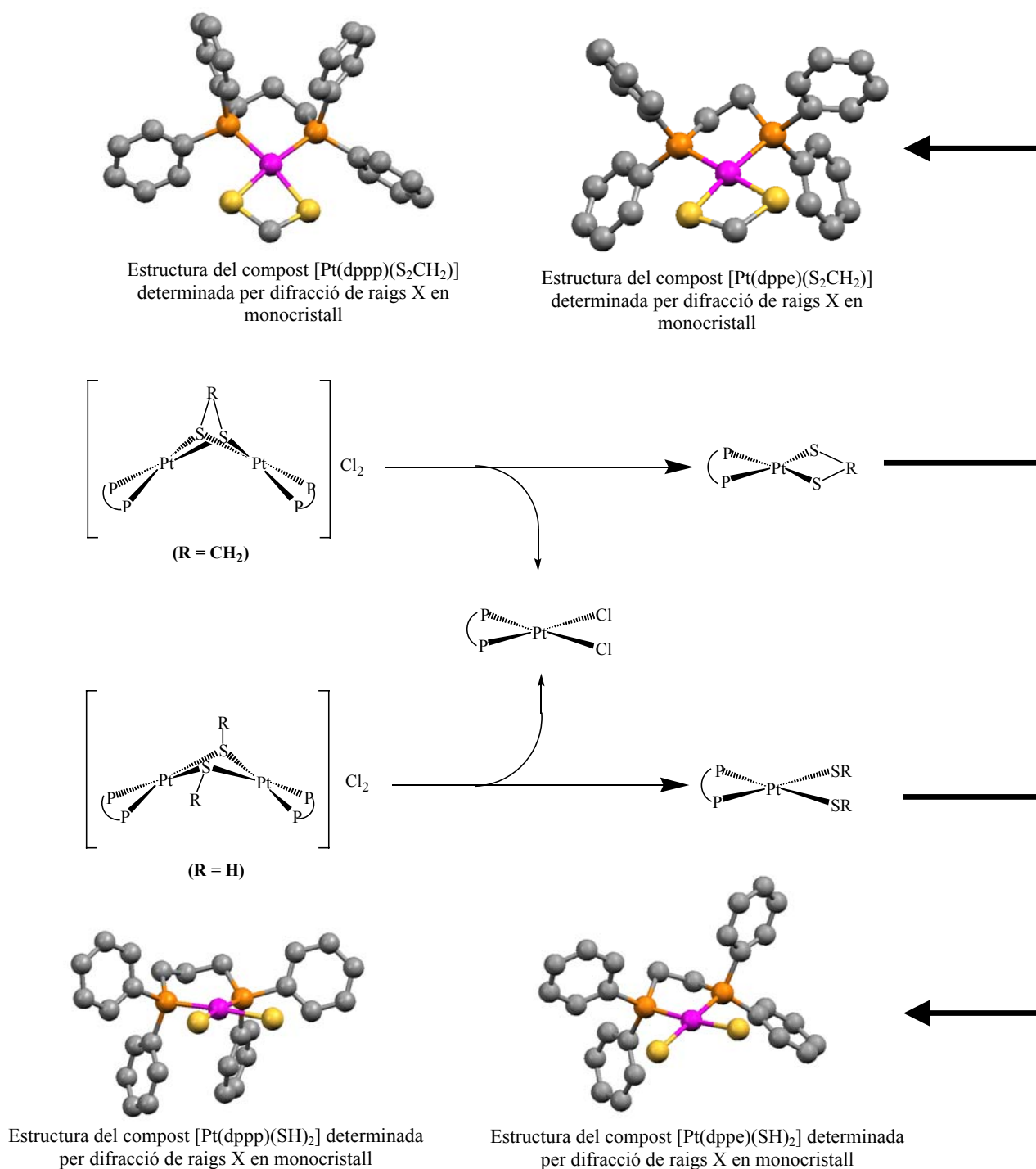


l'anió clorur per un anió no coordinant s'estabilitzaria el compost diprotonat. Per comprovar si això és així, s'ha estudiat la reactivitat amb HClO<sub>4</sub>. Tanmateix, s'ha observat que l'espècie diprotonada continua essent inestable degradant-se d'acord amb la següent reacció:



Aquesta observació demostra la inestabilitat intrínseca del fragment  $\{\text{Pt}_2(\text{SH})_2\}^{2+}$ . Així, mentre que el lligand S<sup>2-</sup>

**Figura II.8.-** Processos de trencament de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  amb els dos anions sulfur funcionalitzats



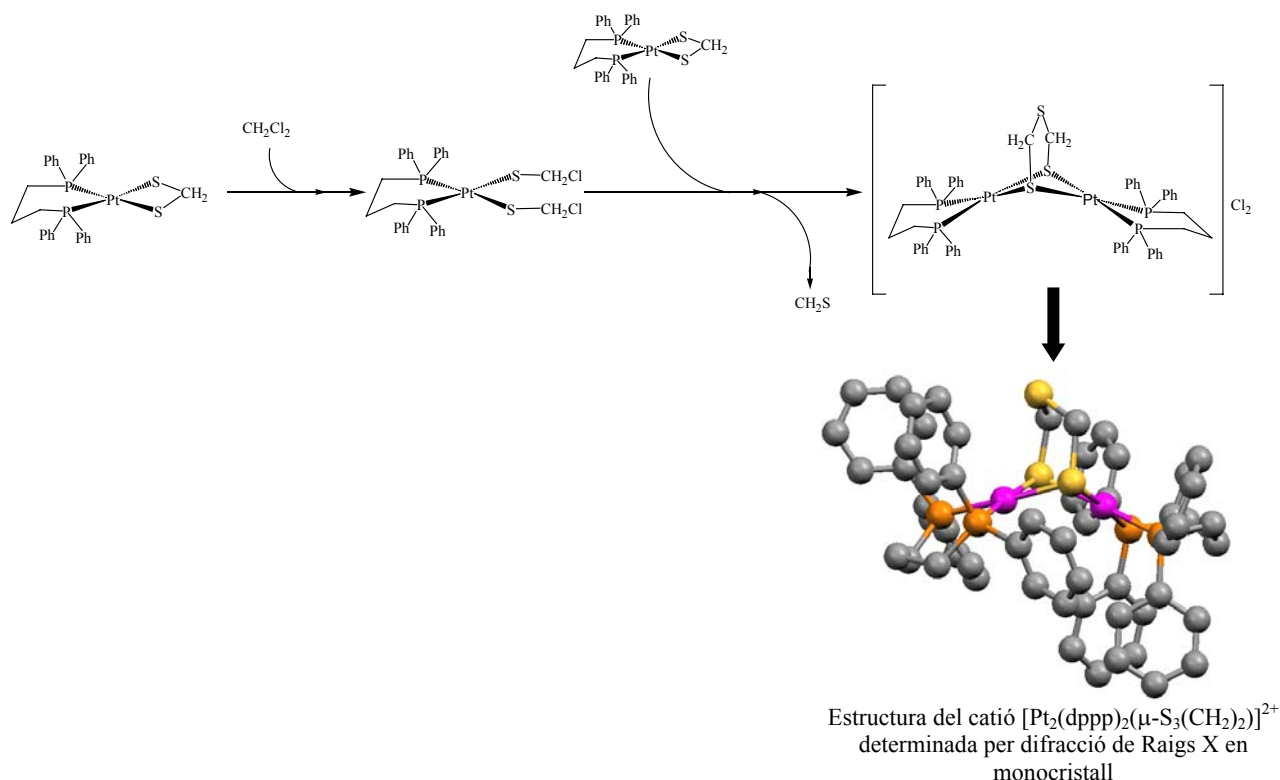
té prou densitat electrònica per actuar com a lligand pont entre dos centres metàl·lics i mantenir la cohesió de l'estructura de l'anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\}$ , el lligand  $[\text{SH}]^-$  no té prou poder coordinant per mantenir un anell central  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2\}^{2+}$ . Aquesta característica contrasta amb l'alt poder coordinant que mostren alguns lligands tiolat a partir dels quals s'han pogut obtenir espècies de fórmula general  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SR})_2\text{L}_4]^{n+}$ .<sup>77</sup>

Per altra part, la reacció esmentada demostra que la formació del complex trimetàl·lic  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_3]^{2+}$  donada la seva gran estabilitat, és una via morta, sense possible evolució posterior del sistema.

Malgrat que el complex  $[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$  també és un producte final cap al qual pot evolucionar (figura II.8), en aquest cas les espècies mononuclears que es formen simultàniament evolucionen de maneres diverses. Així en la reacció amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  el producte obtingut és  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{P}\cap\text{P})]$ . Quan dppe és la difosfina terminal el complex

$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{dppe})]$  és un producte estable, que no experimenta cap evolució posterior. En canvi, quan la difosfina emprada és dppp s'observa un procés de "dimerització", a partir del qual s'obté l'espècie bimetàl·lica  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2\{\mu\text{-}[\text{S}_3(\text{CH}_2)_2]\}]^{2+}$  (Figura II.9). D'acord amb els resultats de l'experiment en el que s'ha dut a terme la mateixa reacció però amb diclorometà deuterat el mecanisme de la reacció es pot resumir segons l'esquema que es presenta a la Figura II.9. El camí de reacció proposat inclou la formació del complex  $[\text{Pt}(\text{SCH}_2\text{Cl})_2(\text{dppp})]$ . Aquesta espècie intermèdia no ha estat detectada en aquest treball, probablement degut a la seva elevada reactivitat. Tanmateix, tal com s'ha explicat al capítol d'introducció, a la bibliografia hi ha exemples de compostos anàlegs a aquest intermedi amb altres fosfines terminals.<sup>56,59</sup> D'aquesta manera s'ha pogut agrupar en un procés seqüencial els anàlegs a totes les espècies descrites a la bibliografia per a la reactivitat dels

**Figura II.9.-** Evolució del complex  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CH}_2)(\text{dppp})]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

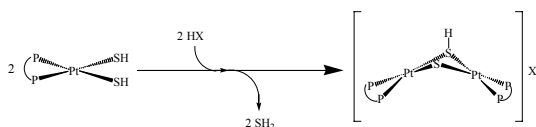


complexos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2\text{L}_4]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En resum, l'estudi que es presenta a l'article 3 d'aquesta tesi ha permès determinar un seguit de reaccions impulsades per la nucleofilicitat dels àtoms de sofre en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  i que, per reacció amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , impliquen la desintegració i posterior regeneració de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ .

La reactivitat dels compostos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  envers àcids pròtics també implica no només el trencament de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  sinó també la seva posterior regeneració. Això és així ja que el compost  $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}\cap\text{P})]$  el qual es forma a partir del trencament de l'espècie  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$  evoluciona cap a la regeneració de l'espècie monoprotonada  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-S})(\text{P}\cap\text{P})_2]^+$  d'acord amb el procés que es presenta a la Figura II.10.

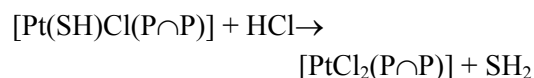
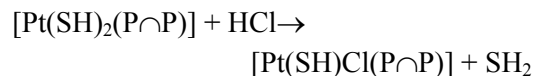
**Figura II.10.-** Regeneració de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  a partir de la protonació del complex mononuclear  $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}\cap\text{P})]$



Aquest procés s'ha observat tant si la difosfina terminal és dppe o bé dppp. D'aquesta manera, s'ha posat de manifest la naturalesa cíclica del conjunt de reaccions que s'inicien amb la protonació de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ . El procés queda limitat per la formació d'espècies estables que, un cop s'han format, romanen inalterables.

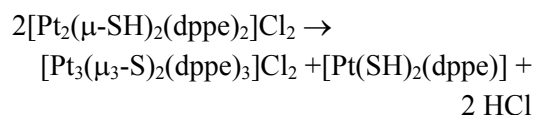
La primera d'aquestes vies mortes és el complex  $[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$ . L'origen d'aquesta espècie pot ser el trencament del fragment  $\{\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2\}^{2+}$  d'acord amb la reacció que es dona la Figura II.8. D'altra banda, la reacció del complex monometàl·lic  $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}\cap\text{P})]$  amb  $\text{HCl}$  pot donar lloc a la formació del complex

$[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$  d'acord amb les següents reaccions:



Quan la difosfina emprada és dppe, el sistema químic resultant de la reacció de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  amb  $\text{HCl}$  presenta una espècie final adicional a la que s'acaba de descriure. Així, a temps de reacció grans (superiors a les 48 hores) i emprant petits excessos de  $\text{HCl}$  (2-4 equivalents) es forma l'espècie trimetàl·lica  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppe})_3]\text{Cl}_2$  com a producte de la reacció de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  amb  $\text{HCl}$ . Aquesta reacció és altament dependent del dissolvent, essent més favorable en dissolvents polars.

Aquest procés es pot descriure segons la següent reacció:



Aquesta reactivitat torna a demostrar que el complex trimetàl·lic esmentat és una espècie altament estable cap a la qual evoluciona el sistema de manera espontània.

Una característica rellevant dels treballs recollits als articles 3 i 5 d'aquesta tesi doctoral és que la reactivitat dels complexos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  depèn significativament de si  $\text{P}\cap\text{P}$  és dppe o dppp.

Per una banda, en l'estudi de la reactivitat dels complexos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s'ha observat que el compost  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S}_3(\text{CH}_2)_2)]\text{Cl}_2$  es forma

exclusivament quan  $P\backslash P = dppp$ . Per altra part, pel que fa a la reactivitat de  $[Pt_2(\mu-S)_2(P\backslash P)_2]$  amb àcids pròtics s'ha pogut constatar que el complex trimetàl·lic  $[Pt_3(\mu_3-S)_2(P\backslash P)_3]Cl_2$  s'obté en la reacció amb HCl només quan s'utilitza dppe com difosfina terminal. Addicionalment, s'ha observat que l'anió sulfur del catió  $[Pt_2(\mu-SH)(\mu-S)(P\backslash P)_2]^+$  és significativament més bàsic quan  $P\backslash P = dppe$ .

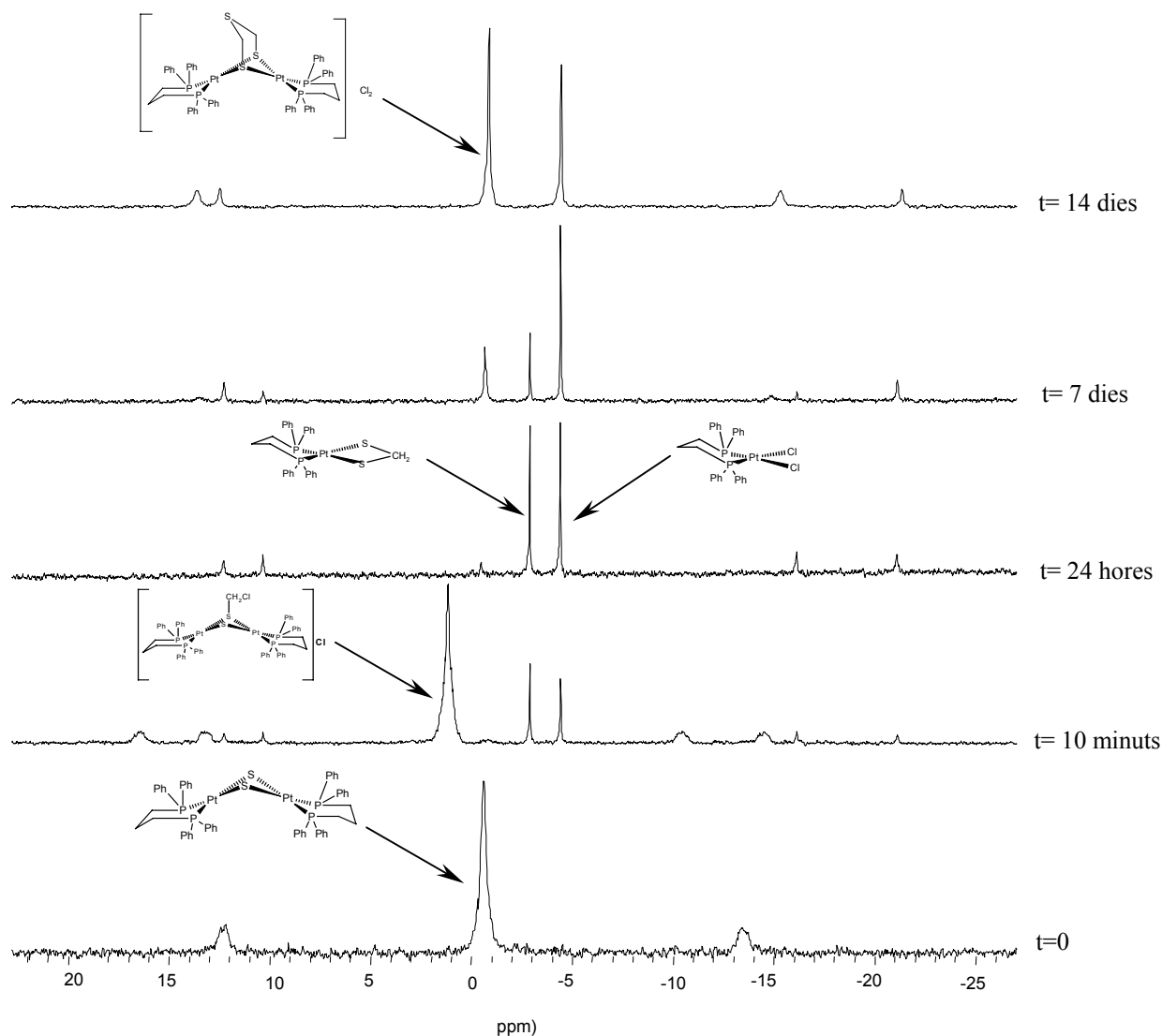
La forta dependència de la reactivitat de l'anell  $\{Pt_2S_2\}$  segons la difosfina emprada sigui dppe o dppp és sorprenent, atès que les dues difosfines són molt similars. La diferència essencial és l'angle quelat, determinat per la longitud de la cadena alifàtica que uneix els dos àtoms

de fòsfor.

Aquests resultats evidencien la facilitat amb la que es pot modular el comportament químic del fragment  $\{Pt_2S_2\}$  variant la naturalesa dels lligands terminals. En conseqüència, variacions importants en aquests lligands podrien determinar nous comportaments químics dels compostos  $[Pt_2(\mu-S)_2L_4]$ .

En quant a la metodologia emprada en l'estudi de la reactivitat dels compostos  $[Pt_2(\mu-S)_2(P\backslash P)_2]$  envers  $CH_2Cl_2$  i àcids pròtics, es pot dir que ha estat diferent depenent de la sistema químic analitzat. Així, en el cas del  $CH_2Cl_2$  s'ha fet un seguiment de la reacció al llarg del temps. D'aquesta manera ha estat possible detectar la majoria de les espècies que es van

**Figura II.11.**-Seguiment per  $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de l'evolució del complex  $[Pt_2(dppp)_2(\mu-S)_2]$  en  $CH_2Cl_2$



formant i desapareixent de manera successiva. Una eina que ha permès fer una sèrie de mesures seqüencials d'aquest procés és la ressonància magnètica nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La Figura II.11 mostra el seguiment per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de l'evolució del complex  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En canvi, la determinació de la reactivitat amb àcids pròtics no ha pogut ser tant directa, ja que les reaccions descrites són molt més ràpides. D'aquesta manera, el complex  $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}\cap\text{P})]$ , el qual s'ha presentat com la peça clau del procés de trencament i regeneració de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , no ha estat detectat mai al llarg de la reacció del compost  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  amb àcid. Aquest fet es pot explicar degut a la presència d'un excés d'àcid al medi, el qual és necessari per generar l'espècie diprotonada inestable  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]^{2+}$ . De fet, les úniques espècies detectades directament en la reacció de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$  amb  $\text{HCl}$  o  $\text{HClO}_4$  són l'espècie

monoprotonada  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\text{P}\cap\text{P})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ ) i els compostos qualificats com a vies mortes, a les quals evoluciona el sistema:

$[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$ ,  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_3]\text{ClO}_4$  o  $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppe})_3]\text{Cl}_2$ .

Per tal de comprovar si les hipòtesis proposades són viables, es va sintetitzar el compost  $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}\cap\text{P})]$  per reacció del complex  $[\text{PtCl}_2(\text{P}\cap\text{P})]$  amb  $\text{NaSH}$  i s'en va estudiar la seva reactivitat amb àcids

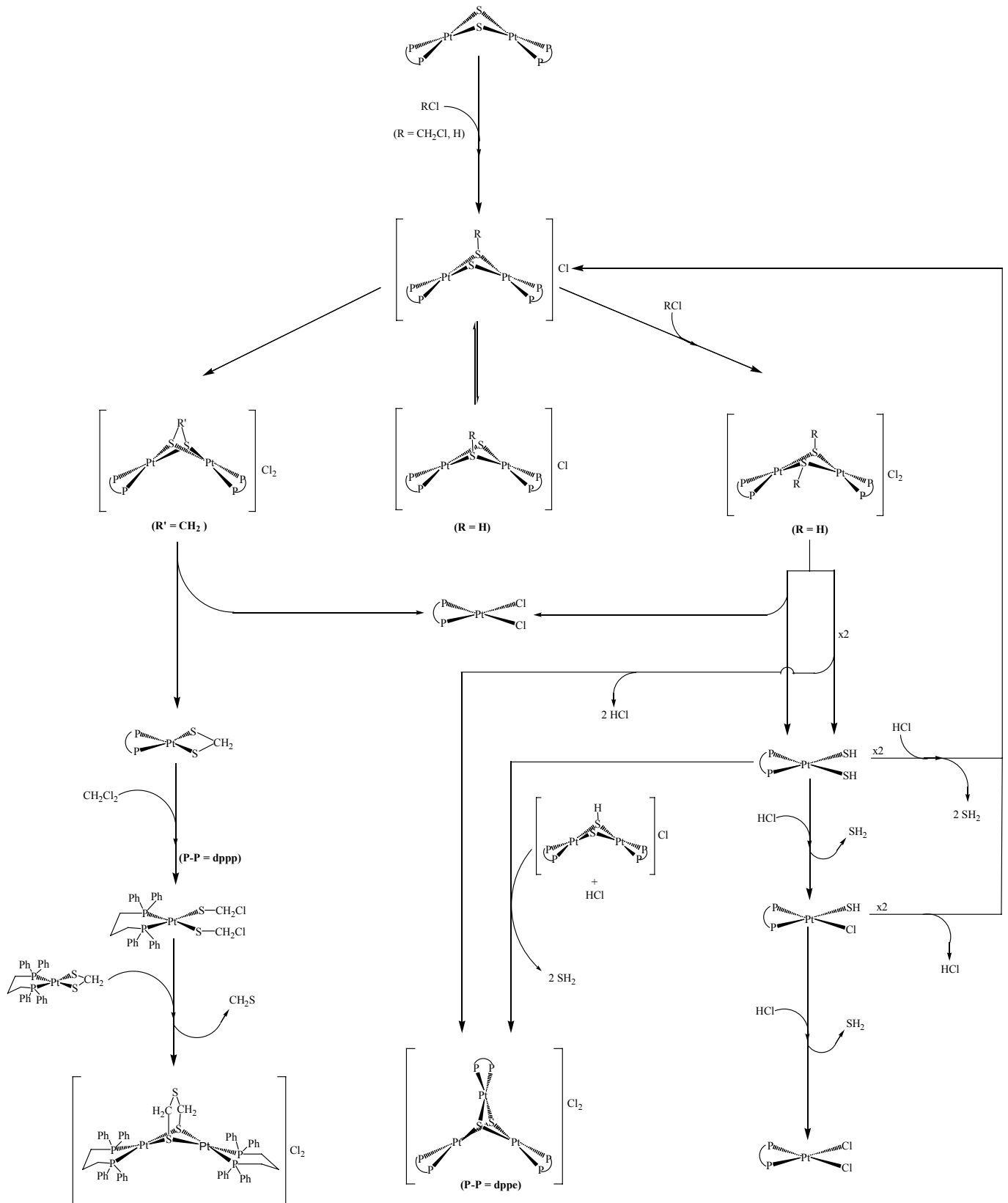
pròtics. Els resultats obtinguts són plenament compatibles amb la descripció del sistema que s'ha presentat. Per tal de reforçar les propostes fetes en aquest treball es va avaluar termodinàmicament, per càlculs DFT, les reaccions proposades i es va comprovar que totes elles són factibles.

En conjunt els treballs presentats en els articles 3, 4 i 5 presenten una clara evidència de la forta nucleofilicitat dels anions sulfur en els compostos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{P}\cap\text{P})_2]$ . Com a conseqüència d'aquesta característica s'ha pogut descriure la doble activació de l'enllaç C-Cl de la molècula de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Per altra part, la basicitat envers àcids pròtics d'aquests anions sulfur ha permès descriure un complex procés que implica un seguit de reaccions seqüencials.

Un tret comú en les reactivitats presentades és la facilitat de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  per trencar-se donant lloc a productes monometàl·lics que poden evolucionar posteriorment per regenerar, d'una o altre manera, el fragment central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ .

Els processos estudiats en els articles 3, 4 i 5 es poden incloure a l'esquema general que es presenta a la Figura II.12. La varietat de les reaccions i dels productes descrits donen evidència de la singular diversitat i complexitat que sorgeix com a resultat de l'elevada nucleofilicitat de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ .

Figura II.12.-Esquema global de la reactivitat dels complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  en presència de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{HCl}$



### II.3.- Propietats redox dels compostos $[L_2Pt(\mu-S)_2PtL_2]$ ( $L_2 = dppe$ o $dppp$ )

La característica química més rellevant dels complexos amb l'anell central  $\{Pt_2S_2\}$  rau en l'elevada densitat electrònica dels anions sulfur, la qual determina el seu comportament com a excel·lents donadors d'electrons. Els processos químics descrits fins aquest moment, envers centres metàl·lics i envers agents electròfils no metàl·lics, són una conseqüència d'aquesta característica. Tanmateix, l'observació més directa de la capacitat dels compostos  $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$  per cedir electrons hauria de ser la seva participació en processos redox en els quals actuessin com a reductors.

La química redox dels complexos amb el fragment central  $\{Pt_2S_2\}$  no havia estat explorada anteriorment. De fet, hi ha pocs treballs a la bibliografia en els que s'estudiïn les propietats redox de compostos bimetal·lics amb l'anell  $\{M_2X_2\}$  ( $M =$  metall amb configuració  $d^8$ ;  $X =$  ió calcogenur).<sup>21</sup> Les aproximacions a l'estudi d'aquest sistema s'han fet, essencialment, des d'un punt de vista teòric, permetent fer certes prediccions sobre l'existència d'enllaços M-M o X-X en l'anell  $\{M_2X_2\}$ .<sup>78</sup> D'acord amb aquestes consideracions teòriques, l'abstracció de dos electrons de l'anell  $\{Pt_2S_2\}$  hauria d'implicar la formació d'un enllaç S-S. Malgrat aquestes prediccions, la possibilitat d'obtenir un complex amb el fragment central  $\{M_2(\mu-S_2)\}^{2+}$  és encara una qüestió oberta, atès que no es disposa de dades estructurals d'aquests compostos.

El treball que es presenta a l'article 6 d'aquesta tesi doctoral ha tingut com objectiu aportar evidències de la formació de l'enllaç S-S en oxidar els compostos  $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$  ( $P\cap P = dppp, dppe$ ). Malgrat tot, espècies oxidades de fórmula  $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S_2)]^{2+}$  no han pogut ser

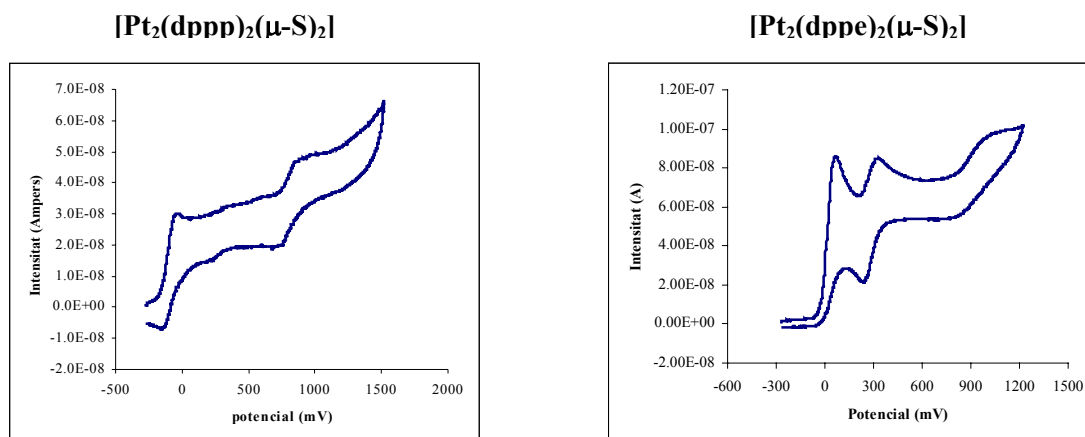
aïllades ni caracteritzades. Tanmateix, s'han obtingut evidències experimentals de la formació d'aquestes espècies, les quals provenen de les mesures electroquímiques. En paral·lel, un estudi teòric ha facilitat la interpretació de les dades experimentals.

La primera aproximació experimental a l'estudi dels processos d'oxidació que presenten els complexos  $[Pt_2(P\cap P)_2(\mu-S)_2]$  ( $P\cap P = dppp, dppe$ ) s'ha fet duent a terme experiments de voltametria cíclica (Figura II.13).

Com a resultat de l'oxidació de l'anell  $\{Pt_2S_2\}$ , el complex  $[Pt_2(dppp)_2(\mu-S)_2]$  presenta, essencialment, dos processos monoelectrònics. Addicionalment, es pot apreciar l'existència d'un senyal de baixa intensitat, el qual desapareix a velocitats d'escombrat altes i, per tant, correspon a un procés oxidatiu del producte de la degradació que segueix a la primera oxidació monoelectrònica.

El complex  $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]$  té un comportament electroquímic anàleg a l'observat per  $[Pt_2(dppp)_2(\mu-S)_2]$ . Així, com a resultat de l'oxidació del fragment  $\{Pt_2S_2\}$ , presenta una ona d'oxidació monoelectrònica quasi-reversible a un potencial de pic de 960 mV i una ona d'oxidació monoelectrònica irreversible a un potencial de pic de 56 mV. Addicionalment, per aquest mateix compost, la presència d'una ona d'oxidació quasi-reversible indica l'existència d'un procés d'oxidació a un potencial de 293 mV. En aquest cas, en augmentar la velocitat d'escombrat, augmenta la reversibilitat de l'ona a 56 mV, mentre que disminueix la intensitat de l'ona d'oxidació situada a 293 mV. Així, anàlogament al que s'ha descrit per a  $[Pt_2(dppp)_2(\mu-S)_2]^+$ , es pot concloure que l'espècie monooxidada  $[Pt_2(dppe)_2(\mu-S)_2]^+$  es degrada, i que el

Figura II.13.- Voltamperogrames dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$

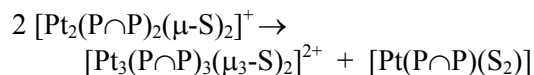


resultat d'aquest procés presenta una oxidació a 293 mV.

Mesures coulombimètriques confirmen que cada procés d'oxidació observat implica un sol electró.

Totes les dades presentades indiquen que els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  experimenten dues oxidacions consecutives per donar lloc a les espècies  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  i  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^{2+}$ . Segons s'observa a les mesures de voltametria, el producte monooxidat  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  és inestable i es degrada ràpidament. Després de sotmetre els complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  a un procés electrolític a un potencial corresponent al primer procés d'oxidació es va detectar per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, la presència de l'espècie trimetàlica  $[\text{Pt}_3(\text{P}\cap\text{P})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ . Per tant, es pot proposar la següent reacció com a possible alternativa per la desintegració del

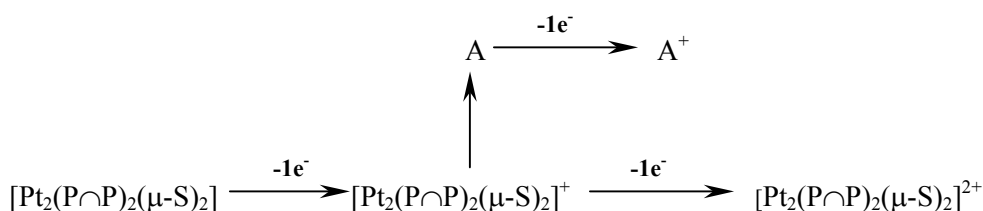
complex  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ :



Aquests processos posen de manifest la inestabilitat intrínseca del compost oxidat  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  i alhora expliquen la manca de dades bibliogràfiques sobre els complexos que provenen de l'oxidació de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ . Tanmateix, es torna a fer evident que l'espècie trimetàlica  $[\text{Pt}_3(\text{P}\cap\text{P})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  és una via morta a la qual evolucionen espontàniament els sistemes derivats de la reactivitat dels complexos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$ . Així, es pot proposar el procés global de la Figura II.14 on A representa el conjunt de productes corresponents al trencament de l'espècie monooxidada incloent-hi el compost  $[\text{Pt}_3(\text{P}\cap\text{P})_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ .

La diferència més remarcable en el

Figura II.14.- Procés químic global corresponent a l'oxidació electroquímica dels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$





comportament electroquímic dels dos complexos estudiats és la diferent cinètica de degradació que presenten els productes de la primera oxidació monoelectrònica:  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  i  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ . Aplicant una expressió que relaciona la reversibilitat del primer procés d'oxidació amb la velocitat d'escombrat,<sup>79</sup> s'ha calculat el temps de vida mig del compost  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ . Quan la difosfina emprada es la dppp, el compost monooxidat és significativament més estable ( $t_{1/2} = 10$  seg) en comparació amb el que s'observa quan la difosfina és dppe ( $t_{1/2} = 5 \cdot 10^{-4}$  seg). Aquestes dades són de naturalesa cinètica, i tornen a donar evidència de l'important efecte que té el lligand terminal L en el comportament químic dels complexos  $[\text{Pt}_2\text{L}_4(\mu\text{-S})_2]$ .

Aprofitant la major estabilitat del producte  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  ha estat possible enregistrar el seu espectre de ressonància paramagnètica electrònica (RPE), abans de la seva degradació. L'espectre consisteix en un sol senyal i, per tant, no és el resultat ni d'un acoblament amb un nucli de  $^{31}\text{P}$  ni de  $^{195}\text{Pt}$ . Es pot proposar, doncs, que l'electró desaparellat en l'espècie provinent de l'electròlisi del complex  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]$  es troba en l'entorn d'un dels àtoms de sofre, abans que el producte  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu\text{-S})_2]^+$  es degradi. En canvi, degut a la ràpida desintegració de l'espècie  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]^+$ , no es va detectar cap senyal de RPE durant l'electròlisi de  $[\text{Pt}_2(\text{dppe})_2(\mu\text{-S})_2]$ .

Tenint presents els resultats experimentals obtinguts, s'ha efectuat l'estudi teòric dels processos d'oxidació que presenten els compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\cap\text{P} = \text{dppp}, \text{dppe}$ ). Càlculs DFT en solució (PCM) han permès

determinar que, efectivament, la densitat electrònica dels anions sulfur en el fragment central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$  és la que està involucrada en els processos d'oxidació. Així mateix, s'ha demostrat que l'abstracció de dos electrons dels sulfurs del complex  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  dona lloc a la formació d'un enllaç S-S en la molècula oxidada  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S}_2)]^{2+}$ . S'han calculat els potencials redox dels processos d'oxidació estudiats i s'ha comprovat la bona concordança entre els valors de potencial experimentals i teòrics. Finalment, s'ha demostrat la viabilitat termodinàmica del procés proposat per la degradació de l'espècie monooxidada i la conseqüent formació del producte trimetàl·lic  $[\text{Pt}_3(\text{P}\cap\text{P})_3(\mu_3\text{-S}_2)]^{2+}$ , així com el potencial redox del compost  $[\text{Pt}(\text{P}\cap\text{P})(\text{S}_2)]$ , el qual es força pròxim a l'observat experimentalment per al producte de la degradació del complex monooxidat. D'aquesta manera, encara que no s'han pogut aïllar ni caracteritzar experimentalment els compostos resultants de l'oxidació de l'anell central  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ , la combinació de dades teòriques i experimentals ha permès caracteritzar el comportament redox del sistema químic estudiat.

La part teòrica d'aquest treball s'ha completat amb la comparació de les dades obtingudes pels compostos  $[\text{Pt}_2(\text{P}\cap\text{P})_2(\mu\text{-S})_2]$  ( $\text{P}\cap\text{P} = \text{dppp}, \text{dppe}$ ) amb les que es presenten a la bibliografia per  $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-Te})_2]$ .<sup>21</sup> S'ha pogut determinar que l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{Te}_2\}$  s'oxida més fàcilment que el seu anàleg amb sulfur. Tanmateix s'ha demostrat que els productes d'oxidació del fragment  $\{\text{Pt}_2\text{Te}_2\}$  són més estables que els obtinguts a partir de l'anell  $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ .

## REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- 1 Mollfulleda, J., "Minerales de España" Editorial Carroigio, 1999.
- 2 (a) Stefaphan, D. W.; Nadasqui, T. T., *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 147. (b) Dilworth, J. R.; Hu, J., *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, 40, 411.
- 3 Una recerca al *Cambridge Structural Database* revela que existeixen unes 3300 estructures amb tioèters coordinats a un metall de transició.
- 4 Müller, A.; Diemann, E., *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, Volum 2, pag. 515-550.
- 5 (a) Yam, V. W.-W., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 555. (b) Yam, V. W.-W.; Yu, K.-L.; Cheng, E. C.-C.; Yeung, P. K.-Y.; Cheung K.-K.; Zhu N., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4122.
- 6 Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel S.; Humprey, M. G.; Lucas, N.T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6132.
- 7 (a) Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, P.-H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4479. (b) Lazell, M.; O'Brien, P. *Chem. Commun.*, **1999**, 2041.
- 8 Peteres, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Brian, L.; Seefeldt, L., *Science*, **1998**, 282, 1858.
- 9 Lippard, S. J.; Berg, J. M. "Principles of Bioionogenic Chemistry", University Science Books, **1994**.
- 10 (a) Borch, R. F.; Pleasants, M. E., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1978**, 76, 6611. (b) Jain, V. K., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 133, 261. (c) Djuran, M. I.; Lempers, E. L. M.; Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2648.
- 11 Friend, C. M.; Roberts, J. T., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 994.
- 12 (a) Grancher, P., *Hydrocarbon Process*, **1978**, 57, 155. (b) Grancher, P., *Hydrocarbon Process*, **1978**, 57, 257.
- 13 Yam, V. W.-W.; Kok-Yan, P.; Cheung, K.-K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 267.
- 14 Li, H.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A., *Organometallics*, **2000**, 19, 1823.
- 15 Capdevila, M.; Carrasco, Y.; Clegg, W.; González-Duarte, P.; Lledós, A.; Sola, J.; Ujaque, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 597.
- 16 Mas-Ballesté, R.; Capdevila, M.; Champkin, P. A.; Clegg, W.; Coxall, R. A.; Lledós, A.; Mégret, C.; González-Duarte, P., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3218.
- 17 Briant, C. E.; Gardner, C. J.; Hor, T. S. A.; Howells, N.D.; Mingos, D.M.P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2645.
- 18 Aullón, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Alvarez, S.; Alemany, P., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 804.
- 19 Bencini, A.; di Varia, M.; Morassi, R.; Stoppioni, P.; Mele, F., *Polyhedron*, **1996**, 15, 2079.
- 20 Adams, R. D.; Wolfe, T. A.; Eichhorn, B. W.; Haushalter, R. C., *Polyhedron*, **1989**, 8, 701.
- 21 Ma, A. L.; Thoden, J. B.; Dahl, L. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1516.
- 22 Wolkers, H.; Dehnik, K.; Fenske, D.; Kassinov, A.; Hafner, S. S., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1991**, 47, 1627.
- 23 Hofman, K. A.; Hochlen, F., *Chem. Ber.*, **1903**, 36, 3090.
- 24 Chatt, J.; Hart, J. A., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2807.
- 25 Baird, M. C.; Wilkinson, G., *Chem. Commun.*, **1966**, 514.
- 26 Chatt, J.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1243.
- 27 Ugo, R.; La Monica, G.; Cenini, S.; Segre, A.; Conti, F., *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 522.
- 28 Fong, S.-W. A.; Hor, T. S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 639.
- 29 Briant, C. E.; Hor, T. S. A.; Howells, N. D.; Mingos D. M. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1118.
- 30 Gilmor, D. I.; Luke, M. A.; Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 335.
- 31 Aw, B. H.; Looh, K. K.; Chan, H. S. O.; Tan, K.L.; Hor, T. S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3177.
- 32 Liu, H.; Tan, A. L.; Mok, K. F.; Hor, T. S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4023.
- 33 Briant, C. E.; Hor, T. S. A.; Howells N. D.; Mingos D. M. P., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 256, C15.
- 34 Bos, W.; Bour, J. J.; Schlebos, P. P. J.; Hageman, P.; Bosman, W. P.; Smits, J. M. M.; van Wietmarschen, J. A. C.; Beurskens, P. T., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 119, 141.
- 35 Gukathasan, R. R.; Morris, R. H.; Walker, A., *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 2490.
- 36 (a) Zhou, M.; Xu, Y.; Koh, L.-L.; Mok, K. F.; Leung, P.-H.; Hor, T. S. A., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1875. (b) Zhou, M.; Xu, Y.; Tan, A.-M.; Leung, P.-H.; Mok, K. F.; Koh, L.-L.; Hor, T. S. A., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6425.
- 37 Zhou, M.; Xu, Y.; Lam, C.-F.; Koh, L.-L.; Mok, K. F.; Leung, P.-H.; Hor, T. S. A., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4660.
- 38 Zhou, M.; Xu, Y.; Lam, C.-F.; Koh, L.-L.; Mok, K. F.; Leung, P.-H.; Hor, T. S. A., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1572.
- 39 Zhou, M.; Tan, A. L.; Xu, Y.; Lam, C.-F.; Leung, P.-H.; Mok, K. F.; Koh, L.-L.; Hor, T. S. A., *Polyhedron*, **1997**, 16, 2381.
- 40 Yam V. W.-W.; Yeung P. K.-Y.; Cheung K.-K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 739.
- 41 (a) Fong, S.-W. A.; Yap, W. T.; Vittal, J. J.; Hor, T. S. A.; Henderson, W.; Oliver, A. G.; Rickard, C. E. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1986. (b) Fong, S.-W. A.; Vittal, J. J.; Henderson, W.; Hor, T.

- S. A.; Oliver, A. G.; Rickard, C. E. F., *Chem. Commun.*, **2001**, 421.
- 42** (a) Tao, C. H.; Wong K. M. C.; Zhu N. Y.; Yam, V. W.-W. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 150. (b) Hui, C. K.; Chu, B. W.-K.; Zhu N.; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6178. (c) Sterenberg, B. T.; Ramachandran, R.; Puddephatt, R. J.; *Journal of Cluster Science*, **2001**, 12, 49. (d) Schuh, W.; Wachtler, G.; Laschboer, G.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Peringer, P., *Chem. Commun.*, **2000**, 1181.
- 43** Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 46.
- 44** (a) Hahn, C.; Morvillo, P.; Herdtweck, E.; Vitagliano, A., *Organometallics*, **2002**, 21, 1807. (b) Vicente, J.; Chicote, M.-T.; MacBeath, C.; Fernández-Baeza, J.; Bautista, A., *Organometallics*, **1999**, 18, 2677. (c) Hoel, G. R.; Stockland, R. A.; Anderson, G. K.; Ladipo, F. T.; Braddock-Wilking, J.; Rath, N. P.; Mareque-Rivas, J. C., *Organometallics*, **1998**, 17, 1155. (d) Hamed, O.; Henry, P. M., *Organometallics*, **1997**, 16, 4903.
- 45** (a) Macchioni, A.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Travaglia, M.; Zuccaccia, C.; Milani, B.; Corso, G.; Zangrado, E.; Mestroni, G.; Carfagna, C.; Formica, M., *Organometallics*, **1999**, 18, 2677. (b) Giordano, F.; Vitagliano, A., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 633.
- 46** (a) Peters, J. C.; Harkins, S. B.; Brown, S. D.; Day, M. W., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5083. (b) Dahan, F.; Agami, C.; Levisalles, J.; Rose-Munch, F. *Chem. Commun.*, **1974**, 505.
- 47** Mann, B. E.; Shaw, B. L.; Shaw, G., *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 3536.
- 48** (a) Bandoli, G.; Dolmella, A.; Fanizzi, F. P.; Di Masi, N. G.; Maresca, L.; Natile, G., *Organometallics*, **2002**, 21, 4595. (b) Bandoli, G.; Dolmella, A.; Di Masi, N. G.; Fanizzi, F. P.; Maresca, L.; Natile, G., *Organometallics*, **2001**, 20, 805.
- 49** (a) Albietz, P. J.; Yang, K.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R., *Organometallics*, **2000**, 19, 3543. (b) Fusto, M.; Giordano, F.; Orabona, I.; Ruffo, F.; Panunzi, A., *Organometallics*, **1997**, 16, 5981.
- 50** Haub, E. K.; Lizano, A. C.; Noble, M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2218.
- 51** Mas, M.; Sola, J.; Solans, X.; Aguiló, M., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 133, 217.
- 52** Shen, J.; Stevens, D.; Nola, S. P., *Organometallics*, **1998**, 17, 3875.
- 53** Murray, S. G.; Leaveson, W.; Tuttlebee, H. E., *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 51, 185.
- 54** Shiu, K.-B.; Lin, S.-T.; Chou, C.-C.; Peng, S.-M.; Cheng, M.-C.; Wang, S.-L.; Liao, F.-L., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 469, 169.
- 55** Yeo, J. S. L.; Vittal, J. J.; Hor, T. S. A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 277.
- 56** Zhou, M.; Lam, C. F.; Mok, K. F.; Leung, P.-H.; Hor, T. S. A., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 476, C32.
- 57** Shaver, A.; Lai, R. D.; Bird, P. H.; Wickramasinghe, W., *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 2555.
- 58** Yam, V. W.-W.; Kok-Yan, P.; Cheung, K.-K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 267.
- 59** Zhou, M.; Leung, P.-H.; Mok, K. F.; Hor, T. S. A. *Polyhedron*, **1996**, 15, 1737.
- 60** (a) Cockroft, J. K.; Fitch, A. N., *Z. Krist.*, **1990**, 193, 1; (b) Görbitz, C. H.; Dalhus, B., *Acta Cryst., Sect. C*, **1996**, 52, 1756; (c) Mallinson, P. R.; MacNicol, D. D.; McCormack, K. L.; Yufit, D. S.; Gall, J. H.; Henderson, R., *Acta Cryst., C*, **1997**, 53, 90; (d) Steiner, T., *Acta Cryst., C*, **2000**, 56, 876.
- 61** (a) Sellmann, D.; Lechner, P.; Knoch, F.; Moll, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 922; (b) Pleus, R. J.; Waden, H.; Saak, W.; Haase, D.; Pohl, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2601.
- 62** Angelici, R. J., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21 387.
- 63** Shaver, A.; El-Khateeb, M.; Lebus, A.-M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2362.
- 64** Oster, S. S.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 39, 906.
- 65** (a) García, J. J.; Arévalo, A.; Montiel, V.; Río, F. D.; Quiroz, B.; Adams, H.; Matilis, P. M., *Organometallics*, **1997**, 16, 3216. (b) Capdevila, M.; Clegg, W.; González-Duarte, P.; Mira, I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 173. (c) Capdevila, M.; Clegg, W.; González-Duarte, P.; Harris, B.; Mira, I.; Sola, J.; Taylor, I. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2817. (d) Capdevila, M.; González-Duarte, P.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Martínez-Ripoll, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 143.
- 66** P. Pascal "Nouveaux Traités de Chimie Mineral", Volum XIII, pag 969, 1961.
- 67** Di Vaira, M.; Peruzzini, M.; Stoppioni, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 375.
- 68** Mealli, C.; Midollini, S., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2786.
- 69** Xu, X.; Fong, S.-W. A.; Li, Z.; Loh, Z.-H.; Vittal, J. J.; Henderson, W.; Khoo, S.-B.; Hor, T. S. A., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6838.
- 70** Que, L.; Tollman, W. B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1114.
- 71** Li, J.; Nelson, M. R.; Peng, C. Y.; Bashford, D.; Noodleman, L., *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6311.
- 72** Capdevila, M.; Carrasco, Y.; Clegg, W.; Coxall, R. A.; González-Duarte, P.; Lledós, A.; Ramírez, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3103.
- 73** Bushnell, G. W.; Dixon, K. R.; Ono, R.; Pidcock, A. *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 696.
- 74** (a) Canovese, L.; Visentin, F.; Uguagliati, P.; Crociani, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1921. (b) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414. (c) van Asselt, R.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek A. L., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1521.
- 75** Chong, S. H.; Tjindrawan, a.; Hor, T. S. A., *J. Mol. Cat. A*, **2003**, 204-205, 267.

---

**76** Li, Z.; Loh, Z.-H.; Mok, K. F.; Hor, T. S. A. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5299.

**77** Capdevila, M.; Clegg, W.; González-Duarte, P.; Harris, B.; Mira, I.; Sola, J.; Taylor, I. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2817.

**78** (a) Palacios, A. A.; Alemany, P.; Alvarez, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2235. (b) Palacios, A. A.; Aullón, G.; Alemany, P.; Alvarez, S., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3166. (c) Alvarez, S.; Palacios, A. A.; Aullón, G., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 431. (d) Liu, X.-Y.; Palacios, A. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1202.

**79** Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 706.